UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale SIReNa
Laboratoires GeoRessources et LIEC

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : GEOSCIENCES

Par : **Laurie TCHANG-TCHONG**

Sous la direction de M. Raymond MICHELS et M. Pierre FAURE-CATTELOIN

Les hydrocarbures comme marqueurs de thermicité et de transfert de fluides en contexte d'anomalie géothermique : le cas du sous-bassin de Pechelbronn (Fossé Rhénan).

Date de soutenance : 27 octobre 2023

Membres du jury :

Directeurs de thèse :	M. Raymond MICHELS	Chargé de recherche, CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine
	M. Pierre FAURE-CATTELOIN	Directeur de recherche, CNRS, LIEC, Université de Lorraine
Président de jury :	M. Jacques PIRONON	Directeur de recherche, CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine
Rapporteurs :	Mme Béatrice LEDÉSERT	Professeure, Université Cergy Pontoise
	M. Ralf LITTKE	Professor, RWTH Aachen University
Examinateurs :	Mme Silvia OMODEO-SALÉ	Associate Professor, Université de Genève
	M. Thomas BLAISE	Maître de conférences, Université Paris-Saclay
Membre invité : (co-encadrant)	M. Laurent BECCALETTO	Docteur, BRGM, Orléans

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le programme « Lorraine Université d'Excellence » (ANR-15-IDEX-04-LUE), pour avoir financé mon projet de thèse dans le cadre du projet Impact DEEPSURF. Je remercie ensuite mes directeurs de thèse, Raymond Michels et Pierre Faure-Catteloin, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse et pour m'avoir fait confiance initialement en tant que non-géochimiste organicienne. Merci également pour votre gestion des complications liées au COVID-19. Raymond, pour reprendre avec humour votre célèbre analogie entre la thèse et le cirque chinois : merci pour les baguettes, merci pour les assiettes. Je remercie également Laurent Beccaletto, qui a rejoint l'encadrement de la thèse plus tardivement. Merci d'avoir accepté de collaborer avec moi, merci pour tous tes conseils, scientifiques comme humains, et enfin merci pour ta disponibilité.

Je tiens à remercier ici en premier lieu les membres de mon comité de suivi de thèse, M. Dominique Guyonnet et Mme Laurie Reisberg. Je remercie ensuite tout particulièrement les rapporteurs·trices de mon manuscrit de thèse, M. Ralf Littke et Mme Béatrice Ledésert. Merci d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche et merci pour vos retours très enrichissants. Merci également aux examinateurs·trices de ma soutenance de thèse, M. Jacques Pironon, M. Thomas Blaise et Mme Silvia Omodeo-Salé. Merci à vous tous d'avoir assisté à ma soutenance de thèse en présentiel, merci pour l'attention portée à mon travail et merci pour vos remarques constructives, à l'écrit comme à l'oral.

Merci ensuite à M. Rodier et Mme Denise Weinling et plus largement, au Musée du Pétrole, pour m'avoir fait découvrir Merkwiller-Pechelbronn et ses curiosités. Merci également de nous avoir accordé certains précieux échantillons de pétrole. Merci à l'ONF, en particulier à M. Vincent Lefort, pour nous avoir autorisé l'accès à la forêt de Gunstett. Merci à Albert Genter d'ES-Géothermie pour l'accueil sur le site de Soultz-sous-Forêts et pour l'accès aux échantillons du puits géothermique GRT-1. Merci pour votre temps et merci d'avoir échangé avec moi sur la géothermie en Alsace. Merci ensuite à Olivier Serrano du BRGM pour l'accès à la carothèque, l'installation et la préparation des carottes et des déblais de forage. Merci pour votre accueil et pour votre temps. Concernant les campagnes d'échantillonnage des pétroles de Pechelbronn, je tiens à remercier le service DPSM UTAM Est du BRGM, en particulier M. Nicolas Koeberle, Mme Sonia Heitz et également M. Laurent Deroualle. Je tiens à remercier spécialement Mme Cécile Colombo, Mme Lucie Garnier et M. Jean Michel Kotowski pour nous avoir fait confiance sur le terrain et pour l'organisation des missions. Merci ensuite à M. Claude Le Milbeau du laboratoire ISTO et M. Mohammed Boussafir de l'université de Tours pour les pyrolyses Rock-Eval. Merci à M. David Billet et M. Hervé Marmier du laboratoire LIEC pour les analyses de COD et des acides organiques des eaux de Pechelbronn et également à M. Jérôme Marin de la plateforme STEVAL de GeoRessources pour leurs analyses élémentaires. Merci ensuite à l'ENSG pour m'avoir permis d'utiliser le logiciel PetroMod et M. Arnaud Krugell pour m'avoir souvent dépannée sur les problèmes techniques rencontrés.

Je tiens à remercier ensuite la plateforme de géochimie organique de GeoRessources, en particulier sa responsable Catherine Lorgeoux. Merci Catherine de m'avoir formée aux différentes techniques d'analyses en géochimie organique, mais également à la vie de laboratoire. Merci de ne pas avoir perdu patience avec moi, de m'avoir fait confiance et merci surtout pour ton temps. J'ai un profond respect pour ce que tu as fait pour moi. Merci ensuite à Aurélien Randi pour la partie expérimentale concernant les pyrolyses. Merci pour ta bonne humeur et merci d'avoir pris soin de moi (mais pas de mon indice glycémique). Aurélien, je me dois de citer ironiquement ici

« Je ne m'attendais à rien et je suis quand même déçu(e) ». Enfin, merci aux autres utilisateurs de la plateforme, notamment à Coralie Biache, à Laurence Mansuy-Huault, merci à Gilles, Rémi, Tristan, Coralie, Caroline, Amélie, Merzouk, Imane et Rafaël. Concernant le projet DEEPSURF, je tiens à remercier Jacques Pironon, Tom Caquineau, Barbara Brenachot et Jeremie Bel. Merci également à Clémentine C. et Clémentine O., qui m'ont marquée par leur enthousiasme. Ensuite, merci à Alexy Bahnan pour avoir débuté les analyses des inclusions fluides de Pechelbronn dans le cadre de DEEPSURF et merci également à Mohamed Diakité, qui a réalisé son stage M2 grâce au financement du projet. Merci ensuite au pôle scientifique OTELo, en particulier à M. Raphaël Pik et Mme Céline Clanché, pour nous avoir aidé et fait confiance, Maxime Piralla, Nicolas Lachaux, Serge Ilunga Ngoy et moi-même, lors de l'organisation des Olympiades OTELo 2022. Merci ensuite à mes différents partenaires de pétanque, en particulier aux participants à la grande finale. Sans rancune pour les perdants.

Merci à l'équipe Ressources Carbonées, spécialement à celles et ceux qui ont toléré ma présence dans les locaux de l'ENSG. Je remercie ensuite spécifiquement les « anciens jeunes chercheurs » de l'équipe, en particulier Lionel B., Jade D., Sylvain L., Audrey T., Oscar M., Dimitrios R., et évidemment bien sûr Madame Docteure Bossennec. Je tiens d'une part à te remercier pour les fructueuses discussions scientifiques, pour avoir partagé quelques-uns de tes échantillons de thèse, mais également pour tous les moments qu'on a pu partager. Tout l'art de discuter du Fossé Rhénan en se mettant du vernis à ongle, une bière à la main. Merci ensuite à ceux « de la même promo », qui ont vécu au même rythme des tempêtes que moi, je cite donc le fameux bureau de la loose : Martinus, Metz' et Salimasss. Merci pour tout, depuis nos introspections respectives durant les pauses-café/clope, jusqu'au fait d'avoir fait de nous des tontons et tatas ! Je pense ensuite à tous les copains GeoRessourciens qui ont croisé mon chemin au bureau ou au bar. Merci donc à M. Baville, Lucas M., Pierrick, Gouache, Melchior, Nicolas, Yves, Pabla, Yann, Elza, Sylvain F., Khouloud, Nadjib, Célestine, Chloé, Bastien, Malika, Caroline, Mehdi, Pierre, Lorris, Alexiane, Romain, Vincent et Paul². Merci en particulier à toi Paul pour m'avoir immergée dans le monde surprenant des anciens de Geol, en particulier à l'occasion de ton camping annuel. On retiendra tous la pâte à pizza maïs/aluminium de la saison 2023. Merci ensuite à Esther qui, elle, a souvent dû se fondre dans le triste monde des doctorants. Merci pour l'escalade, les apéros, les barbeucs et merci plus largement à l'équipe du fameux patathon ! S'ensuit donc un merci spécial destiné aux acolytes du PMU « La Fontaine ». Ricardo AKA CDR (Côtes Du Rhône), veille sur nous. Merci donc à Christophe, l'étoile émergente du (lithiferous) rock français, Gaétan, chasseur/pêcheur invétéré, et Thomas, le Loulou adoré. Parenthèse à part, merci à toi et à la grosse Cocosticoco de m'avoir rendu la vie plus douce en fin de thèse.

J'exprime également ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui m'ont accompagnée lors de mon périple géologique. Je remercie donc les anciens collègues de Dijon, de Toulouse, de Montpellier et de Pau, qui ont enrichi mon aventure en toutes formes. Merci ensuite à mes copines de Bourgogne (et les +1, comme on dit) qui n'ont pas faibli durant toutes ces années, toujours le coude levé, je cite donc : Paupau, Laurette, Lulu, Mélichatte, Chlochlo, Soso, Bichon et Mamelle. Merci également aux autres Mâconnais de longue date, en particulier à Vicky Boots et à Tintinus. Pour finir, je tiens à remercier au même titre ma famille d'ici et d'ailleurs. A distância não enfraquece o eco da gratidão que ressoa no meu coração. Merci essentiellement à mes parents d'avoir approuvé mes choix.

Résumé étendu

Le réchauffement climatique est devenu une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. Pour répondre à cette problématique, il est essentiel d'utiliser une approche intégrée dans l'exploration, l'exploitation et l'utilisation des réservoirs géologiques comme sources d'énergies et comme stockages souterrains. Le Fossé Rhénan est un rift intracontinental d'âge Cénozoïque qui est une des cibles privilégiées en Europe pour les projets d'énergie géothermique et la co-exploitation des saumures géothermiques contenant du lithium, en raison de ses gradients géothermiques élevés et de ses réservoirs présentant des propriétés hydrauliques favorables. Toutefois, la complexité géologique du bassin pose des défis importants pour la caractérisation précise des réservoirs géologiques, la quantification et la dynamique des fluides d'intérêt. Les propriétés des réservoirs sont contrôlées majoritairement par l'histoire d'enfouissement et de thermicité du bassin, dont dépend également l'évolution de la matière organique. De fait, l'approche utilisée dans cette étude est basée sur l'analyse fine de la matière organique dans le sous-bassin de Pechelbronn (partie centrale ouest du Fossé Rhénan), qui abrite à la fois des champs pétroliers et des champs géothermiques.

La matière organique contient des informations spécifiques sur l'origine et l'évolution géologique des sédiments et des fluides. Lorsqu'elle est intégrée dans la reconstruction de l'évolution géologique des bassins, elle fournit une évaluation cohérente et complémentaire de l'évolution thermique, de la génération de fluides, de leur migration, de leur piégeage et et de leur altération. L'utilisation de la géochimie organique permet donc de documenter l'histoire géologique du sous-bassin de Pechelbronn, de ses champs pétroliers et géothermiques. Une spécificité du sous-bassin de Pechelbronn d'âge Cénozoïque (et du Fossé Rhénan) est son héritage sédimentaire mésozoïque, qui contient d'importantes roches-mères pétrolières liasiques.

La reconstruction thermique du bassin repose donc sur la qualité de la reconstruction de l'histoire thermique pré-Cénozoïque (intégrée à celle de la partie la plus à l'est du Bassin de Paris). Les problèmes majeurs concernent donc 1) l'interprétation du hiatus sédimentaire de plus de 120 My du Jurassique supérieur au Paléocène, 2) les histoires d'enfouissement syn- et post-rift et 3) les forts gradients géothermiques actuels et les cellules hydrothermales convectives associées. Les analyses moléculaires indiquent que les roches-mères mésozoïques prélevées dans le Champ de fractures de Saverne (analogue pré-rift du Fossé Rhénan) ont une maturité thermique pré-fenêtre à huile. Cela signifie que les roches-mères n'ont pas généré d'hydrocarbures avant la mise en place du Fossé Rhénan. La calibration du modèle thermique de ce secteur pour la période pré-rift permet d'estimer que pendant le hiatus Jurassique supérieur/Crétacé, l'enfouissement additionnel maximal n'a pas dépassé environ 300 m. Les sédiments additionnels ne peuvent être attribués spécifiquement au Jurassique supérieur ou au Crétacé. Toutefois, les résultats des simulations indiquent que si des sédiments crétacés ont été déposés, ils ont dû être préservés jusqu'au Paléocène, et leur épaisseur cumulée maximale a dû être de 100 m, tout au plus. Lors de la période early-rift, les sédiments mésozoïques ont pu être à nouveau enfouis par environ 250 m de sédiments cénozoïques, avec un effet négligeable de la signature thermique pré-rift.

Toutes les huiles de Pechelbronn ont atteint le même degré de maturité thermique, suggérant le fonctionnement homogène d'une seule « cuisine pétrolière », dont le début de la génération d'huile se trouve en moyenne autour de 29-28 Ma (à la suite de l'individualisation du sous-bassin). Les huiles générées se sont accumulées dans les roches-mères, n'ont pas été expulsées et n'ont pas migré avant la mise en place des failles post-rift au cours du Miocène (à environ 15 Ma). Leur accumulation dans les roches-mères et l'accumulation potentielle de fluides

hydrothermaux profonds au niveau du socle sont responsables de la surpression enregistrée dans le système au cours de l'Oligocène (autour de 28 Ma), avant l'activation des failles au post-rift. Aussi, l'absence de gaz et de gazolines dans les huiles de Pechelbronn, ainsi que la considération du scénario géologique, suggèrent une séparation et une dispersion des phases gazeuses pendant la phase d'expulsion/migration par dépressurisation des roches-mères (restées confinées jusqu'après le maximum thermique), lors de l'activation des failles post-rift (à environ 15 Ma). En considérant les capacités d'expulsion des Schistes Cartons du Toarcien et des Marnes et Calcaires à Gryphées (basées sur la littérature) et un degré de maturité thermique équivalent au pic de génération d'huile, il est estimé qu'un peu plus de 100 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^{+} ont été générés par ces roches-mères dans le sous-bassin de Pechelbronn, et environ 49 millions de tonnes de gaz et d'hydrocarbures légers ont été perdus (dont une partie n'a pas été expulsée des roches-mères). Par ailleurs, la mise en place des failles post-rift permet la formation de la plupart des chemins de migration et des pièges pétroliers (connexion des roches réservoirs/roches couvertures avec les roches-mères) et des circulations de fluides hydrothermaux. L'expulsion/migration est donc synchrone du piégeage et est associée au développement des cellules hydrothermales convectives.

Les modélisations thermiques 2D indiquent que ces cellules, qui sont responsables actuellement du flux de chaleur élevé à Soultz-sous-Forêts, devaient être plus intenses et se trouvaient probablement plus à l'est (au niveau de Rittershoffen) il y a 15 Ma. De plus, ces mouvements de fluides sont probablement responsables du chargement des réservoirs profonds en huile (par exemple du Buntsandstein). Ces transferts *per descensum* sont marqués par le dépôt d'huile résiduelle dans les systèmes majeurs de faille, qui est altérée thermiquement par le passage permanent des fluides hydrothermaux, comme en témoigne la présence de pyrobitume dans le Muschelkalk fracturé au niveau du horst de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1). A l'actuel, les transferts *per ascensum* reflètent des processus de dysmigration qui se manifestent par la présence d'huile en surface dans le sous-bassin de Pechelbronn (résurgences naturelles ou anthropiques). Les différences de composition moléculaire de ces huiles sont liées à des degrés différents de biodégradation, probablement en lien avec leur temps de résidence en surface.

Les résultats de cette étude apportent donc de nouvelles contraintes géologiques et de géochimie organique dans la compréhension globale de l'évolution du bassin et des fluides. L'intégration des résultats dans des modélisations thermiques de bassin, supportée par le contexte géologique et l'état des connaissances sur les systèmes pétroliers du Fossé Rhénan, permet une meilleure compréhension de l'histoire thermique et d'enfouissement de la partie centrale ouest du Fossé Rhénan. Les précisions apportées sur la temporalité du système pétrolier du sous-bassin de Pechelbronn permettent de proposer un scénario conceptuel basé sur des blocs 3D intégrant les circulations de fluides hydrothermaux et hydrocarbonés. Ce scénario devra contribuer au contexte géologique soutenant les études à venir sur l'évolution des fluides et des réservoirs dans le Fossé Rhénan.

Mots-clés : Hydrocarbures ; Schistes Cartons ; Hettangien/Sinémurien ; Modélisation thermique de bassin ; Scénario de circulation de fluides ; Fossé Rhénan.

Extended abstract

Climate change has become a major global concern. To address this issue, it is essential to adopt an integrated approach to the exploration, exploitation and usage of geological reservoirs as energy sources and underground storage. The Upper Rhine Graben (URG) is an intracontinental rift of Cenozoic age, which is a prime target in Europe for geothermal energy projects and the co-exploitation of lithium bearing geothermal brines, due to its high geothermal gradients and reservoirs with favorable hydraulic properties. However, the geological complexity of the basin presents significant challenges in accurately characterizing geological reservoirs, quantifying and understanding the dynamics of the fluids of interest. The properties of these reservoirs are predominantly controlled by the burial and thermal history of the basin, which also influences the evolution of organic matter. Consequently, the approach used in this study is based on the detailed analysis of organic matter in the Pechelbronn sub-basin (central-western part of the URG), which hosts both oil and geothermal fields.

Organic matter contains specific information on the origin and geological evolution of sediments and fluids. When integrated into the reconstruction of the geological evolution of basins it provides a consistent and complementary evaluation to thermal evolution, fluid generation, migration, trapping and alteration. The use of organic geochemistry thus helps to document the geological history of the Pechelbronn sub-basin, its oil and geothermal fields. A specificity of the Cenozoic aged Pechelbronn sub-basin (and URG) is its Mesozoic sedimentary inheritance, containing major Liassic petroleum source rocks.

The thermal reconstruction of the basin thus relies on the quality of reconstruction of the pre-Cenozoic thermal history (integrated into that of the most eastern part of the Paris Basin). Major problematics concern 1) the interpretation of the sedimentary hiatus of more than 120 My from the Late Jurassic to the Paleocene, 2) the syn- and post-rift burial histories and 3) the current high geothermal gradients and associated hydrothermal convective cells. Molecular analyses indicate that the Mesozoic source rocks sampled in the Saverne Fracture Field (URG pre-rift analogue) have a pre-oil window thermal maturity. This indicates that hydrocarbons were not generated before the development of the URG. Calibration of the thermal model for this area during the pre-rift period suggests that maximum additional burial during the Late Jurassic/Cretaceous hiatus did not exceed approximately 300 meters. The additional sediments cannot be specifically attributed to the Late Jurassic or Cretaceous. However, simulation results indicate that if Cretaceous sediments were deposited, they had to be preserved until the Paleocene, and their maximum cumulative thickness must have been at most 100 m. During the very first onset of the URG, Mesozoic sediments could have been buried again by about 250 m of Cenozoic sediments, with negligible effect of the pre-rift thermal signature.

All oils in Pechelbronn reached the same thermal maturity, suggesting the homogeneous activity of a single oil kitchen, starting oil generation on average around 29-28 Ma (following sub-basin isolation). The generated oils accumulated in the source rocks, were not expelled and did not migrate before the post-rift faulting activity during Miocene (around 15 Ma). Their accumulation in the source rocks, along with the potential accumulation of deep hydrothermal fluids in the basement, contributed to the overpressure recorded in the system during Oligocene (around 28 Ma), before the activity of post-rift faults. Furthermore, the absence of gas and gasolines in the Pechelbronn oils, along with the geological scenario considered, suggests a phase separation and dispersion during the expulsion/migration phase due to depressurization of the source rocks (remained confined until after the thermal peak), during post-rift faults activation (around 15 Ma).

Considering the expulsion capacities of the Toarcian Posidonia Shale and Hettangian/Sinemurian Formation (based on literature) and a thermal maturity equivalent to the peak oil generation, it is estimated that slightly more than 100 million tons of C_{15}^{+} hydrocarbons were generated by these source rocks in the Pechelbronn sub-basin, with approximately 49 million tons of gas and light hydrocarbons lost (some of which were not expelled from the source rocks). Moreover, the formation of post-rift faults allowed the formation of most of the faulted migration pathways and petroleum traps (connecting reservoirs/seal to source rocks), and the circulation of hydrothermal fluids. The expulsion/migration of hydrocarbons is therefore synchronous with trapping and is associated with the development of hydrothermal convective cells.

2D thermal modelling suggests that these cells, which currently control the high heat flow at Soultz-sous-Forêts, were more intense and probably located further east (at Rittershoffen) around 15 Ma ago. Additionally, these fluid movements likely led to the charging of deep reservoirs with oil (e.g., Buntsandstein). These *per descensum* transfers are marked by the deposition of residual oil in major fault systems, which is thermally altered by the permanent path of hydrothermal fluids, as evidenced by the presence of pyrobitumen in the fractured Muschelkalk at the Soultz-sous-Forêts horst (well GPK-1). At present, *per ascensum* transfers reflect dysmigration processes manifested by the presence of oil seeps in the Pechelbronn sub-basin (natural or anthropogenic resurgences). The differences in molecular composition of these oils are linked to varying degrees of biodegradation, probably related to their residence time at the surface.

The results of this study therefore bring new geological and organic geochemical constraints to the overall understanding of basin and fluids evolution. The integration of these results into basin thermal modelling, supported by the geological context and the state of knowledge on the petroleum systems of the URG, enables a better understanding of the thermal and burial history of its central western part. The clarification provided on the timing of the petroleum system in the Pechelbronn sub-basin allows to propose a conceptual scenario based on 3D blocks integrating hydrothermal and hydrocarbons fluid circulations. This scenario shall contribute as geological history background supporting further studies on fluid and reservoir evolution in the URG.

Keywords: Hydrocarbons; Posidonia Shale; Hettangian/Sinemurian; Thermal basin modelling; Fluids circulation scenario; Upper Rhine Graben.

Table des matières

CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE 19

1.1 CONTEXTE HISTORIQUE : DU CHAMP PETROLIER AU CHAMP GEOTHERMIQUE 19

1.2 ETAT DES CONNAISSANCES 21

1.2.1 SYNTHESE DES PRINCIPAUX SYSTEMES PETROLIERS DU FOSSE RHENAN 21
1.2.2 MANIFESTATION DES FLUIDES HYDROTHERMAUX DANS LE FOSSE RHENAN 24
1.2.2.1 DISTRIBUTION ACTUELLE DE LA THERMICITE 24
1.2.2.2 CIRCULATION ACTUELLE DES FLUIDES HYDROTHERMAUX DANS LE SEGMENT CENTRAL DU FOSSE RHENAN 26
1.2.2.3 APERÇU DES PRINCIPAUX EVENEMENTS HYDROTHERMAUX ENREGISTRES DANS LE FOSSE RHENAN 27

1.3 CONTEXTE SCIENTIFIQUE, PROBLEMATIQUES ET OBJECTIFS DE LA THESE 29

1.3.1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE 29
1.3.2 PROBLEMATIQUES DE LA THESE 30
1.3.3 OBJECTIFS DE LA THÈSE 31

CHAPITRE 2 CONTEXTE GEOLOGIQUE DU FOSSE RHENAN 35

2.1 CADRE GEOGRAPHIQUE DU FOSSE RHENAN ET GENERALITES 35

2.2 HISTOIRE PRE-RIFT DU FOSSE RHENAN 41

2.2.1 HÉRITAGE PALÉOZOÏQUE 41
2.2.1.1 APERÇU DE L'HISTOIRE PALÉOZOÏQUE 41
2.2.1.2 STRUCTURES HERITEES DU PALEOZOÏQUE 42
2.2.2 HISTOIRE TECTONO-SÉDIMENTAIRE MÉSOZOÏQUE 44
2.2.2.1 TRIAS 45
2.2.2.2 JURASSIQUE 48
2.2.2.3 HIATUS SEDIMENTAIRE JURASSIQUE SUPERIEUR/PALEOCENE 54

2.3 HISTOIRE SYN- ET POST-RIFT DU FOSSE RHENAN 56

2.3.1 PERIODE EARLY-RIFT DU LUTETIEN AU BARTONIEN 57
2.3.2 PERIODE SYN-RIFT DU PRIABONIEN AU RUPELIEN (OLIGOCENE) 60
2.3.3 PERIODE POST-RIFT DU RUPELIEN MOYEN (OLIGOCENE) A L'ACTUEL 62
2.3.3.1 DEVELOPPEMENT DE LA PERIODE POST-RIFT AU RUPELIEN MOYEN 62
2.3.3.2 REPRISE DISCRETE DE LA SUBSIDENCE AU CHATTIEN (TRANSITION AVEC LE MIOCENE) 63
2.3.3.3 DERNIERE PHASE POST-RIFT DU PLIO-QUATERNAIRE A L'ACTUEL 66

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES 72

3.1 PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS 72

3.1.1 Échantillons de roche 72
3.1.1.1 Échantillons de surface 72
3.1.1.2 Échantillons de carottes et de deblais de forages 73
3.1.2 Échantillons d'huile 73
3.1.2.1 Huiles échantillonnées dans les résurgences 73
3.1.2.2 Huiles echantillonnees au niveau des tetes de puits et de piezometres 73

3.2 PLAN DES ANALYSES 75

3.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DES FLACONS 77

3.4 PYROLYSE ROCK-EVAL 77

3.5 DETERMINATION DU POUVOIR REFLECTEUR DE LA VITRINITE (PRV, VRO OU %RO) 78

3.5.1 Principe de la pétrographie organique 79
3.5.2 Principe de la determination du Pouvoir Reflecteur de la Vitrinite 80

3.6 EXTRACTION DE LA MOE DES ECHANTILLONS DE ROCHE 80

3.6.1 Principe de l'extraction de la MOE 80
3.6.2 Protocole d'extraction par ASE 81

3.7 PRECIPITATION DES ASPHALTENES DES HUILES 82

3.7.1 Principe de la precipitation des asphaltenes 82
3.7.2 Protocole de precipitation des asphaltenes 82

3.8 FRACTIONNEMENT SAT/ARO/POL 83

3.8.1 Principe et appareillage du fractionnement SAT/ARO/POL 83
3.8.2 Protocole de fractionnement par le systeme ASPEC 85

3.9 ANALYSE DES FRACTIONS ORGANIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE (GC-MS) ET PAR SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM (GC-MS/MS) 85

3.9.1 GC-MS 85
3.9.1.1 Principe de la GC-MS 85
3.9.1.2 Protocole analytique de l'analyse par GC-MS 86
3.9.2 Principe de la GC-MS/MS 87
3.9.3 Pyrolyse GC-MS (PY-GC-MS-TMAH) 88

3.10 PYROLYSE CONFINEE EN CAPSULES D'OR 88

3.10.1 Principe et objectifs de la pyrolyse confinee 88
3.10.2 Preparation des echantillons pour la pyrolyse confinee 88
3.10.2.1 Confection et chargement des capsules d'or 88
3.10.2.2 Choix des parametres de conditions experimentales 90
3.10.3 Appareillage et protocole post-pyrolyse 91
3.10.3.1 Appareillage de pyrolyse confinée 91
3.10.3.2 Protocole post-pyrolyse 92

3.11 ANALYSE DES GAZ ET DES COMPOSES C_5-C_{15} APRES PYROLYSE CONFINEE 92

3.11.1 PRINCIPE ET APPAREILLAGE DE TD-MDGC 92
3.11.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE ET CALIBRATION DES PICS 93

3.12 PYROLYSE HYDROUS (PYROLYSE SOUS PRESSION D'EAU LIQUIDE) 94

3.12.1 PRINCIPE ET DISPOSITIF DE L'APPAREILLAGE 94
3.12.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE PYROLYSE HYDROUS 95

CHAPITRE 4 GÉOCHIMIE ORGANIQUE 101

4.1 IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DES NIVEAUX ROCHES-MERES 101

4.1.1 RESULTATS DE PYROLYSE ROCK-EVAL DES ECHANTILLONS DE ROCHE DE SURFACE 101
4.1.2 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DE LA ROCHE-MERE CENOZOÏQUE : LES SCHISTES A POISSONS 103
4.1.3 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES ROCHES-MERES MESOZOÏQUES : LES SCHISTES CARTONS DU TOARCIEN ET LES MARNES ET CALCAIRES A GRYPHEES DE L'HETTANGIEN/SINEMURIEN 109
4.1.4 MATURITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS PRELEVES A L'AFFLEUREMENT 111
4.1.4.1 RESULTATS DE PYROLYSE ROCK-EVAL DES ECHANTILLONS MESOZOÏQUES ET CENOZOÏQUES 111
4.1.4.2 MATURITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS CENOZOÏQUES 112
4.1.4.3 MATURITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS MESOZOÏQUES DU CHAMP DE FRACTURES DE SAVERNE 117
4.1.5 VALIDATION DES MARQUEURS DE MATURITE THERMIQUE MESURES DANS LES PUITS DE CALIBRATION AVEC LA LITTERATURE 118

4.2 CARACTÉRISATION DES HUILES DE PECHELBRONN 119

4.2.1 NIVEAU DE PRÉSERVATION 119
4.2.2 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES HUILES DE PECHELBRONN 120
4.2.2.1 UTILISATION DE LA FAMILLE DES *N*-ALCANES POUR CARACTERISER LES HUILES BIEN PRESERVEES 120
4.2.2.2 CHOIX DES INDICATEURS PALEO-ENVIRONNEMENTAUX UTILISANT LES FAMILLES DES HOPANES ET DES STERANES POUR LA CARACTERISATION DES HUILES 122
4.2.3 RESULTATS DES INDICATEURS PALEO-ENVIRONNEMENTAUX DES HUILES DE PECHELBRONN 123
4.2.4 RESULTATS DES RAPPORTS MOLECULAIRES DE MATURITE THERMIQUE DES HUILES DE PECHELBRONN 124

4.3 MATURATIONS ARTIFICIELLES DES ECHANTILLONS IMMATURES DE TOARCIEN ET D'HETTANGIEN/SINEMURIEN 126

4.3.1 RESULTATS DE PYROLYSE ROCK-EVAL APRES MATURATION ARTIFICIELLE DES ROCHES-MERES 126
4.3.2 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE 126
4.3.2.1 RESULTATS DE L'ANALYSE PAR TD-MDGC DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE 126
4.3.2.2 RESULTATS D'ANALYSE EN GC-MS DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE 128
4.3.3 DEGRE DE MATURITE THERMIQUE ATTEINT PAR LES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE A 350°C 132
4.3.4 ESTIMATION DE LA QUANTITE D'HYDROCARBURES GENERES ET PERDUS DANS LE SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 133

4.4 COMPARAISON DES SIGNATURES MOLECULAIRES DU PYROBITUME NATUREL AVEC LE PYROBITUME ARTIFICIEL OBTENUES PAR PY-GC-MS-TMAH 137

4.5 CORRELATIONS HUILES/ROCHES-MERES 142

4.5.1 COMPARAISON DES MATURITES THERMIQUES DES HUILES ET DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE A 350°C 142
4.5.2 COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES HUILES AVES LES ROCHES-MERES 144

4.6 CONCLUSION AUX ANALYSES DE GEOCHIMIE ORGANIQUE 146

CHAPITRE 5 EVOLUTION DE L'HISTOIRE THERMIQUE ET D'ENFOUISSEMENT DE LA PERIODE PRE- A EARLY-RIFT DU FOSSE RHENAN (MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 1D). 151

5.1 INTRODUCTION 154

5.2 GEOLOGICAL BACKGROUND OF THE URG 155

5.2.1 General geological features of the URG 155
5.2.2 The Saverne Fracture Field 155
5.2.3 Pre-rift and early-rift tectono-sedimentary history of the URG and the surrounding areas 157

5.3 SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES 160

5.4 MODELLING PROCEDURES 162

5.4.1 Synthetic lithostratigraphy column based on the GRT-1 geothermal well 162
5.4.2 Boundary conditions 162
5.4.3 Biomarker kinetic parameters 163
5.4.4 Thermal simulations strategies 163

5.5 RESULTS 167

5.5.1 Geochemical characteristics of source rock samples 167
5.5.2 Thermal maturity of rock samples 167
5.5.3 Pre-rift modelling: Results of the strategies No.1 and No.2 172
5.5.4 Early-rift modelling: Results of the strategy No.3 172

5.6 DISCUSSION 176

5.6.1 The Saverne Fracture Field source rocks 176
5.6.2 Thermal maturity recorded for the Saverne Fracture Field rock samples 176
5.6.3 Estimation of the maximum cumulative thickness of Jurassic/Cretaceous eroded sediments 176
5.6.4 Assignment of the estimated maximum cumulative thickness to the Upper Jurassic and/or Cretaceous 177
5.6.5 Consideration of the burial and thermal histories of the early-rift period 178

5.7 CONCLUSION 179

CHAPITRE 6 DISTRIBUTION ET EVOLUTION DE LA THERMICITE DE LA PERIODE SYN- A POST-RIFT DU SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN (MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D) 183

6.1 INTRODUCTION AUX MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 183

6.2 METHODOLOGIE DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 184

6.2.1 Choix et localisations des zones d'etude 184
6.2.2 Construction des modeles conceptuels 186
6.2.3 Decoupage lithostratigraphique et mix lithologiques 188

6.3 CHOIX DES CONDITIONS AUX LIMITES 189

6.3.1 Evolution de la paleo-bathymetrie (m) 189
6.3.2 Evolution de la temperature dans le temps 190
6.3.2.1 Evolution de la temperature a l'interface eau-sediment (°C) 190
6.3.2.2 Evolution du flux de chaleur (mW/m²) 190

6.4 POSTULATS DE DEPART 191

6.4.1 ACTIVITE DES FAILLES 191
6.4.2 CALIBRATION ET MODELISATION DES PALEO-EPAISSEURS PRE-RIFT 194
6.4.3 PALEO-EPAISSEURS POST-RIFT (SEDIMENTS D'AGE CHATTIEN ET AQUITANIEN) 195
6.4.3.1 HETEROGENEITE DES PALEO-EPAISSEURS POST-RIFT 195
6.4.3.2 ESTIMATION ET ATTRIBUTION DES PALEO-EPAISSEURS POST-RIFT 196
6.4.4 FLUX DE CHALEUR ACTUEL 197

6.5 RESULTATS DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 197

6.5.1 PARAMETRE T_{MAX} ROCK-EVAL (°C) POUR LES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 197
6.5.2 MISE A L'ECART DU T_{MAX} POUR LES CALIBRATIONS DES MODELES THERMIQUES 2D 199
6.5.3 CALIBRATION DES MODELES A PARTIR DU PRV (%) MESURE *VS*. SIMULE 202
6.5.3.1 CALIBRATION DU SECTEUR DE SOULTZ-SOUS-FORETS (PUITS GPK-1) 202
6.5.3.2 CALIBRATION DU SECTEUR DE SCHEIBENHARD (PUITS SCB-101, F102 ET SCHEIBENHARDT 2) 203
6.5.3.3 CALIBRATION DU SECTEUR DE RITTERSHOFFEN (PUITS GRT-1) 204
6.5.3.4 CALIBRATION DU SECTEUR DE ROESCHWOOG (PUITS RO1) 206

6.6 GENESE, EXPULSION ET MIGRATION DES HYDROCARBURES 210

6.6.1 GENESE DES HYDROCARBURES 210
6.6.2 EVOLUTION DES CONDITIONS DE PRESSION ET DE TEMPERATURE DES SCHISTES CARTONS 214
6.6.3 MIGRATION DES HYDROCARBURES GENERES PAR LES SCHISTES CARTONS DANS LE SECTEUR DE PECHELBRONN 218

6.7 DISCUSSION DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 220

6.7.1 DISTRIBUTION SPATIALE DE LA TEMPERATURE AU COURS DES TEMPS GEOLOGIQUES 220
6.7.2 GENERATION DES HYDROCARBURES DANS LE SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 221
6.7.3 SCENARIO DE PERTE EN GAZ PAR DEPRESSURISATION DU SYSTEME AU MIOCENE 222

6.8 CONCLUSION DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 224

CHAPITRE 7 CONCLUSION GENERALE, SCENARIO DE CIRCULATION DE FLUIDES ET PERSPECTIVES 229

7.1 CONCLUSION GENERALE 229

7.1.1 CONCLUSION DU CHAPITRE CONCERNANT LA GEOCHIMIE ORGANIQUE 229
7.1.2 CONCLUSION DU CHAPITRE CONCERNANT LES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 1D 230
7.1.3 CONCLUSION DU CHAPITRE CONCERNANT LES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 230
7.1.4 DETERMINATION DES MOMENTS CLES DU SYSTEME PETROLIER DU SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 231

7.2 SCENARIO DE CIRCULATION DES FLUIDES HYDROCARBONES ET HYDROTHERMAUX DANS LE SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 233

7.3 PERSPECTIVES 238

8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 241

ANNEXES 269

Chapitre 1

Introduction générale

Sommaire

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE 19

1.1 CONTEXTE HISTORIQUE : DU CHAMP PETROLIER AU CHAMP GEOTHERMIQUE 19

1.2 ETAT DES CONNAISSANCES 21

1.2.1 SYNTHESE DES PRINCIPAUX SYSTEMES PETROLIERS DU FOSSE RHENAN 21
1.2.2 MANIFESTATION DES FLUIDES HYDROTHERMAUX DANS LE FOSSE RHENAN 24
1.2.2.1 DISTRIBUTION ACTUELLE DE LA THERMICITE 24
1.2.2.2 CIRCULATION ACTUELLE DES FLUIDES HYDROTHERMAUX DANS LE SEGMENT CENTRAL DU FOSSE RHENAN 26
1.2.2.3 APERÇU DES PRINCIPAUX EVENEMENTS HYDROTHERMAUX ENREGISTRES DANS LE FOSSE RHENAN 27

1.3 CONTEXTE SCIENTIFIQUE, PROBLEMATIQUES ET OBJECTIFS DE LA THESE 29

1.3.1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE 29
1.3.2 PROBLEMATIQUES DE LA THESE 30
1.3.3 OBJECTIFS DE LA THÈSE 31

1 Introduction générale

1.1 Contexte historique : du champ pétrolier au champ géothermique

Le Fossé Rhénan Supérieur est l'un des bassins sédimentaires de type rift les mieux explorés au monde, connu depuis le Moyen Âge en raison des résurgences de pétrole qui se manifestent dans le sous-bassin de Pechelbronn. Ce sous-bassin est situé dans le nord de l'Alsace, à l'ouest de la partie centrale du Fossé Rhénan, et correspond à la zone d'étude de cette recherche. Ce secteur comprend de nombreux champs pétroliers (**Figure 1.1.1**), aujourd'hui inactifs, et des champs géothermiques. D'après Wannesson (1998), ce sont des venues d'huile asphaltique dans une source qui sont à l'origine du lieu-dit « Baechel-Brunn » (Beltran, 2015), c'est-à-dire « source de poix ».

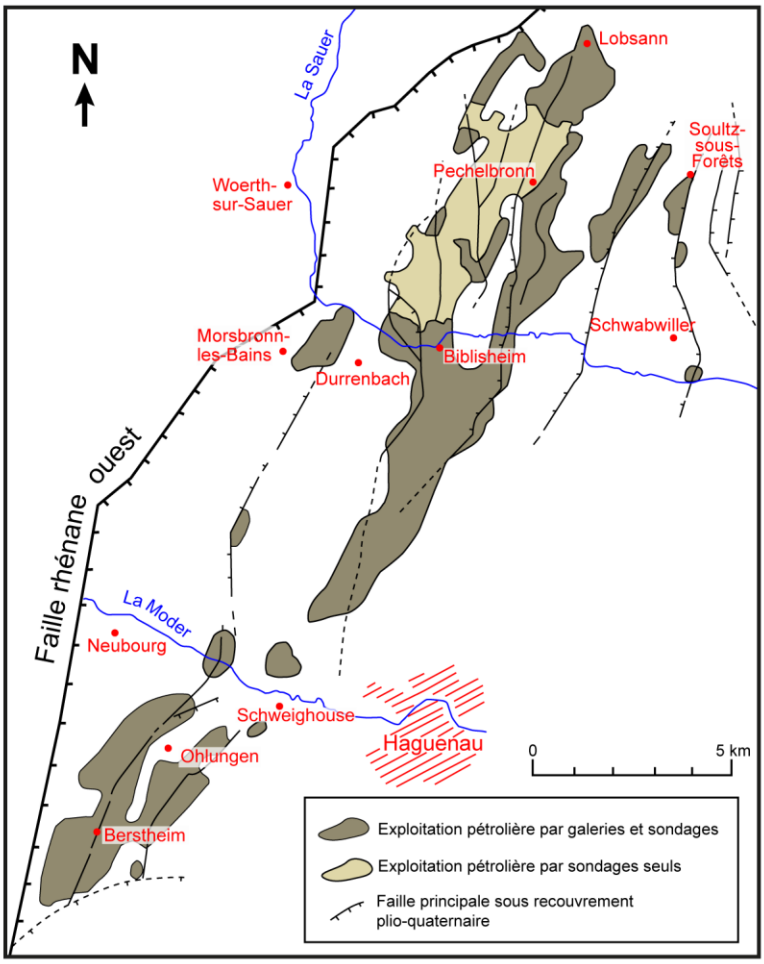


Figure 1.1.1: Carte des champs de la « zone de Pechelbronn », c'est-à-dire de la partie ouest du sous-bassin de Pechelbronn, modifiée d'après Sittler (1985).

Dès le 15ème siècle, des apothicaires et des médecins ont mentionné l'utilisation de ce pétrole dans leurs ouvrages (Schwarz, 2021). Suite à ces travaux, M. De La Sablonnière a obtenu l'autorisation du roi pour exploiter le gisement de Pechelbronn et il crée ainsi en 1741, la première société anonyme pétrolière. Le champ pétrolier de Pechelbronn marque donc le début de l'évolution des technologies d'extraction du pétrole. L'historique du champ pétrolier de Pechelbronn est proposé par De Chambrier (1919) et les premières synthèses géologiques du bassin pétrolifère sont présentées notamment par Gignoux and Hoffmann (1920) et Schnaebele (1948).

A Pechelbronn, l'extraction de pétrole s'est faite avant tout par des galeries (**Figure 1.1.1** ; Daubrée, 1852) creusées dans les gisements de sables bitumineux (Wannesson, 1998). Grâce aux avancées technologiques, les galeries ont été creusées à de plus grandes profondeurs et progressivement, les méthodes d'extraction ont évolué (Musée du Pétrole, 2008). C'est également dans cet ancien champ pétrolier que les frères Schlumberger ont expérimenté une nouvelle méthode géophysique (Beltran, 2015). Cet essai traduit le début de l'utilisation des diagraphies de puits dans l'exploration pétrolière. Mise à part Pechelbronn (**Figure 1.1.1**), les champs pétroliers de Scheibenhard, Eschau, Soufflenheim/Donau et Staffelden ont livré une production cumulée supérieure à 50 kt (Wannesson, 1998). Le bilan de l'exploration et de l'exploitation du pétrole en Alsace est proposé par Rinck (1987). De 1734 jusqu'à 1963, environ 3,3 millions de tonnes de pétrole brut ont été produits en Alsace au moyen de plus de 5500 puits, dont environ 97% du pétrole provenait des Couches de Pechelbronn (Ploethner, 1988).

A partir de la fin du 20ème siècle et jusqu'à aujourd'hui, le secteur a surtout été étudié pour ses ressources hydrothermales. En 1984, le programme « Géothermie Profonde Généralisée » est créé afin d'améliorer les outils existants pour l'exploration géothermique. Le site de Soultz-sous-Forêts (projet Haguenau-Soultz) a été identifié par l'AFME (Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie, fusionnée depuis 1991 dans l'ADEME) en vue d'accroître les connaissances sur la géothermie haute énergie hors système volcanique (concept de *Hot Dry Rock)* (Gérard and Kappelmeyer, 1987). Ce concept est basé sur le principe que les roches étaient considérées comme « sèches » à des profondeurs élevées et qu'il était alors nécessaire de créer un espace poreux pour permettre la circulation des fluides en profondeur. La découverte de fluides « en place » et de réseaux de fractures connectés à de telles profondeurs a entraîné le développement d'un autre concept, dit de géothermie améliorée, en anglais *Enhanced Geothermal System* (EGS). Ce nouveau concept vise à stimuler les réseaux de faille et de fracture existant, dans le but d'exploiter les fluides naturels in-situ (Bertrand, 2017 ; et les références associées). Sur la base de ce concept, le site de Soultz-sous-Forêts a été sélectionné pour démontrer la possibilité d'extraire de l'énergie du sous-sol (Cuenot et al., 2008; Genter et al., 2010; Dezayes et al., 2011), afin de produire de l'électricité. La mise en œuvre du projet EGS de Soultz est décrite notamment dans Gérard et al. (2006). Depuis 2016, la centrale pilote de Soultz-sous-Forêts a été reconfigurée en un site industriel de production d'électricité géothermique par le groupe Electricité de Strasbourg et l'énergéticien allemand EnBW (https://www.geothermies.fr/outils/operations/la-centrale-geothermique-de-soultz-sous-foret-bas-rhin). L'année suivante, la centrale de Rittershoffen, située à quelques kilomètres à l'est de Soultz-sous-Forêts, a débuté son activité pour alimenter une usine locale en chaleur géothermique.

1.2 Etat des connaissances

1.2.1 Synthèse des principaux systèmes pétroliers du Fossé Rhénan

Un système pétrolier est un système naturel qui comprend une roche-mère active et tout le pétrole et le gaz qui s'y rattachent, y compris les éléments et les processus géologiques qui sont nécessaires à l'accumulation des hydrocarbures (traduit de Magoon and Dow, 1994). Les systèmes pétroliers du Fossé Rhénan, plus particulièrement de sa partie centrale, ont été caractérisés et décrits notamment par Bruss (2000), Böcker et al. (2017), et toutes les références associées. Bruss (2000) a identifié quatre familles d'huiles, ainsi que les couples roches-mères/roches réservoirs associés (**Table 1.2.1** et **Figure 1.2.1**).

De nombreuses études révèlent que les huiles du secteur de Pechelbronn sont d'origine liasique (Ploethner, 1988; Blümel et al., 1989; Richard, 1994; Bruss, 2000; Böcker et al., 2017), c'est-à-dire de type C (**Table 1.2.1** ; Bruss, 2000). Les réservoirs chargés par les huiles de type C sont multiples et concernent les formations fracturées pré-rift et les formations perméables des séries syn- à post-rift (Böcker et al., 2017).

Famille d'huile	Roche-mère	Principaux réservoirs	Occurrences principales	Fluides associés
A	Couches à Hydrobies et Couches à Corbicules	Couches à Hydrobies supérieures	Nord du fossé, région d'Heidelberg-Mannheim	Huile de maturité précoce
B	Charbon et argiles charbonneuses des Couches de Pechelbronn Inférieures et Supérieures et des formations de l'Eocène moyen	Couches de Pechelbronn, réservoirs pré-tertiaires fracturés	Parties centrale-ouest et nord du fossé	Huile
C	Schistes Cartons du Lias (Posidonia Shale – Lias ε) et formation d'âge Hettangien/Sinémurien (Lias α)*	Couches de Niederrödern, Série Grise, Couches de Pechelbronn, Grès Dogger, Keuper, Muschelkalk fracturé, Buntsandstein	Sud d'Heidelberg	Huile, gaz humide
D	Schistes à Poissons (contribution supplémentaire mineur des Couches à Foraminifères et des Couches à Mélettes)	Couches de Pechelbronn Supérieures, Série Grise, Grès des Couches de Niederrödern	Parties centrale et nord du fossé	Huile

Table 1.2.1: Synthèse des systèmes pétroliers du Fossé Rhénan, modifiée d'après Böcker et al. (2017) et construite à partir de Bruss (2000).

Les principaux réservoirs pré-rift fracturés correspondent aux grès et conglomérats du Rotliegend, aux grès du Buntsandstein, aux grès et carbonates dolomitisés du Muschelkalk, aux niveaux gréseux du Keuper et à la Grande Oolithe (Dogger) (Bossennec, 2019). Ces réservoirs sont scellés par des passées argileuses de mêmes âges, et dans l'ensemble par l'épaisse couverture imperméable formée par les argiles du Lias et de la base du Dogger et par les marnes de la base du Tertiaire (Lutétien-Bartonien) (**Figure 1.2.1**). Les réservoirs cénozoïques du sous-bassin de Pechelbronn correspondent principalement à des lentilles gréseuses (sédiments détritiques fluviatiles ou deltaïques) en connexion avec des failles antithétiques à la faille rhénane (blocs basculés) (Wannesson, 1998). Ces réservoirs peuvent se retrouver dans les formations stratigraphiques de la base du Complexe Dolomitique, des Couches de Pechelbronn, des Couches de Niederroedern et plus largement, dans le nord du Fossé Rhénan, dans les formations du Plio-Quaternaire. La présence de pièges pétroliers est généralement limitée aux formations qui se placent sous des roches couvertures formées par des évènements transgressifs majeurs (par exemple la Série Grise sus-jacente aux Couches de Pechelbronn ; **Figure 1.2.1**) (Böcker, 2015).

Bien que les huiles de Pechelbronn soient de type C (**Table 1.2.1**), les roches-mères liasiques du secteur de Pechelbronn sont immatures voire très peu matures, d'après Blümel et al. (1989) et Richard (1994). De ce fait, Böcker et al. (2017) proposent que les huiles liasiques qui ont chargé les réservoirs de Pechelbronn ont migré latéralement sur de relativement grandes distances (>15-20 km).

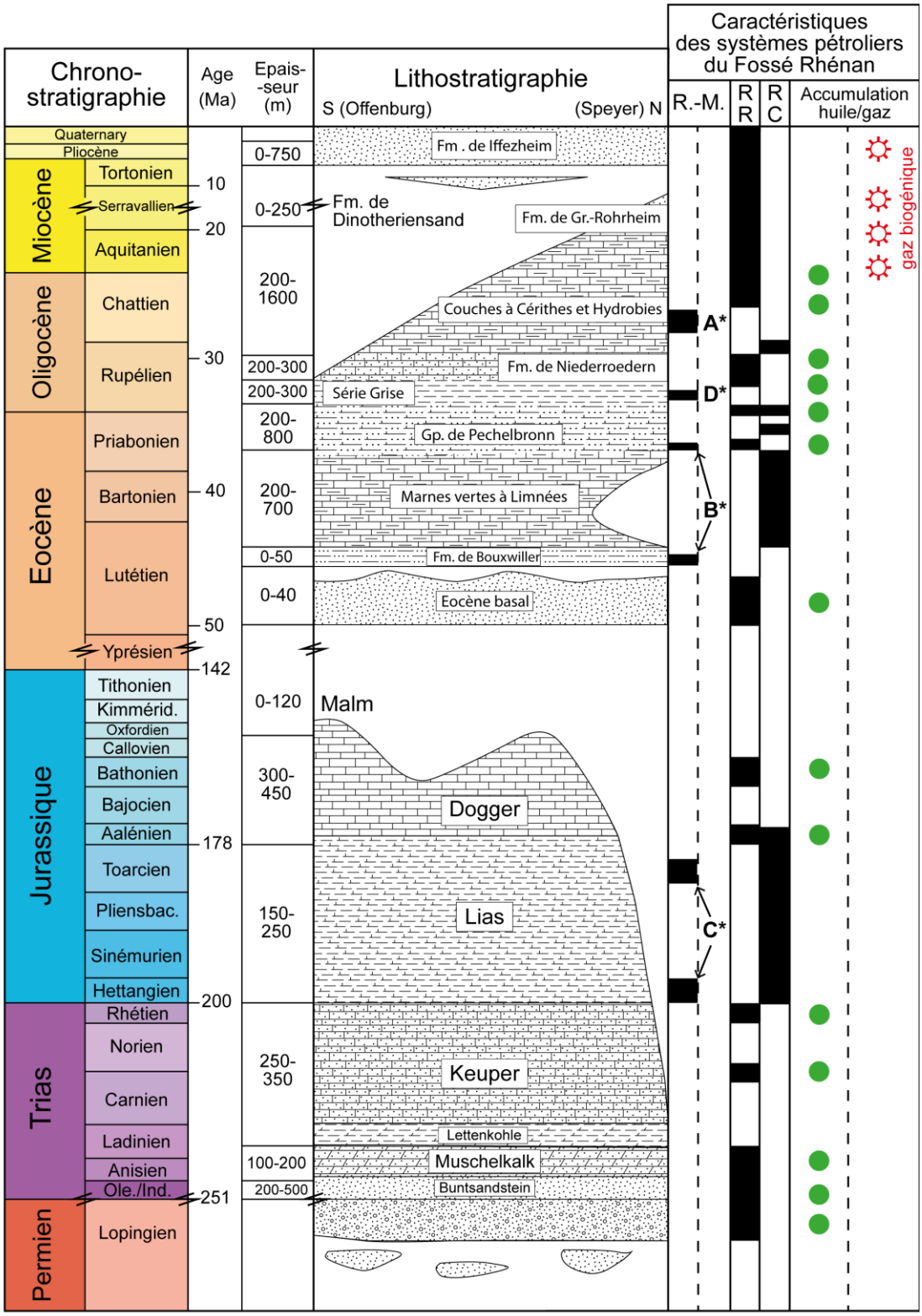


Figure 1.2.1: Aperçu des variations de litho-faciès à travers le Fossé Rhénan, d'Offenburg à Speyer, en fonction de la charte chronostratigraphique, avec les ensembles lithostratigraphiques majeurs et les caractéristiques des systèmes pétroliers, modifié d'après Böcker et al. (2017) et construit à partir de Grimm et al. (2011). **Les familles d'huiles sont identifiées par un astérisque. Abréviations : Kimmérid. : Kimméridgien ; Pliensbac. : Pliensbachien ; Olé./Ind. : Olénékien/Indusien ; R.-M. : Roche-mère ; R R : Roche réservoir ; R C : Roche couverture.*

L'étude des maturités thermiques atteintes par les roches-mères liasiques dans les puits peu profonds et au niveau des affleurements (Bad Schönborn, Rettigheim et Mühlausen) établie par Böcker et al. (2017), suggère qu'une très faible quantité d'hydrocarbures a été générée avant la formation du Fossé Rhénan. D'après les auteurs, la phase principale d'expulsion des hydrocarbures par les roches-mères liasiques a lieu fin Oligocène-début Miocène. L'auteur propose que les chemins de migration qui en résultent sont contrôlés principalement par la topographie, depuis le sud/sud-ouest vers le nord/nord-ouest. Ces directions résulteraient de la configuration des couches mésozoïques qui ont été affectées par le soulèvement et l'érosion Crétacé supérieur/Paléocène, surimposées ensuite par le développement des dépocentres éocènes principaux (Böcker et al., 2017). Les chemins de migration sont envisagés sous les argiles de la base de l'Aalénien (Formation de Gundershoffen, Dogger α) et seraient favorisés par 1) une fracturation dense des formations mésozoïques et par 2) le sens d'écoulement des eaux souterraines (Blümel et al., 1989). Dans le cas du champ pétrolier de Pechelbronn, les failles sont l'élément déterminant dans le chargement des réservoirs plus jeunes (Tertiaire) ou plus anciens (Trias) que les roches-mères liasiques (Wannesson, 1998; Böcker et al., 2017), étant donné la multitude de blocs faillés et segmentés (Dylikowski, 1985; Sittler, 1985).

1.2.2 Manifestation des fluides hydrothermaux dans le Fossé Rhénan

1.2.2.1 Distribution actuelle de la thermicité

Le système de rifts cénozoïques d'Europe centrale (en anglais *European Cenozoic Rift System*, ECRIS) présente un flux thermique de surface moyen d'environ 60 mW/m^2 (Majorowicz and Wybraniec, 2011), avec des maxima importants au niveau du Fossé Rhénan (Genter et al., 2003). Une moyenne maximale du flux de chaleur de surface d'environ 100-120 mW/m^2 est observée dans le Fossé Rhénan (Baillieux et al., 2013). Toutefois, la distribution spatiale de la température dans le Fossé Rhénan n'est pas homogène (**Figure 1.2.2**).

Des anomalies thermiques positives locales existent dans le Fossé Rhénan, principalement le long de sa bordure ouest, par exemple à Soultz-sous-Forêts et Rittershoffen (nord de l'Alsace, France) et à Landau et Insheim (Bade-Wurtemberg, Allemagne). Ces anomalies sont caractérisées par des températures supérieures à 150 °C à 2000 m sous la surface (Schellschmidt and Clauser, 1996; Baillieux et al., 2013; Équipe du projet GeORG, 2013). Traditionnellement, les flux de chaleur élevés dans les bassins de rift sont associés à l'étirement et l'amincissement de la lithosphère (McKenzie, 1978). Toutefois, l'amincissement de la lithosphère au niveau du Fossé Rhénan est depuis longtemps considéré comme trop faible pour expliquer les anomalies thermiques actuelles mesurées (Edel et al., 1975; Zucca, 1984). Depuis, il a été démontré que les gradients géothermiques élevés et locaux observés dans le Fossé Rhénan (Laurent, 1974) sont corrélés à la nature lithologique du socle cristallin, à son héritage structural (Edel, 2007) et aux circulations des eaux souterraines à l'échelle du bassin (Schellschmidt and Clauser, 1996; Pribnow and Schellschmidt, 2000; Guillou-Frottier et al., 2013). L'ensemble de ces caractéristiques est surimposé par la présence de boucles hydrothermales convectives (Clauser and Villinger, 1990), contrôlées par la géométrie du bassin et par les systèmes de faille.

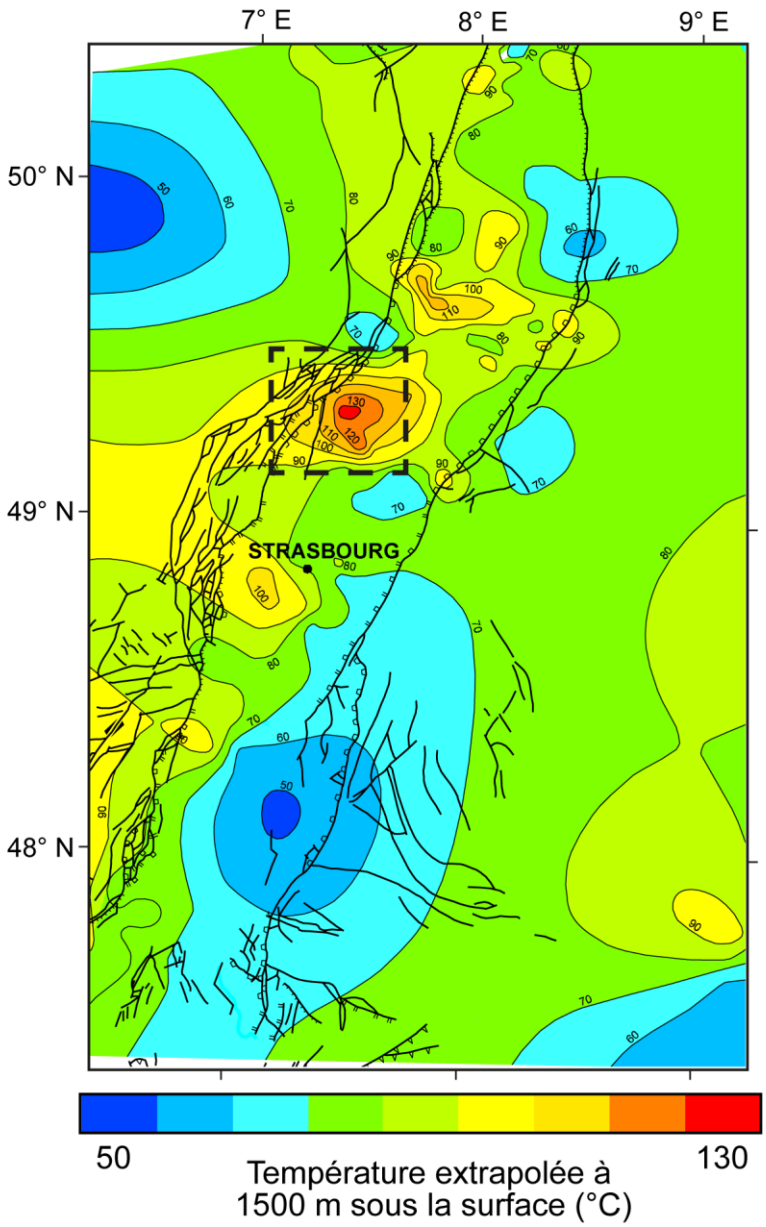


Figure 1.2.2: Carte structurale simplifiée centrée sur la partie centrale du Fossé Rhénan avec la distribution de la température extrapolée à 1500 m sous la surface, modifiée d'après Dezayes et al. (2010) et basée sur la base de données GGA Hannover (Genter et al., 2004). *Cadre en pointillés noirs : sous-bassin de Pechelbronn.*

1.2.2.2 Circulation actuelle des fluides hydrothermaux dans le segment central du Fossé Rhénan

Les modèles mathématiques de l'écoulement des fluides hydrothermaux du Fossé Rhénan de Person and Garven (1992) suggèrent que l'initiation du système régional actuel d'écoulement des eaux souterraines est probablement associée au soulèvement tectonique du segment central du fossé, depuis le début de la régression marine il y a environ 15 Ma (Langhien, Miocène). A l'actuel, ces circulations hydrothermales se font principalement dans le socle cristallin fracturé et à l'interface socle-sédiments (**Figure 1.2.3** ; Aquilina et al., 2000). Les eaux se déplacent par gravité au travers des formations, depuis les zones de recharges régionales marquées par un flux thermique faible (les Vosges et la Forêt Noire), jusqu'aux zones de décharges signalées par un flux thermique élevé (circulations perpendiculaires au fossé). D'après Ploethner (1988), la hauteur topographique, l'ampleur de la zone de recharge et l'intensité des précipitations sont plus importantes à l'est qu'à l'ouest du Fossé Rhénan. L'ensemble de ces caractéristiques, surimposées par l'inclinaison de l'interface socle-sédiments (Guillou-Frottier et al., 2013), génère un potentiel hydraulique asymétrique dirigé majoritairement vers le secteur de Pechelbronn, en particulier vers Soultz-sous-Forêts (Le Carlier et al., 1994).

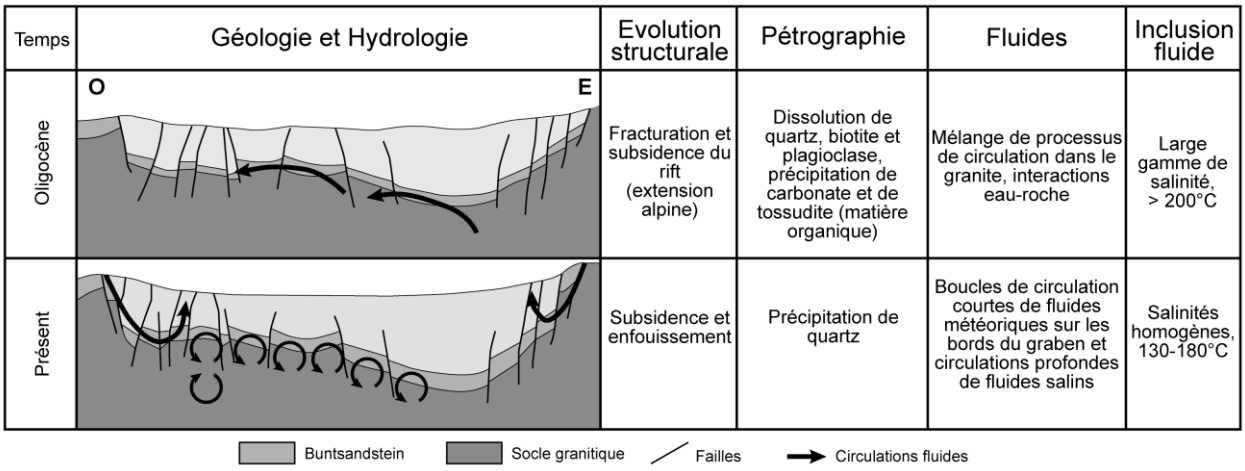


Figure 1.2.3: Interprétation de la circulation des fluides dans le Fossé Rhénan à l'Oligocène et à l'actuel, modifiée d'après Aquilina et al. (2000).

Toutefois, les principales anomalies de température telles que Landau, Spire et Soultz-sous-Forêts peuvent être considérées comme le résultat de la superposition et de l'interaction de plusieurs systèmes de convection parallèles au fossé (failles décrochantes ; Bächler et al., 2003). De plus, le flux régional du sous-bassin de Pechelbronn est modifié localement par l'hydrostratigraphie (Flores Marquez, 1992; Person and Garven, 1992; Tóth and Otto, 1993), c'est-à-dire la variabilité de la conductivité hydraulique au travers de la colonne sédimentaire (aquitard *vs.* aquifère ; **Figure 1.2.4**), mais également par le système de failles et de fractures qui contrôle les flux verticaux. Certaines formations, comme le Keuper ou certains niveaux du Muschelkalk, peuvent jouer un rôle d'écran thermique. A Soultz-sous-Forêts par exemple, la présence de ces niveaux induit une homogénéisation de la température par convection dans le Groupe du Buntsandstein sous-jacent et dans les 2000 premiers mètres du socle granitique (Guillou-Frottier et al., 2013).

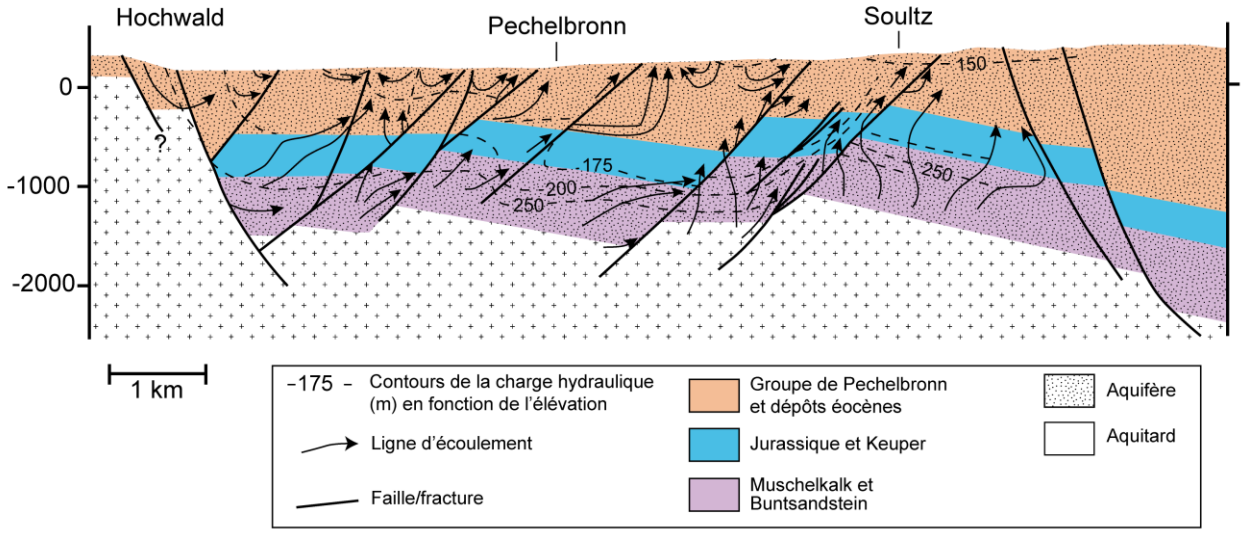


Figure 1.2.4: Schéma local d'écoulement des eaux souterraines déduit des valeurs de charge hydraulique au niveau de Pechelbronn et Soultz-sous-Forêts, avec les aquifères et aquitards sédimentaires principaux, modifié d'après Tóth and Otto (1993). *Le socle ici est représenté par des croix noires et n'est pas considéré comme aquifère ou aquitard.*

Les travaux de Le Carlier et al. (1994) par exemple, ont permis de mettre en évidence que les transferts thermiques convectifs affectent la génération de pétrole dans le segment central du Fossé Rhénan. D'après les auteurs, les cellules hydrothermales convectives génèrent des distorsions importantes du champ de température qui empêche le positionnement des « cuisines pétrolières » et qui peuvent influencer la migration du pétrole. Les interactions entre les fluides hydrothermaux et les fluides hydrocarbonés sont mis en évidence à l'actuel sous différents aspects et à plusieurs échelles : en profondeur, par la présence de matière organique dans le socle granitique de Soultz-sous-Forêts (Ledésert et al., 1996; Ledésert and Hébert, 2020) et en surface par la présence d'huile dans les piézomètres du secteur de Pechelbronn (cette étude).

1.2.2.3 Aperçu des principaux évènements hydrothermaux enregistrés dans le Fossé Rhénan

Les principaux évènements hydrothermaux pré-rift enregistrés dans le Fossé Rhénan sont synthétisés notamment par Bossennec et al. (2021) et basés sur Clauer et al. (2008), Cathelineau et al. (2012) et Blaise et al. (2016). Les événements hydrothermaux sont datés du début et de la fin du Jurassique (environ 179 Ma et 149 Ma) et sont associés à des stades de rifting successifs de l'océan Atlantique central, marqués par une augmentation des flux de chaleur et par des épisodes de circulation de fluides minéralisateurs (Blaise et al., 2016).

D'après Robert (1985), l'histoire thermique syn-/post-rift du sous-bassin de Pechelbronn comprend deux grandes périodes hyperthermales : 1) à la fin de l'Eocène/au début de l'Oligocène, lors de la phase d'initiation du Fossé Rhénan ; et 2) au Miocène, en raison de la position « charnière » du sous-bassin par rapport aux mouvements tectoniques verticaux, qui sont probablement responsables de la mise en place des cellules hydrothermales convectives actuelles (Teichmüller and Teichmüller, 1979; Robert, 1985; Ploethner, 1988; Clauser and Villinger, 1990; Person and Garven, 1992).

L'impact thermique de la mise en place du Fossé Rhénan à la fin de l'Éocène peut être approché par comparaison avec les flux de chaleur typiques mesurés dans les bassins de type rift (McKenzie and Sclater, 1969; Allen and Allen, 1990; Yalcin et al., 1997). Toutefois, l'impact thermique des cellules hydrothermales convectives sur la matière organique contenue dans les roches-mères n'est pas complètement clarifié (Werner, 1970; Werner and Doebl, 1974; Pribnow and Schellschmidt, 2000; Baillieux, 2012; Guillou-Frottier et al., 2013; Maurer et al., 2018; Dezayes and Lerouge, 2019).

1.3 Contexte scientifique, problématiques et objectifs de la thèse

1.3.1 Contexte scientifique de l'étude

Les émissions anthropiques accrues et l'accumulation de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère ont conduit au changement climatique, qui est devenu une préoccupation environnementale majeure à l'échelle mondiale (Câmara et al., 2013). Les effets des émissions anthropiques de GES et leur relation avec le changement climatique ont été largement étudiés et discutés au cours des dernières décennies (Hegerl and Cubasch, 1996; Ledley et al., 1999; Montzka et al., 2011). La nécessité de lutter contre le réchauffement climatique tout en répondant à la demande mondiale en énergie conduit au développement de nouveaux usages du sous-sol, durables sur le plan environnemental, et à la diversification des sources d'énergies. Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet de recherche DEEPSURF (Lorraine Université d'Excellence ; https://www.univ-lorraine.fr/lue/les-projets-impact/deepsurf/), qui fait écho aux objectifs de réduction des émissions de GES de 40% d'ici 2030 et de neutralité carbone d'ici 2050 de la Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC). Dans ce contexte, les réservoirs géologiques sont concernés aujourd'hui en tant que sources d'énergie, mais aussi en tant que sites de stockage potentiels de matière ou d'énergie (ex. énergie solaire et éolienne, chaleur, CO_2, H_2, air comprimé, méthane, déchets nucléaires). L'utilisation d'une approche holistique s'impose face à ces nouvelles préoccupations (Scheck-Wenderoth et al., 2013), ce qui signifie que tous les aspects doivent être intégrés pour explorer et exploiter de façon optimale les ressources du sous-sol sans compromettre l'environnement. Toutes les utilisations des réservoirs géologiques posent non seulement des défis en ce qui concerne leur exploration, leur exploitation et leur utilisation, mais nécessitent également l'intégration de concepts novateurs pour la surveillance et la modélisation (Scheck-Wenderoth et al., 2013).

L'énergie géothermique profonde représente un élément clé dans la production d'énergie renouvelable, qui offre un énorme potentiel de réduction des émissions de carbone, notamment en ce qui concerne l'approvisionnement en chaleur. Face au contexte politique et économique actuel, le Fossé Rhénan est l'une des cibles principales des projets géothermiques en Europe (Frey et al., 2022a). Le Fossé Rhénan présente des gradients géothermiques élevés et des réservoirs aux propriétés hydrauliques favorables, qui soulèvent d'autres défis stratégiques tels que l'extraction du lithium dans les saumures géothermiques (Dugamin, 2022; Fries et al., 2022; Sanjuan et al., 2022). Les préoccupations récentes en matière d'exploration ont soulevé des questions sur la caractérisation précise des réservoirs géologiques, la quantification et la dynamique des fluides hydrothermaux dans le Fossé Rhénan (Lemgruber-Traby et al., 2023), dont l'histoire géologique est particulièrement complexe et polyphasée. Les défis majeurs dans la caractérisation des principaux réservoirs du Fossé Rhénan sont liés à leur hétérogénéité (variabilité significative des propriétés pétrophysiques telles que la porosité, la perméabilité et la saturation en fluides) et leur compartimentation (variations des géométries de réservoir et de la distribution des fluides). Or la variabilité de ces paramètres est contrôlée majoritairement par l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin, ainsi que par les circulations des fluides (Schmoker et Gautier, 1988; Schmoker et Hester, 1989; Kupecz et al., 1997). Par ailleurs, les mêmes facteurs de contrôle interviennent dans l'évaluation des systèmes pétroliers qui dépendent de l'enfouissement, du temps et de la température (Philippi, 1965; Welte, 1966; Bajor et al., 1969), et qui ont été étudiés depuis longtemps dans le Fossé Rhénan (paragraphe **1.2**). Toutefois, de nombreuses questions restent ouvertes, notamment lorsque les fluides hydrocarbonés coexistent avec les fluides hydrothermaux, c'est-à-dire en particulier dans le sous-bassin de Pechelbronn.

Différents marqueurs minéraux et organiques permettent de reconstruire l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin et sont décrits notamment dans Pagel et al. (2014). Ici, l'approche utilisée est basée sur le principe que le pétrole garde la trace de son histoire géologique dans sa composition moléculaire. Ainsi, l'analyse fine du pétrole, ou de la matière organique au sens large, représente un outil efficace pour déterminer les moments clés du système pétrolier, reconstituer l'histoire thermique et d'enfouissement du sous-bassin de Pechelbronn et proposer un scénario des circulations de fluide. Traditionnellement, cette approche est appliquée pour l'exploration des réserves de pétrole et de gaz à l'aide de méthodes et de concepts géophysiques, géologiques et géochimiques spécifiques. Toutefois, cette stratégie offre des opportunités d'exploration et d'utilisation des réservoirs géologiques, quelles que soient les ressources énergétiques du sous-sol ciblées.

1.3.2 Problématiques de la thèse

La co-existence du système hydrothermal avec le système pétrolier de Pechelbronn (paragraphe **1.1**) génère des difficultés dans la compréhension de la distribution spatiale de la température au cours des temps géologiques. La prédiction de l'efficacité d'un réservoir, pétrolier ou géothermique, repose majoritairement sur la compréhension et sur l'évaluation de ses propriétés de diagenèse, de porosité et de perméabilité. L'évolution de ces propriétés est modifiée par la thermicité, qui comprend principalement les circulations de fluides hydrothermaux dans le bassin et son enfouissement. Dans l'étude des systèmes pétroliers, l'évolution de ces propriétés est communément étudiée par la reconstitution de l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin au moyen de la géochimie organique. Cette reconstitution est basée sur l'évaluation de la maturité thermique qui repose sur la composition de la matière organique et sur ses propriétés géochimiques. Dans la mesure où le Fossé Rhénan est un bassin sédimentaire pétrolifère et qu'il est l'une des principales cibles pour les projets géothermiques actuels en Europe centrale, il est nécessaire de reconstituer son histoire thermique et d'enfouissement au moyen de la géochimie organique.

Les principales roches-mères de la partie centrale du Fossé Rhénan sont d'âge Liasique (Jurassique inférieur ; Bruss, 2000; Böcker et al., 2017) et ont enregistré l'histoire thermique et d'enfouissement de l'est du Bassin de Paris avant celle liée au Fossé Rhénan lui-même. Ainsi, leurs maturités thermiques peuvent être attribuées à trois inconnues cumulées qui correspondent : 1) au hiatus sédimentaire de plus de 120 My du Jurassique supérieur au Paléocène (Ziegler, 1990) ; 2) aux histoires d'enfouissement syn- et post-rift (Schumacher, 2002; Buchmann and Connolly, 2007) ; et 3) aux forts gradients géothermiques actuels et aux cellules convectives hydrothermales associées (Kohl et al., 2000; Baillieux et al., 2013). Pour ces raisons, chacune de ces inconnues doit être traitée individuellement afin d'estimer leur contribution respective.

L'analyse fine de la matière organique permet de 1) reconstituer l'histoire d'enfouissement des couches géologiques ; 2) d'estimer l'évolution de leurs paléo-conditions de pression et de température ; 3) de définir les éléments du/des système(s) pétrolier(s) (par exemple, l'identification des niveaux roches-mères) ; 4) de proposer les relations génétiques entre les roches-mères et les pétroles ; 5) d'estimer les moments de génération, d'expulsion, de migration et de dysmigration des hydrocarbures ; et 6) d'identifier et d'évaluer les processus d'altération thermique et biologique des hydrocarbures. Cette analyse est appliquée précisément au sous-bassin de Pechelbronn et vise d'une manière générale, à caractériser les transferts d'hydrocarbures qui ont eu lieu à différentes échelles de temps (géologiques à historiques) entre la sub-surface, la proche surface et la surface (la zone critique qui abrite le sol et la biosphère).

1.3.3 Objectifs de la thèse

La géochimie organique est utilisée pour caractériser les pétroles du secteur de Pechelbronn, permettant ainsi d'évaluer leur niveau de préservation et d'identifier leurs relations génétiques. De même, l'analyse des compositions moléculaires des différents niveaux stratigraphiques doit permettre d'identifier et de caractériser les niveaux roches-mères du bassin. L'analyse comparative des changements de composition moléculaire entre les pétroles naturels et les pétroles générés par maturation artificielle des principales roches-mères doit faciliter les corrélations pétroles/roches-mères et l'estimation de leur contribution respective. Par ailleurs, l'analyse moléculaire des roches-mères après maturation artificielle doit aider à déterminer si la faible teneur en gaz des réservoirs pétroliers de Pechelbronn (Schnaebele, 1948) est due à la nature intrinsèque des roches-mères ou à des processus de fuite.

Les analyses de géochimie organique des roches-mères mésozoïques (série pré-rift) qui affleurent actuellement dans le champ de fracture de Saverne (analogue pré-rift du Fossé Rhénan ; Alsace, France) sont utilisées pour estimer le degré de maturité thermique qu'elles ont atteint avant la mise en place du rift et estimer le paléo-enfouissement pré-rift maximal (du Trias au Priabonien), qui est encore mal quantifié dans le Fossé Rhénan. La méthodologie utilisée est basée sur le couplage de la modélisation thermique de bassin avec les mesures organiques de maturité thermique. Cette approche repose sur une méthode combinant la modélisation thermique de bassin avec les mesures organiques de maturité thermique. Celle-ci consiste à calibrer la thermicité simulée (à l'aide du logiciel PetroMod©) avec celle enregistrée et mesurée sur les échantillons de roches mésozoïques.

Dans le sous-bassin de Pechelbronn, les roches-mères mésozoïques ont parfois atteint des hauts niveaux de maturité thermique, malgré leurs faibles profondeurs actuelles. Des études ont confirmé l'existence d'anomalies thermiques positives prononcées et localisées dans ce sous-bassin, résultant d'un gradient géothermique élevé et de cellules hydrothermales convectives. Parallèlement, l'épaisseur actuelle des sédiments tertiaires est très hétérogène. Il est donc nécessaire de comprendre et d'estimer l'impact respectif des anomalies thermiques et de l'enfouissement syn-rift et post-rift sur la maturité thermique des roches-mères du sous-bassin de Pechelbronn. A cet effet, des modélisations thermiques 2D sont réalisées dans des secteurs présentant différentes histoires de thermicité et d'enfouissement syn-/post-rift : Soultz-sous-Forêts (puits géothermique GPK-1), Rittershoffen (puits géothermique GRT-1), Roeschwoog (puits pétrolier historique RO1) et Scheibenhard (puits pétroliers historiques SCB-101 et SCB F102). Les modèles sont calibrés sur la base des degrés de maturité thermique mesurés dans les puits géothermiques et pétroliers sélectionnés. La comparaison des résultats de modélisation numérique, supportée par la géologie de la zone d'étude, doit permettre de mettre en évidence la distribution de la température au cours des temps géologiques, de la mise en place du Fossé Rhénan jusqu'à l'actuel. Ces modélisations ont également pour but d'estimer le ou les moment(s) de genèse des hydrocarbures et de l'expulsion/migration au sein du sous-bassin de Pechelbronn.

La synthèse des résultats de géochimie organique et de modélisation thermique (1D et 2D), supportée par la géologie du Fossé Rhénan, doit permettre de proposer un scénario de circulation des fluides hydrocarbonés en relation avec la circulation des fluides hydrothermaux. Le scénario attendu doit tenir compte des transferts qui ont lieu depuis la subsurface vers la proche-surface et la surface, depuis la génération, l'expulsion/migration des fluides hydrocarbonés jusqu'à leur altération thermique et/ou biologique. L'étude du devenir des hydrocarbures dans le secteur de Pechelbronn doit apporter des contrôles géologiques et de géochimie organique sur l'histoire thermique et d'enfouissement du sous-bassin et sur les transferts de fluides (hydrocarbonés et hydrothermaux) dans un contexte d'anomalie géothermique.

Chapitre 2

Contexte géologique du Fossé Rhénan

Sommaire

2 CONTEXTE GEOLOGIQUE DU FOSSE RHENAN 35

2.1 CADRE GEOGRAPHIQUE DU FOSSE RHENAN ET GENERALITES 35

2.2 HISTOIRE PRE-RIFT DU FOSSE RHENAN 41

2.2.1 HÉRITAGE PALÉOZOÏQUE 41
2.2.1.1 APERÇU DE L'HISTOIRE PALÉOZOÏQUE 41
2.2.1.2 STRUCTURES HERITEES DU PALEOZOÏQUE 42
2.2.2 HISTOIRE TECTONO-SÉDIMENTAIRE MÉSOZOÏQUE 44
2.2.2.1 TRIAS 45
2.2.2.2 JURASSIQUE 48
2.2.2.3 HIATUS SEDIMENTAIRE JURASSIQUE SUPERIEUR/PALEOCENE 54

2.3 HISTOIRE SYN- ET POST-RIFT DU FOSSE RHENAN 56

2.3.1 PERIODE EARLY-RIFT DU LUTETIEN AU BARTONIEN 57
2.3.2 PERIODE SYN-RIFT DU PRIABONIEN AU RUPELIEN (OLIGOCENE) 60
2.3.3 PERIODE POST-RIFT DU RUPELIEN MOYEN (OLIGOCENE) A L'ACTUEL 62
2.3.3.1 DEVELOPPEMENT DE LA PERIODE POST-RIFT AU RUPELIEN MOYEN 62
2.3.3.2 REPRISE DISCRETE DE LA SUBSIDENCE AU CHATTIEN (TRANSITION AVEC LE MIOCENE) 63
2.3.3.3 DERNIERE PHASE POST-RIFT DU PLIO-QUATERNAIRE A L'ACTUEL 66

2 Contexte géologique du Fossé Rhénan

2.1 Cadre géographique du Fossé Rhénan et généralités

Le Fossé Rhénan, communément appelé *Upper Rhine Graben* (URG ; **Figure 2.1.1**), correspond à une structure continentale majeure de distension, située pour partie en France, en Allemagne et en Suisse. Cette structure forme le segment central le plus remarquable du système européen de rifts cénozoïques, en anglais *European Cenozoic Rift System* (ECRIS), qui traverse l'Europe occidentale depuis la Méditerranée jusqu'à la Mer du Nord (**Figure 2.1.1** ; Illies, 1975; Villemin and Bergerat, 1987; Ziegler, 1992).

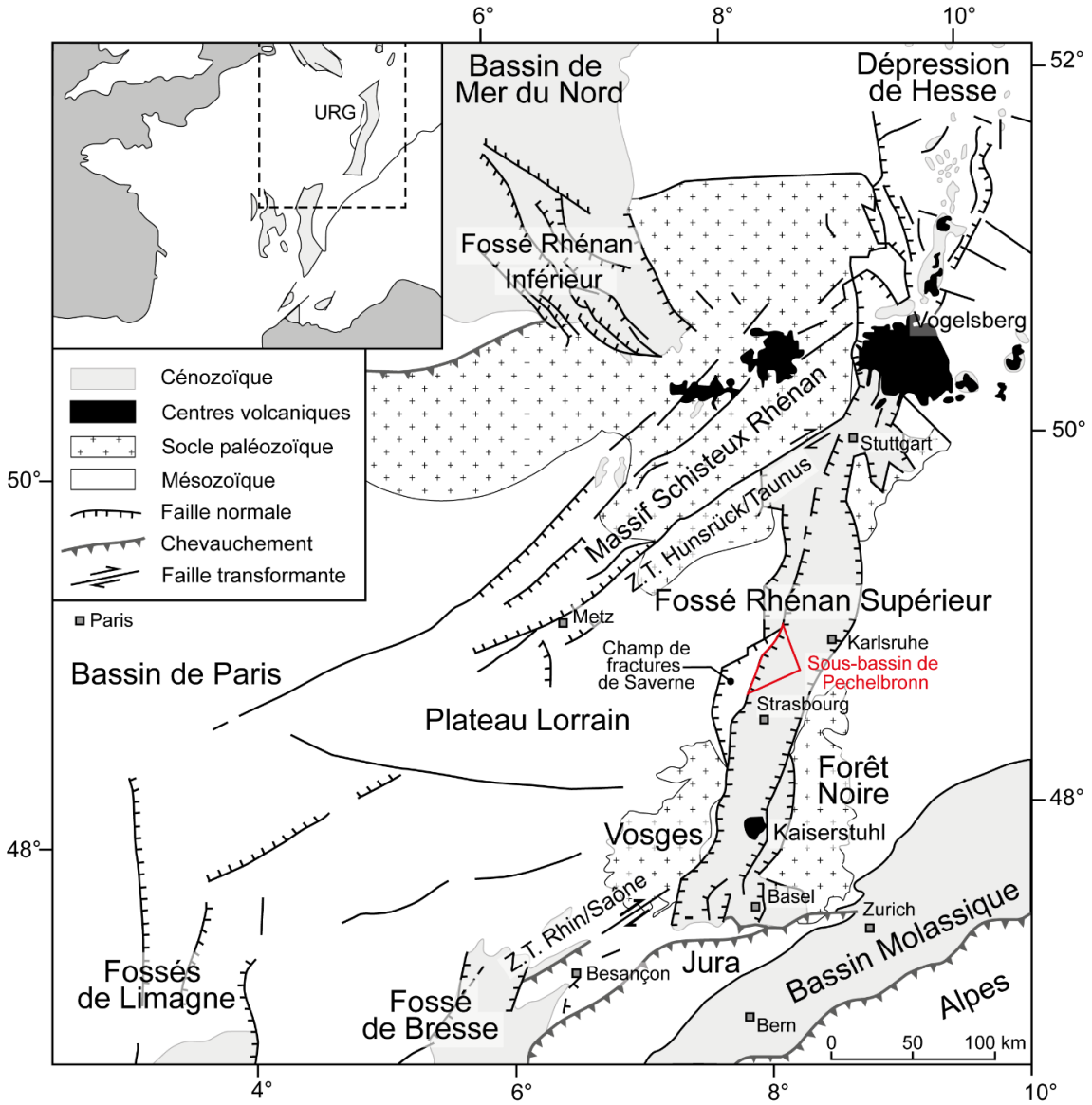


Figure 2.1.1: Carte structurale simplifiée du Fossé Rhénan et des régions adjacentes, modifiée d'après Roussé (2006). *Les principales aires de sédimentation tertiaire sont représentées en gris clair et les aires de sédimentation mésozoïque sont représentées en blanc ; les limites du sous-bassin de Pechelbronn, cadre de l'étude, sont représentées en rouge.*

La géométrie actuelle du Fossé Rhénan, étroite et allongée, s'étend sur 300 km de long et environ 30 à 40 km de large (Duringer, 1999) depuis Francfort, au nord, jusqu'à Bâle, au sud (**Figure 2.1.1**). Ce bassin est globalement orienté NNE/SSO et est limité au nord par le massif Rhénan (*Rhenish Massif*, Ziegler, 1992), et par les chevauchements du Jura au sud. La partie méridionale du fossé est encadrée à l'ouest par le massif cristallin des Vosges et à l'est par le massif cristallin de la Forêt Noire (**Figure 2.1.1**). Ces massifs correspondent à des demi-horsts basculés vers l'extérieur du fossé (Debelmas et al., 2008) et sont séparés de celui-ci par une zone de collines constituées de terrains mésozoïques extrêmement faillés. Ces zones sont appelées « champs de fractures » (par exemple le Champ de fractures de Saverne à l'ouest ; **Figure 2.1.1**) et sont séparés de la plaine rhénane tertiaire par des failles normales majeures plurikilométriques, dites failles rhénanes.

La géométrie actuelle du Fossé Rhénan correspond à un système de demi-grabens asymétriques, compartimentés sous forme de blocs qui ont été basculés par des systèmes de faille complexes (**Figure 2.1.2**). Ces demi-grabens sont séparés entre eux par des zones de transfert tectonique orientées ENE/OSO, qui connectent la faille bordière de chaque demi-graben à celle du demi-graben opposé. Ces structures sont héritées du Paléozoïque (Krohe, 1992; Edel et al., 2002) et sont définies comme des zones d'interférence antithétique (Gawthorpe and Hurst, 1993) qui jouent le rôle de barrière paléo-topographique entre chaque demi-graben au cours de l'évolution du Fossé Rhénan. Ainsi, les dépocentres permutent d'ouest en est, le long du fossé, en fonction de la position des failles bordières et des zones de transfert (Schumacher, 2002; Roussé, 2006). D'après Roussé (2006), les principales zones de transfert compartimentent le fossé en trois demi-grabens, du nord au sud (**Figure 2.1.2**):

- Extrémité nord de l'URG (défini comme NNURG) : Ce demi-graben correspond à l'extrême nord du Fossé Rhénan. Il est limité au nord par la faille bordière sud du massif de Hunsrück-Taunus, en anglais *South Hunsrück-Taunus Border fault* (SHB) (Schumacher, 2002), qui correspond à la limite entre les domaines paléotectoniques Saxothuringien et Rhénohercynien. Au sud, le demi-graben est bordé par le seuil permien de l'Odenwald-Spessart. Cette structure paléozoïque correspond à la première zone de transfert du fossé, nommée « zone de transfert nord » (**Figure 2.1.2**). Le demi-graben ainsi délimité recouvre en partie le bassin permo-carbonifère de Saar-Nahe et est contrôlé par la faille rhénane ouest du Fossé Rhénan.

- Centre nord de l'URG (défini comme NURG) : Ce demi-graben est contrôlé par la faille rhénane de la bordure est du fossé. Il englobe notamment le bassin circonscrit entre Strasbourg et Mannhein, dont le sous-bassin de Pechelbronn qui correspond à la zone d'intérêt de cette thèse. Il est délimité au nord par la faille SHB et au sud par la faille décrochante dextre de Lalaye-Lubine-Baden-Baden (LLBB), à vergence nord-ouest. Celle-ci correspond à une zone de cisaillement Varisque associée à la limite entre les domaines paléotectoniques Saxothuringien et Moldanubien (Wickert and Eisbacher, 1988). Cette structure correspond à la deuxième zone de transfert du Fossé Rhénan, nommée « zone de transfert centrale » (**Figure 2.1.2**).

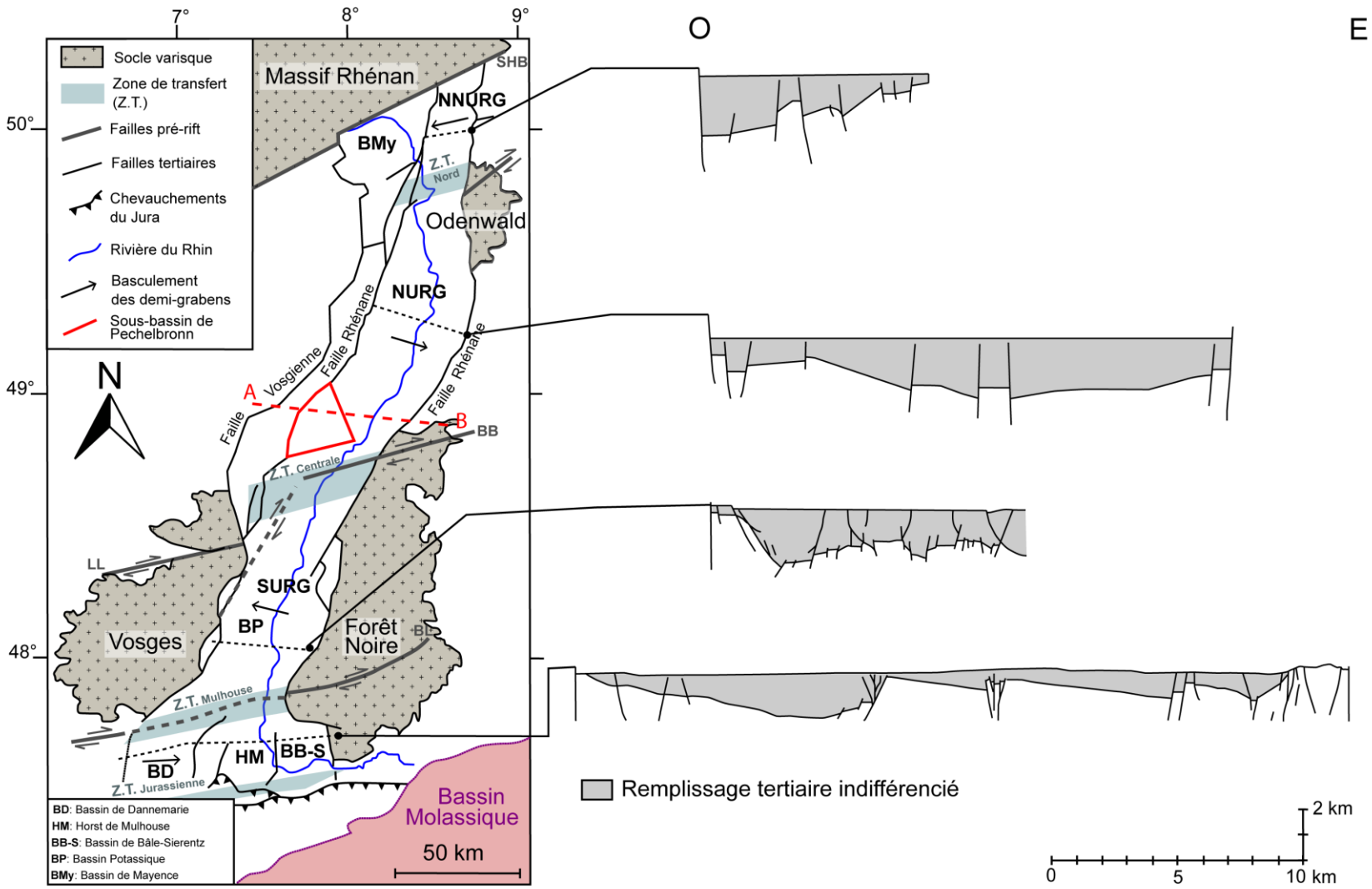


Figure 2.1.2: Carte structurale simplifiée du Fossé Rhénan avec la localisation des principales zones de transfert tectonique (Z.T.) et les coupes géologiques synthétiques des demi-grabens antithétiques et asymétriques, modifiée d'après Roussé (2006) et construite à partir de Laubscher (1971), Boigk and Schöneich (1970), Edel and Fluck (1989), Mauthe et al. (1993), Schumacher (2002), Derer (2003), Ustawesky et al. (2005), et Rotstein et al. (2005).
Abréviations : SHB : faille bordière du sud du Hunsrück-Taunus; BB : faille de Baden-Baden; LL : faille de Lalaye-Lubine; BL : faille de Badenweiler-Lenzkirch; NNURG : extrémité nord de l'URG; NURG : centre nord de l'URG; SURG : sud de l'URG.

- Sud de l'URG (défini comme SURG) : Ce demi-graben correspond au domaine paléotectonique intra-Moldanubien et est contrôlé par la faille rhénane de la bordure ouest du fossé. Il est délimité au nord par la faille LLBB et au sud par la zone de cisaillement dextre à vergence sud-est, nommée Badenweiler-Lenzkirch (BL) (Krohe and Eisbacher, 1988). Cette structure correspond à la « zone de transfert de Mulhouse » (**Figure 2.1.2**). Ce demi-graben comprend le horst de Mulhouse, le bassin potassique, le bassin de Dannemarie et le bassin de Bâle-Sierentz. Ces derniers sont limités au sud par les chevauchements du Jura et sont contrôlés par la faille rhénane de la bordure est. L'architecture globale de ce demi-graben se complexifie davantage par la présence de linéaments le long de la marge sud du massif des Vosges, qui sont attribués à la prolongation ouest de la BL (Edel and Fluck, 1989; Schumacher, 2002).

A plus petite échelle, chacun de ces demi-grabens est caractérisé par un découpage structural et morphologique. Les failles subparallèles aux épaulements du fossé deviennent listriques en profondeur et sont responsables de la compartimentation des demi-grabens (**Figure 2.1.3** ; Grimmer et al., 2017). Cette compartimentation contrôle des dépocentres mineurs qui se connectent parfois entre eux au cours de l'évolution du rift (Derer et al., 2005).

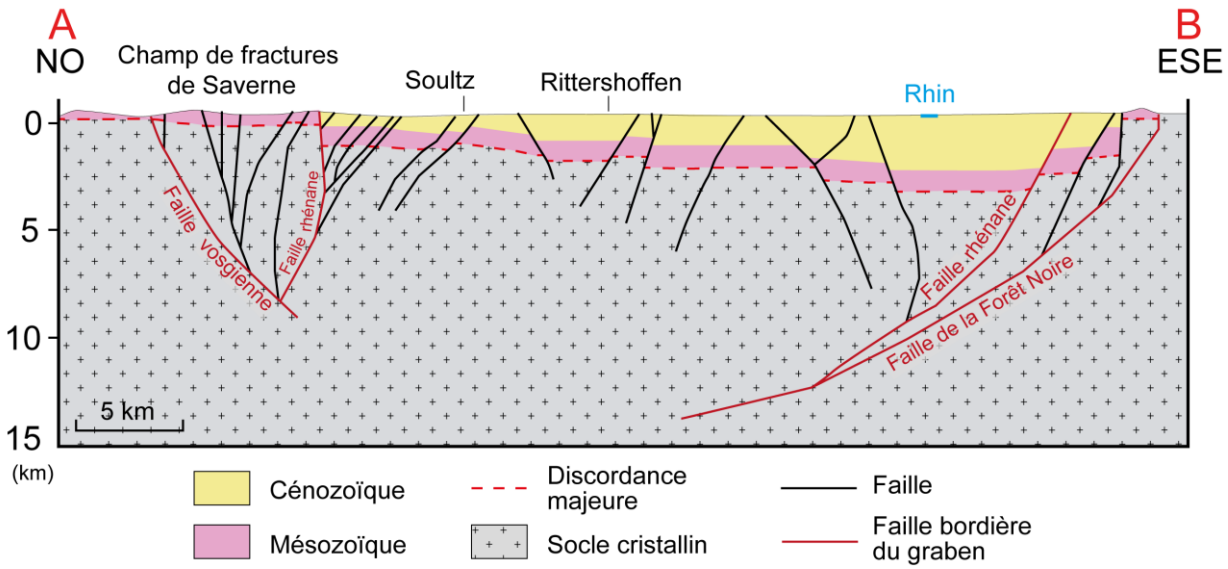


Figure 2.1.3: Coupe géologique synthétique NO-ESE de la partie centrale du Fossé Rhénan (localisée sur la Figure 2.1.2), avec la position de Soultz-sous-Forêts et Rittershoffen, modifiée d'après Duringer et al. (2019) et dessinée à partir de Brun et al. (1992) et Kappelmeyer et al. (1992).

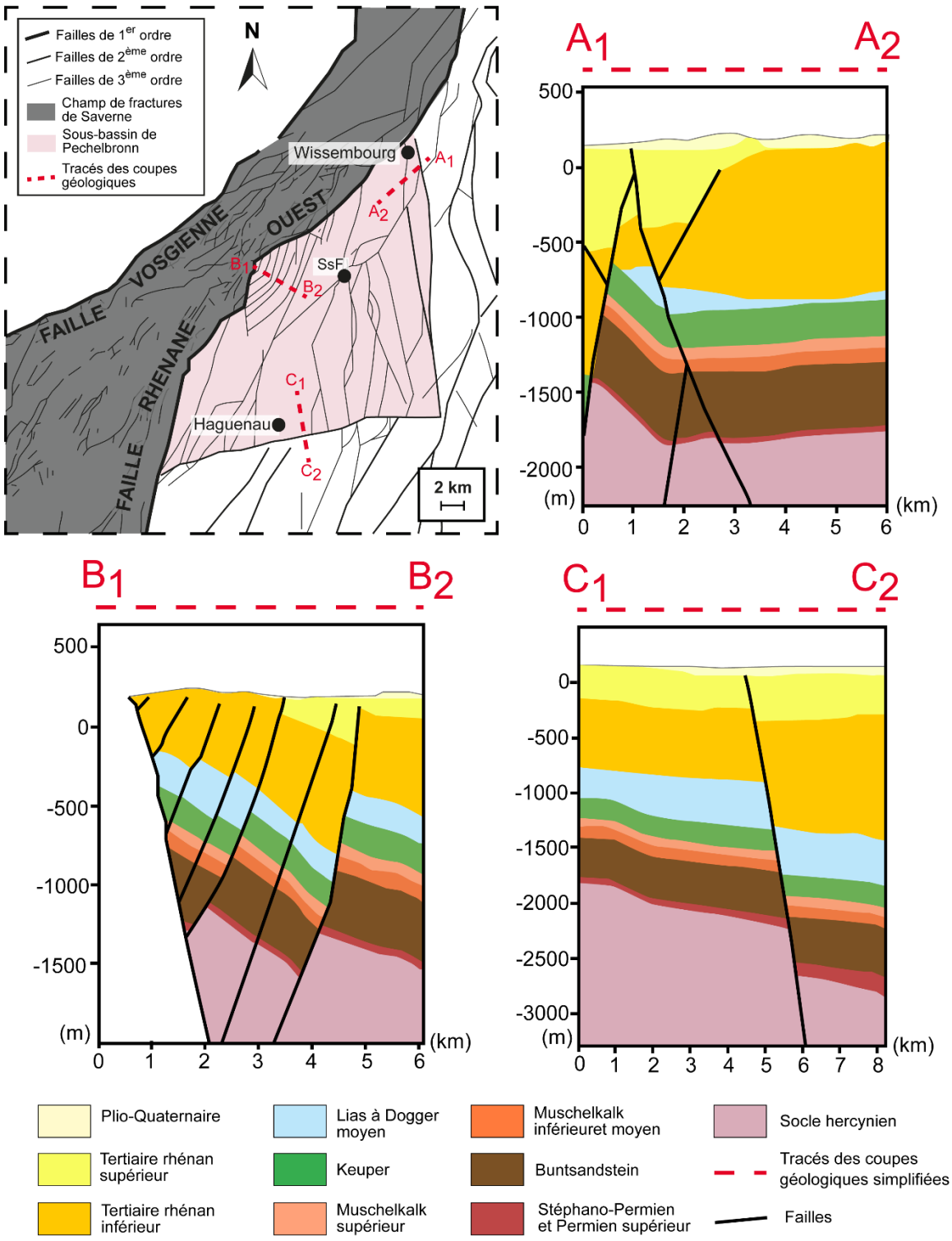


Figure 2.1.4: Carte structurale de la zone d'étude et limites géologiques du sous-bassin de Pechelbronn représentées en coupes (A_1-A_2, B_1-B_2 et C_1-C_2), réalisées à partir des données BRGM et du modèle 3D GeORG (Equipe du projet GeORG, 2013). *Coupe A_1-A_2 : limite structurale est, orientée NNO/SSE. Coupe B_1-B_2 : limite structurale ouest qui correspond à la faille rhénane ouest, de direction environ N20. Coupe C_1-C_2 : limite structurale sud, orientée ESE/SO, qui correspond au seuil de Brumath.*

Cette étude concerne la partie centrale ouest du Fossé Rhénan (NURG ; **Figure 2.1.2**) et plus particulièrement le sous-bassin de Pechelbronn. Les limites de ce sous-bassin sont peu décrites et ont souvent été associées aux gisements pétroliers de Basse Alsace (Blanc-Valleron, 1990). Certains auteurs ont défini les limites du sous-bassin de Pechelbronn à partir de mesures gravimétriques (Maïkovsky, 1952), selon l'âge du substratum (Sittler, 1965, 1974) ou selon la morphologie du bassin (Blanc-Valleron, 1990; Schuler, 1990).

Dans cette étude, le sous-bassin de Pechelbronn correspond aux limites du bloc d'Haguenau définies par le projet GeORG (**Figure 2.1.4** ; Equipe du projet GeORG, 2013). Ce projet européen a permis de réunir des partenaires français, allemands et suisses dont l'objectif principal fut la réalisation du modèle 3D de la structure géologique du Fossé Rhénan Supérieur. L'ensemble des résultats est mis à la disposition des professionnels et du grand public (https://maps.geopotenziale.eu/). Les limites du sous-bassin de Pechelbronn sont présentées dans la **Figure 2.1.4**. Le sous-bassin est limité à l'ouest par la faille rhénane de la bordure ouest du Fossé Rhénan de direction environ N20°, au sud par une faille de premier ordre attribuée au seuil de Brumath et orientée ENE/SO et à l'est par une faille de premier ordre orientée NNO/SSE.

2.2 Histoire pré-rift du Fossé Rhénan

2.2.1 Héritage paléozoïque

2.2.1.1 Aperçu de l'histoire paléozoïque

La zone du Fossé Rhénan a été affectée dès le Dévonien moyen (environ 385 Ma) par le développement de la chaîne Varisque (Hercynien). La chaîne Varisque de l'Europe de l'ouest fait partie d'un vaste système orogénique paléozoïque qui s'est développé entre environ 480 et 270 Ma. Ce système s'étend sur 1000 km de large et 8000 km de long, depuis le Caucase jusqu'aux Appalaches et aux montagnes Ouachita du nord de l'Amérique. Cette chaîne de montagne est le résultat d'une collision diachrone entre les anciens supercontinents Laurentia-Baltica, le Gondwana et les plaques continentales intermédiaires d'Avalonia et d'Armorica (**Figure 2.2.1** ; de l'Ordovicien moyen au Carbonifère inférieur).

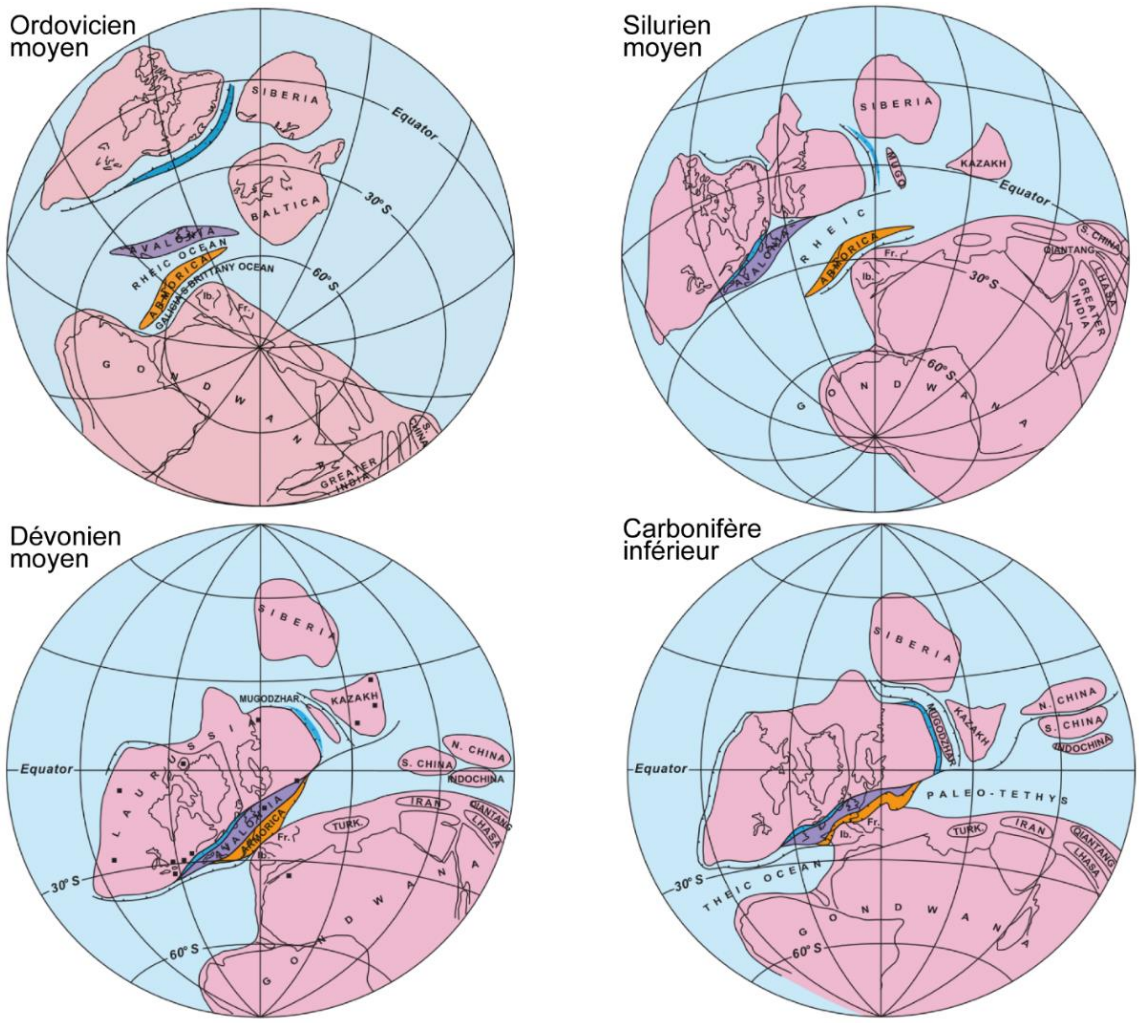


Figure 2.2.1: Reconstitutions paléozoïques de l'Ordovicien moyen (465 Ma) au Carbonifère inférieur (340 Ma) du Gondwana (en rose), du Laurussia (en rose), des microplaques tectoniques Armorica (en orange) et Avalonia (en violet) et des domaines océaniques, modifiées d'après Matte (2001).

Les plaques continentales intermédiaires sont elles-mêmes séparées par des domaines océaniques (Matte, 1986, 1991). La succession d'évènements tectoniques qui précède la collision entre la Laurussia (Laurentia-Baltica-Avalonia ou Euramerica) avec le Gondwana (du Dévonien moyen au Carbonifère inférieur, d'environ 385 à 345 Ma) engendre quatre grands domaines lithotectoniques, dont trois forment aujourd'hui le socle du Fossé Rhénan (**Figure 2.2.2** ; Krohe, 1992; McCann et al., 2006) : 1) le domaine Rhénohercynien (Franke, 1995), limité au sud par la faille de Hunsrück-Taunus ; 2) le domaine Saxothuringien (Kemnitz et al., 2002) et 3) le domaine Moldanubien (Schulmann et al., 2009). Du Viséen terminal au Stéphanien (d'environ 330 à 300 Ma), l'effondrement de la chaîne Varisque s'est traduit par une extension crustale généralisée et un amincissement de la chaîne, tandis que la convergence continentale se poursuit plus au nord (Praeg, 2004; Wilson et al., 2004; McCann et al., 2006; Ziegler et al., 2006).

2.2.1.2 Structures héritées du Paléozoïque

Le grain structural du Fossé Rhénan s'est établi dès le Paléozoïque, en particulier durant l'ultime phase tectonique de l'orogenèse Varisque au Permo-Carbonifère (Ziegler, 1990). La tendance structurale Varisque la plus marquante se manifeste par des structures d'orientation NE à ENE, qui correspondent dans le Fossé Rhénan aux zones de transfert décrites précédemment (**Figure 2.1.2** ; Schumacher, 2002). La deuxième tendance structurale s'illustre par des structures d'orientation globalement NNE, qui correspondent dans le Fossé Rhénan aux zones de décrochement sénestre cénozoïques (**Figure 2.2.2** ; Schumacher, 2002). Ces structures sont associées à des corps intrusifs et des amas de filons qui se sont mis en place du Carbonifère inférieur au Permien (Schumacher, 2002). Une autre tendance structurale Varisque se distingue par des systèmes de failles dextres d'orientation NO (en pointillés gris, **Figure 2.2.2**), situés à l'est et l'ouest du fossé (Ziegler, 1990; Edel and Weber, 1995), ainsi qu'au nord (Schumacher, 2002). Ces zones de cisaillement dextre pourraient avoir agi comme fractures de Riedel lors de la phase tardive de l'orogène (Arthaud and Matte, 1977). La dernière tendance structurale acquise au Paléozoïque se traduit par le développement de bassins sédimentaires et de seuils du Stéphanien à l'Autunien (Permien inférieur) (**Figure 2.2.2** ; Schumacher, 2002). Les bassins et les seuils permo-carbonifères sont recoupés actuellement par le Fossé Rhénan et correspondent, du nord au sud : au bassin de la Sarre, au seuil de l'Odenwald-Spessart, à la dépression du Kraichgau, au seuil du Nord de la Forêt Noire, à la dépression de Villé-Offenburg et pour finir, au seuil du Rhin supérieur principal et aux dépressions de Bourgogne et de Schramberg (**Figure 2.2.2** ; Boigk and Schöneich, 1970). Les bassins permo-carbonifères, parallèles aux zones de transfert, et les zones de cisaillement « rhénanes » orientées NNE, correspondent aux éléments structuraux majeurs qui forment le grain structural du Fossé Rhénan actuel (**Figure 2.2.2** ; Schumacher, 2002). Ces structures héritées de la chaîne Varisque sont des zones de faiblesse et constituent des zones de réactivation préférentielle lors de la mise en place et de l'évolution du fossé au cours du Cénozoïque (Sittler, 1985).

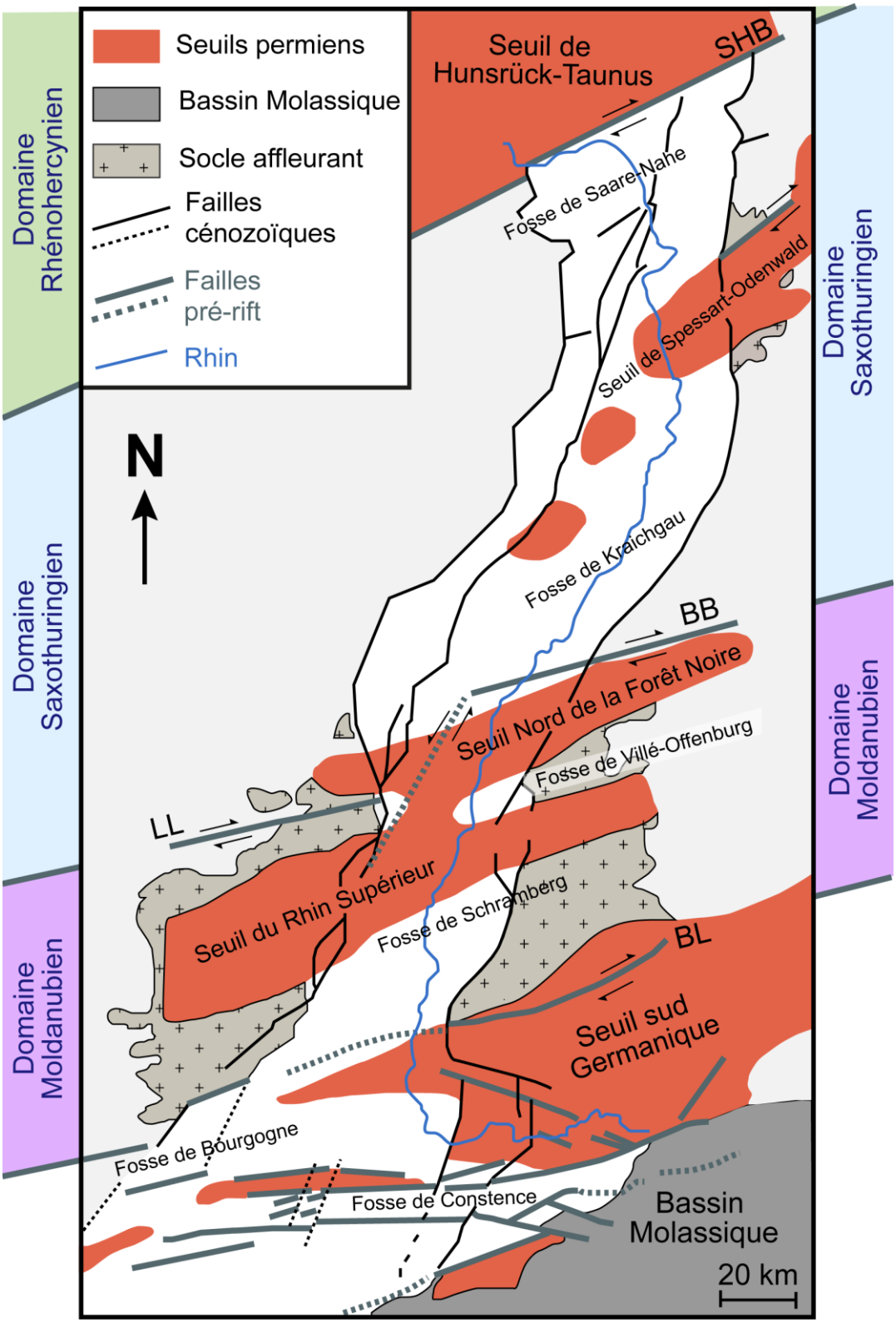


Figure 2.2.2: Carte structurale simplifiée du Fossé Rhénan représentant les structures majeures pré-rift (tardi-Paléozoïques, héritées de la chaîne Varisque) et les structures cénozoïques, modifiée d'après Roussé (2006) et réalisée à partir de Laubscher (1971), Boigk and Schöneich (1970), Edel and Fluck (1989) et Schumacher (2002).

2.2.2 Histoire tectono-sédimentaire mésozoïque

L'histoire tectono-sédimentaire mésozoïque du Fossé Rhénan a été contrôlée à long terme par une subsidence thermique régionale et à court terme (x 10 Ma) par une alternance de phases d'accélération et de décélération, en lien avec les variations de contrainte affectant la plaque Eurasienne (Jacquin et De Graciansky, 1998; Guillocheau et al., 2000; Robin et al., 2000). A la fin du Paléozoïque, la chaîne Varisque a été exhumée et les terrains découverts ont été érodés au profit d'une vaste pénéplaine. Les premiers dépôts d'âge Permien supérieur font suite à la relaxation de la chaîne Varisque et correspondent à des produits détritiques issus de l'érosion des massifs exhumés (**Figure 2.2.3**). Ces sédiments conglomératiques à gréseux se sont déposés en discordance dans les bassins permo-carbonifères (Ziegler, 1990, 1992).

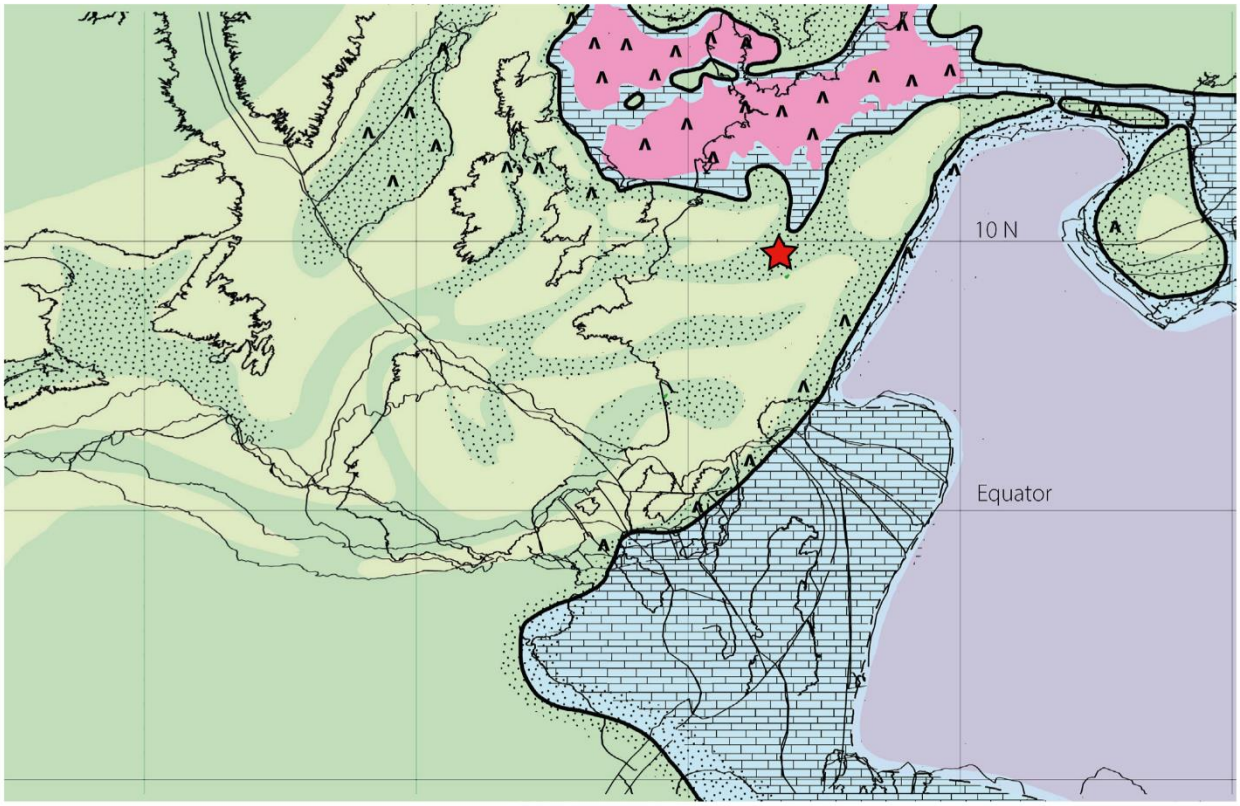


Figure 2.2.3: Carte paléogéographique du Permien supérieur (Lopingien ; 259.8-252.17 Ma) (Scotese and Schettino, 2017). *Les couleurs représentent : bleu foncé : marin profond ; bleu moyen : talus continental ; bleu clair : plateau continental ; vert clair : régions terrestres avec apport de sédiments ; vert foncé : zones émergées ; rose : bassin salifère (Zechstein). Les motifs : points : clastiques (boue, limon, sable, conglomérat) ; brique : carbonates. La ligne noire épaisse correspond au trait de côté et la ligne noire fine en pointillés au bord du plateau continental. La paléo-position supposée du Fossé Rhénan est indiquée par une étoile rouge.*

Dans la zone d'étude et plus particulièrement dans les Vosges, le Permien supérieur (Lopingien) apparait sous forme de deux assises constituées de dépôts fluvio-lacustres, qui correspondent à la formation des Grès d'Annweiler (Buntsandstein inférieur; Aichholzer et al., 2016). La transition Permien/Trias est marquée par un hiatus stratigraphique qui résulte des conditions climatiques arides encourues au Trias inférieur (Indusien, d'environ 252 à 251 Ma ; **Figure 2.2.4**), défavorables au développement et à la préservation de la faune et de la flore (Bourquin et al., 2006). Le manque de fossiles dans les formations du Trias inférieur empêche le positionnement précis de la limite Permien/Trias.

2.2.2.1 Trias

Le Trias est contemporain de l'éclatement de la Pangée et du développement de bassins sédimentaires dans des conditions climatiques globalement chaudes et arides (Bourquin et al., 2006; et les références associées). La succession triasique caractéristique des bassins situés à l'ouest de la Téthys, décrite notamment par Dubois and Umbach (1974) et Courel et al. (1980), correspond tout d'abord à des dépôts de système fluviatile et de plaine d'inondation (faciès Buntsandstein ; Trias inférieur à Trias moyen), suivis de dépôts marins et évaporitiques (faciès Muschelkalk ; Trias moyen) puis de dépôts à dominance évaporitique et fluviatile (faciès Keuper ; principalement Trias supérieur) (**Figure 2.2.4**).

Les premiers sédiments d'âge Mésozoïque correspondent aux dépôts continentaux du Buntsandstein moyen (Olénékien, Trias inférieur), qui témoignent d'un vaste système de plaine d'inondation dans lequel se développait un système fluviatile (Bourquin et al., 2009). Ce système fluviatile a évolué de l'ouest vers le sud-ouest, depuis les reliefs du massif armoricain vers le bassin germanique (Bourquin et al., 2006). Le Buntsandstein moyen décrit dans la zone d'étude est constitué du Conglomérat basal, suivi des Grès Vosgiens (Duringer et al., 2019) et complétés par le Conglomérat Principal, aussi appelé Poudingue de Saint-Odile (Ménillet et al., 2015). Les formations détritiques continentales sommitales du Groupe du Buntsandstein (Buntsandstein supérieur ; Anisien, Trias moyen) correspondent aux Couches intermédiaires et aux Grès à Voltzia (Ménillet et al., 2015; Duringer et al., 2019).

La succession sédimentaire du Groupe du Buntsandstein reflète le passage progressif d'un système d'érosion des massifs cristallins vers un système fluviatile (Grès à Voltzia ; Bourquin et al., 2009). L'évolution de ce système fluviatile en un système fluvio-marin à l'Anisien (d'environ 247 à 242 Ma ; Bourquin et al., 2011) est enregistrée les premiers faciès du Muschelkalk (**Figure 2.2.4**), qui traduisent un milieu de dépôt correspondant à une vasière marine peu profonde. Les formations stratigraphiques associées à cette période correspondent au Grès Coquillier et aux Couches à Myacites, suivis des dépôts marneux des Couches à Térébratules et de la Formation de Wellenmergel, puis aux dépôts dolomitiques de la Formation de Wellenkalk, de la Formation de Schaumkalk et des Couches à *Myophoria Orbicularis* (Aichholzer, 2019). Ces formations sont complétées par les Marnes bariolées, puis la Dolomie à lingules (ou Couches Blanches) (Ménillet et al., 2015; Aichholzer et al., 2016), attribuées au Muschelkalk moyen (Ladinien, d'environ 242 à 237 Ma). La succession de ces faciès illustre le développement d'une lagune sursalée.

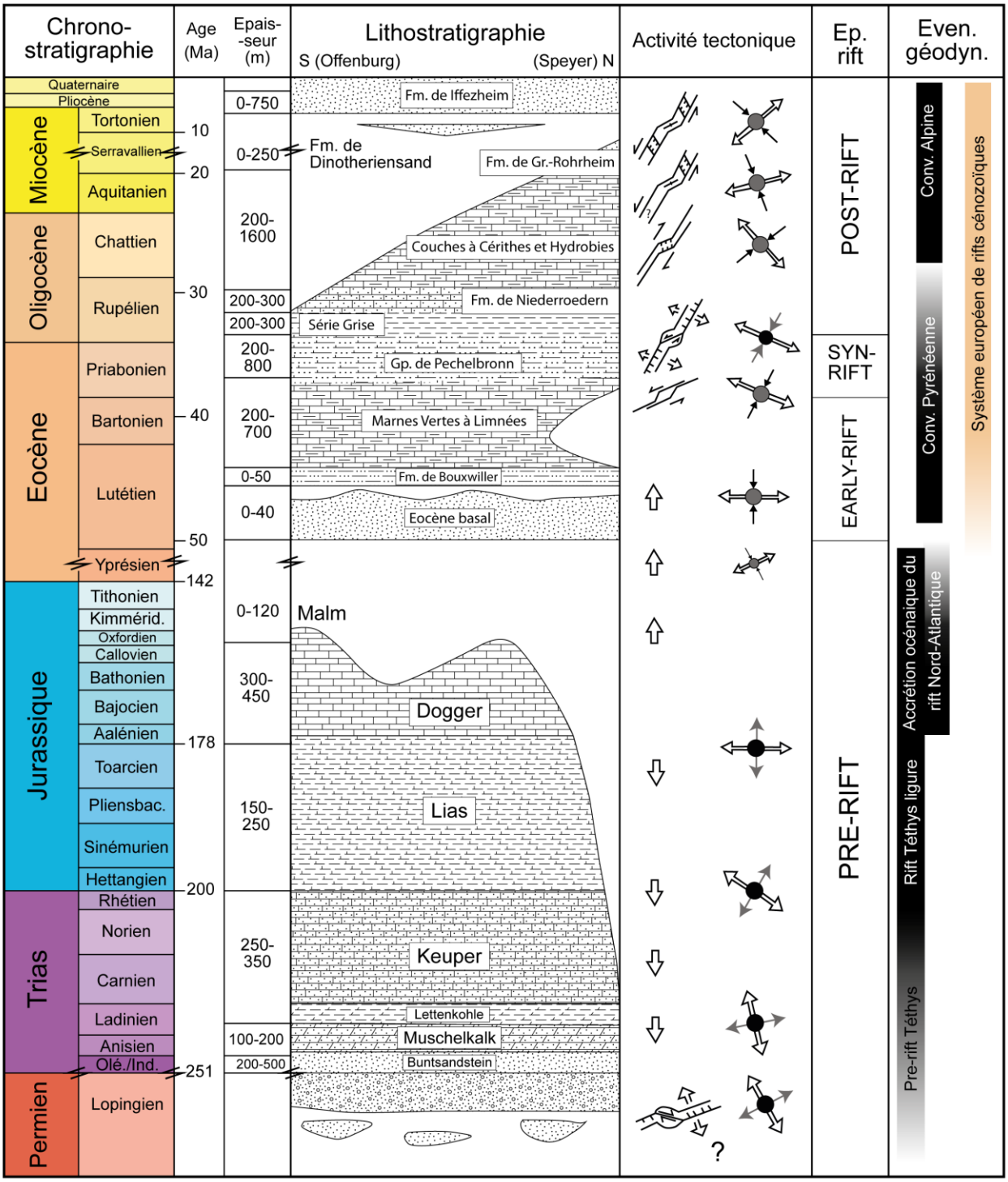


Figure 2.2.4: Aperçu des variations de litho-faciès à travers le Fossé Rhénan, d'Offenburg à Speyer, en fonction de la charte chronostratigraphique et avec les ensembles lithostratigraphiques majeurs, modifié d'après Böcker (2015) et construit à partir de Grimm et al. (2011), Geyer and Gwinner (2011), STDKe (2012). *Le contexte structural et géodynamique est modifié d'après Bossennec (2019), construit à partir de Schumacher (2002) et Blaise et al. (2016) et les épisodes de rifting du Fossé Rhénan associés sont indiqués. Les périodes de subsidence au Mésozoïque sont représentées par des grandes flèches blanches vers le bas et pour les périodes d'uplift, vers le haut. Les orientations des paléo-contraintes : σ1 en noir, σ2 en gris et σ3 en blanc. Abréviations : Kimmérid. : Kimméridgien ; Pliensbac. : Pliensbachien ; Olé./Ind. : Olénékien/Indusien ; Ep. : Épisodes ; Even. géodyn. : Évènements géodynamiques ; Conv. : Convergence.*

Les dépôts marneux et évaporitiques du Ladinien décrits précédemment sont surmontés par le dépôt du Calcaire à Entroques formé essentiellement de bancs calcaires massifs et des Couches à Cératites, composées d'une alternance de bancs calcaires et de couches argilo-marneuses (Ménillet et al., 2015). Selon les interprétations, ces formations seraient synchrones (Duringer, 1984; Aigner, 1985) ou diachrones (Duringer et Hagdorn, 1987). Quoiqu'il en soit, ces formations stratigraphiques marquent le développement d'une plateforme carbonatée (**Figure 2.2.5**), comme en témoigne le Calcaire à Térébratrules sus-jacent, constitué d'épais bancs calcaires riches en térébratules et récifs d'huîtres (Ménillet et al., 2015; Aichholzer, 2019). La disparition progressive des bancs calcaires annonce la réduction de la plateforme carbonatée au profit d'une sédimentation littorale, caractérisée par des dépôts de silt et de marnes dolomitiques (Duringer, 1984; Duringer and Doubinger, 1985). Cette phase de régression marine entraîne la mise en place d'une vasière littorale et de marais côtiers (Duringer and Hagdorn, 1987).

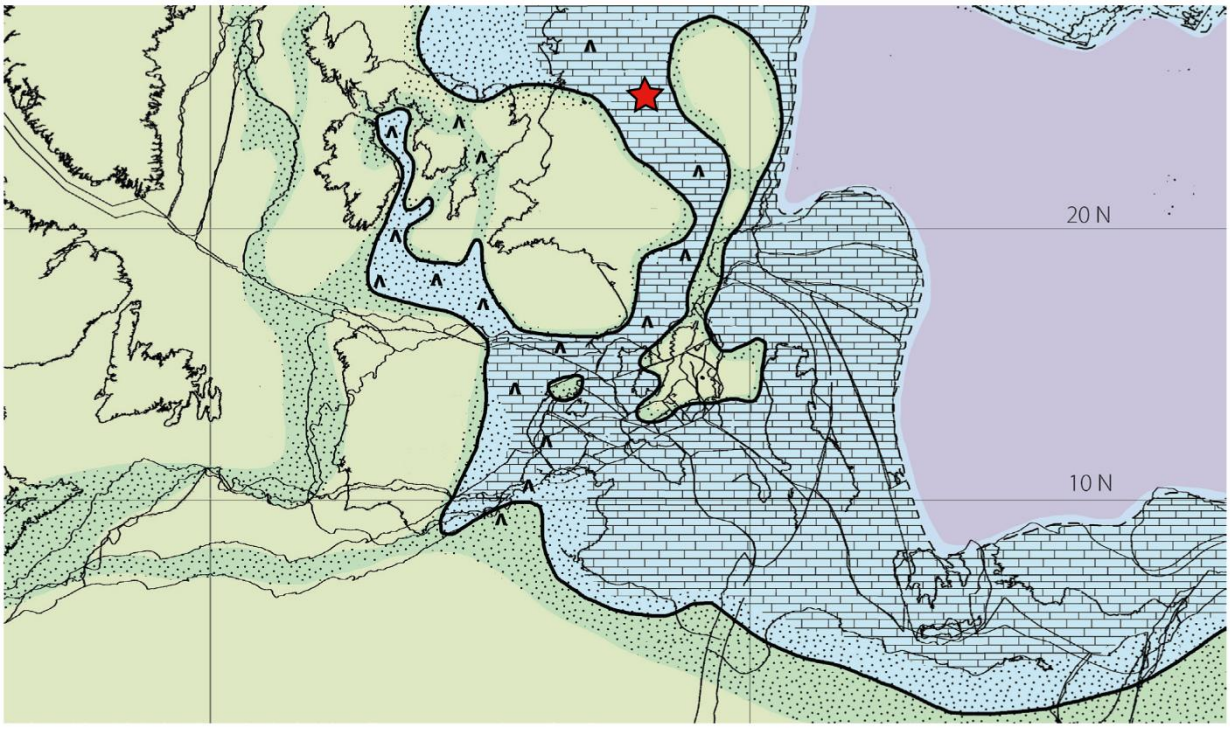


Figure 2.2.5: Carte paléogéographique du Trias moyen au début du Trias supérieur (Ladinien et Carnien : 242-227 Ma) (Scotese and Schettino, 2017). *La description des couleurs et des symboles se trouve dans la légende de la* ***Figure 2.2.3****.*

Le passage au Trias supérieur est souligné par le dépôt de la Lettenkohle (Keuper ; **Figure 2.2.4**), qui marque un environnement marin restreint (Bourquin et al., 2006; et les références associées). Cette période est enregistrée par le dépôt de la formation des Marnes irisées, correspondant au faciès le plus typique du Trias germanique. Les assises du Trias supérieur sondées dans le sous-bassin de Pechelbronn sont nombreuses et correspondent aux Marnes irisées inférieures, au Grès à roseaux, aux Argiles bariolées intermédiaires, à la Dolomie de Beaumont, aux Argiles rouges de Chanville, puis aux Argiles bariolées dolomitiques (Ménillet et al., 2015; Aichholzer, 2019). Au Carnien (d'environ 237 à 227 Ma), le déplacement du dépocentre principal vers l'ouest et le nord entraîne l'individualisation du Bassin de Paris par rapport à la marge occidentale du Bassin Germanique (Bourquin and Guillocheau, 1996). La sédimentation propre à la région du Fossé Rhénan s'est ensuite développée vers l'ouest jusqu'à la fin du Norien (environ 208 Ma), passant d'un système fluviatile anastomosé à un milieu lacustre. Une discordance majeure associée à la phase tectonique éo-cimmérienne isole les dépôts régressifs du Norien des dépôts transgressifs du Rhétien, qui correspondent alors aux précurseurs de la transgression liasique (**Figure 2.2.6** ; Jacquin and de Graciansky, 1998). Au Rhétien, l'ouverture de l'océan Téthys ligure dans le domaine alpin conduit au développement d'un régime épicontinental marin dans la région (Grès Rhétiens et Argiles de Levallois ; Aichholzer, 2019). L'association de faciès des Grès Rhétiens témoigne d'un environnement marin calme, restreint et peu oxygéné, auquel se mêlent des apports fluviatiles (Ménillet et al., 2015).

2.2.2.2 Jurassique

Le Jurassique est une période marquée par le dépôt de plateformes carbonatées à faciès oolithique/bioclastique étendu (Pomar and Hallock, 2008), qui se sont développées dans de vastes mers épicontinentales et dans les domaines de rift à l'ouest de la Téthys ligure (Brigaud et al., 2014; Ruhl et al., 2016; et les références associées). Les séries du Jurassique correspondent à un ensemble de plateformes carbonatées recoupées par des dépôts argileux d'offshore inférieur, qui marquent des épisodes d'ennoiement. Brigaud et al. (2014) ont identifié dans le Bassin de Paris, les phases successives de développement et de réduction des plateformes carbonatées du Jurassique. Les phases successives qui ont été identifiées dans l'enregistrement sédimentaire de la zone d'étude sont décrites ci-après, de **1** à **5** (développement) et de **a** à **d** (réduction). Les âges absolus sont issus de la charte chronostratigraphique internationale proposée par Cohen et al. (2013; révisée en 2019). L'ensemble des formations préservées dans la zone d'étude est détaillé, notamment à partir de Schnaebele (1948), Ménillet et al. (2015) et Aichholzer (2019), et toutes les références associées.

Jurassique inférieur (Lias) (**Figure 2.2.7**):

(1) De l'Hettangien au Sinémurien inférieur (**Figure 2.2.7** ; d'environ 200 à 195 Ma) : dépôt de la Formation de Hochfelden, composée de l'alternance des Marnes et calcaires à Gryphées (Schnaebele, 1948). La partie basale de cette formation est composée de schistes bitumineux (Ménillet et al., 2015), correspond à l'une des principales roches-mères de cette étude (**Table 1.2.1** et **Figure 1.2.1**).

a. La Formation d'Obermodern (environ 192 Ma) : correspond à l'équivalence des Argiles à *Promicroceras* décrites en Lorraine (Hanzo and Espitalié, 1994). Cette formation correspond à une succession d'argiles calcaires, grossièrement feuilletées, carbonatées, silto-gréseuses, micacées et pyriteuses (Ménillet et al., 2015).

(2) Le Calcaire de Gundershoffen du Sinémurien supérieur (environ 192 Ma) : aussi désigné comme le Calcaire à *Raricostatum*, est argileux et se développe sur quelques décimètres d'épaisseur (Ménillet et al., 2015).

b. La Formation de Mutzenhouse du Pliensbachien supérieur (environ 185 Ma) : correspond aux Argiles à *Amalthées* décrites en Lorraine (Hanzo and Espitalié, 1994). Cette série correspond à l'ensemble des Marnes à Septaria, des Marnes à ovoïdes et des Marnes feuilletées (Aichholzer, 2019).

(3) Le Calcaire de Kirrwiller du Pliensbachien supérieur (environ 183 Ma) : correspond au Grès médioliasique décrit en Lorraine (Hanzo and Espitalié, 1994). Dans la zone d'étude cette formation ne se retrouve que sur quelques décimètres d'épaisseur et correspond à un calcaire grenu très fossilifère (Ménillet et al., 2015).

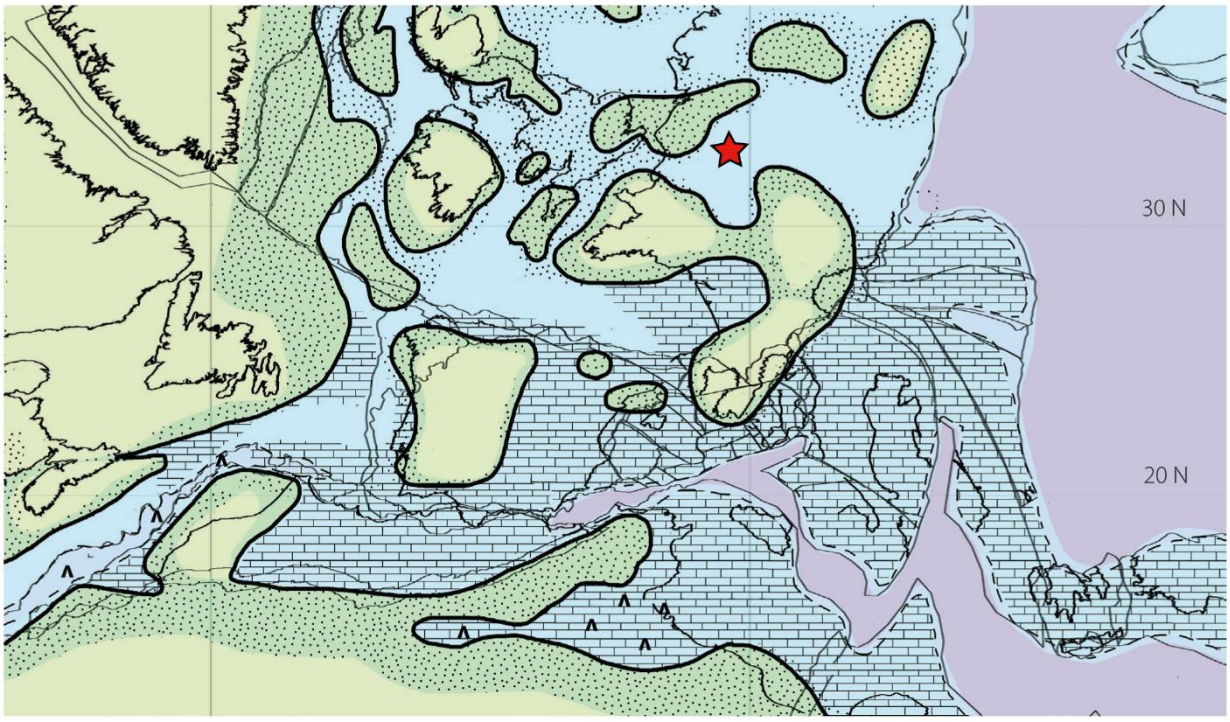


Figure 2.2.6: Carte paléogéographique du début du Jurassique (Hettangien et Sinémurien : 201.3-190.8 Ma) (Scotese and Schettino, 2017). *La description des couleurs et des symboles se trouve dans la légende de la* ***Figure 2.2.3****.*

c. Les Marnes à Posidonomyes (Toarcien inférieur), la formation de Schillersdorf (Toarcien moyen à supérieur) et la formation de Printzheim (environ 180 Ma) : les Marnes à Posidonomyes correspondent aux « Schistes Cartons » décrits en Lorraine (Maubeuge, 1948; Théobald and Maubeuge, 1949) et sont composées de marnes feuilletées bitumineuses et de lentilles de calcaires gréseux (Ménillet et al., 2015). Cette formation correspond à la roche-mère mésozoïque principale de cette étude (**Table 1.2.1** et **Figure 1.2.1**). La formation de Schillersdorf correspond à la succession des Marnes à Bifrons et des Couches à Crassum décrites en Lorraine (Mégnien, 1980; Hanzo et al., 1992; Hanzo and Espitalié, 1994) ; dans la zone d'étude, elles sont majoritairement constituées de marnes intercalées de nodules calcaires et de nodules phosphatés (Ménillet et al., 2015). La formation de Printzheim se rapporte très probablement aux Marnes à Voltzi décrites en Lorraine (Hanzo and Espitalié, 1994) et est constituée d'argiles silteuses calcaires et de marnes silteuses, riches en petits mollusques (Ménillet et al., 2015).

L'Aalénien est associé à une réorganisation cinématique majeure des plaques tectoniques (Ricou, 1994), en relation avec le doming de la mer du Nord (Underhill and Partington, 1993). Cette période est marquée dans l'enregistrement sédimentaire par la discordance mi-cimmérienne (Ziegler, 1990), caractérisée par une régression majeure qui délimite le cycle transgressif-régressif d'âge Toarcien-Aalénien du cycle transgressif-régressif d'âge Bajocien-Bathonien inférieur (De Graciansky and Jacquin, 2003; et les références associées). Contrairement au Bassin de Paris, l'Aalénien décrit dans le Jura souabe apparait plus développé et est caractérisé par des faciès marins ouverts (Dietl and Etzold, 1977; Dietl, 1978).

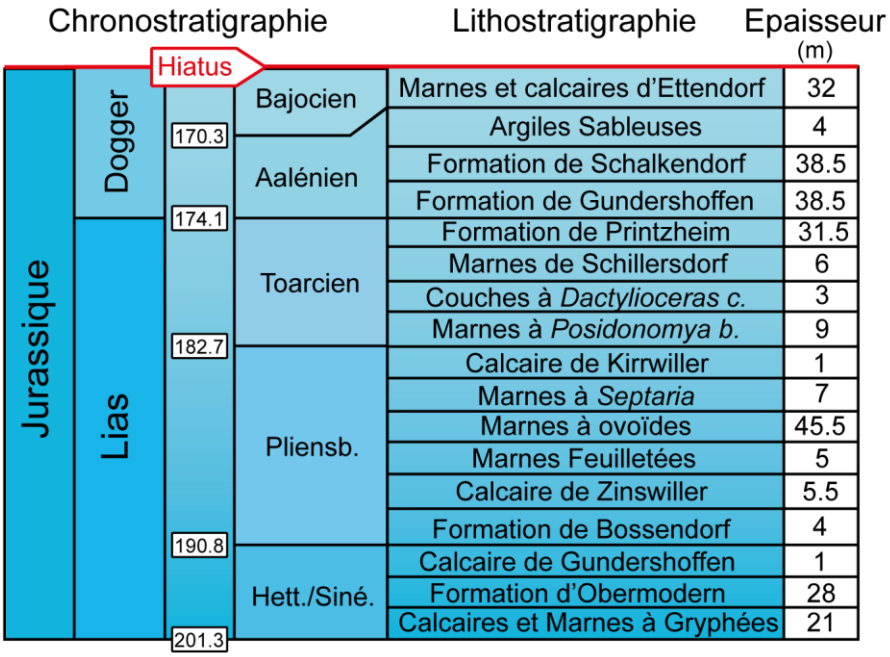


Figure 2.2.7: Log chrono-lithostratigraphique et épaisseurs des formations d'âge Jurassique traversées par le puits géothermique GRT-1 situé à Rittershoffen, dans le sous-bassin de Pechelronn, construit à partir de Duringer et al. (2019).

Dans la zone d'étude, les premiers dépôts d'âge Aalénien sont associés à la formation de Gundershoffen, constituée de marnes et d'argiles calcaires silteuses (**Figure 2.2.7** ; Ménillet et al., 2015). Celle-ci est surmontée par la formation de Schalkendorf, constituée de silts argileux et de calcaires à passées sableuses (**Figure 2.2.7** ; Ménillet et al., 2015). Celle-ci est surmontée par les Argiles Sableuses (**Figure 2.2.7**), parfois regroupées avec le Bajocien inférieur (Ménillet et al., 2015). L'ensemble de ces formations a ensuite évolué jusqu'au retour épisodique de la plate-forme carbonatée au début du Bajocien, puis de façon bien établie au Bajocien supérieur (exemple de la Grande oolithe ; Ménillet et al., 2015).

(4) Les Marnes et Calcaires d'Ettendorf du Bajocien inférieur (environ 170 Ma) : l'ensemble correspond majoritairement dans la zone d'étude à une succession d'argiles et de marnes sableuses (Schirardin, 1960). Les calcaires qui se sont développés durant cette période correspondent aux Calcaires médians, aux Calcaires d'Ettendorf et aux Calcaires de Mietesheim. Ce complexe se termine par la présence des Marnes de Grassendorf, puis des Calcaires et Marnes de Griesbach (Ménillet et al., 2015; Aichholzer, 2019).

d. Les Marnes de Longwy, ou Marnes à *Ostrea acuminata,* du Bajocien supérieur (environ 169 Ma) : cette formation ne représente que 2 à 3 m d'épaisseur dans la zone d'étude et se divise en un faciès marneux et une lumachelle de petites huîtres. Ce faciès évolue progressivement en un calcaire bioclastique à petites oolites puis passe à la formation de la Grande Oolithe (Bajocien supérieur) (Aichholzer, 2019). Le faciès type de la Grande Oolithe correspond à d'épais bancs calcaires contenant des oolites contiguës et quelques bioclastes, irrégulièrement répartis.

Jurassique moyen (Dogger): en partie préservé dans la zone d'étude.

(5) Les Marnes et calcaires marneux à *Parkinsonia ferruginea* et les Marnes et calcaires à *Rhynchonella alemanica (R. varians)* du Bathonien (environ 168 Ma) : ces formations sont majoritairement constituées d'alternances marno-calcaires (Ménillet et al., 2015; Aichholzer, 2019). Dans la zone d'étude, la limite maximale des séries jurassiques conservées correspond à la formation des Marnes et calcaires à *Rhynchonella alemanica*.

Dans le Fossé Rhénan méridional, les séries du Malm (Jurassique supérieur) ont été préservées, notamment jusqu'à l'Oxfordien supérieur (faciès Séquanien) dans la région du Sundgau (Courtot et al., 1972; Hirlemann, 1972; Sittler, 1972; Wannesson, 1998). Bien qu'elles soient absentes dans le sous-bassin de Pechelbronn, il est évident que ces séries se sont déposées dans l'entièreté de la plateforme Franconienne (**Figure 2.2.8**), avant qu'elles n'aient été érodées graduellement dans le Fossé Rhénan (**Figure 2.2.9** ; Ziegler, 1990). La stratigraphie et les faciès-type des formations de la base du Lias à l'Oxfordien-Kimméridgien, qui ont été préservé au sud du Fossé Rhénan (**Figure 2.2.9**), sont décrits notamment par Hirlemann (1972) et Aichholzer (2019).

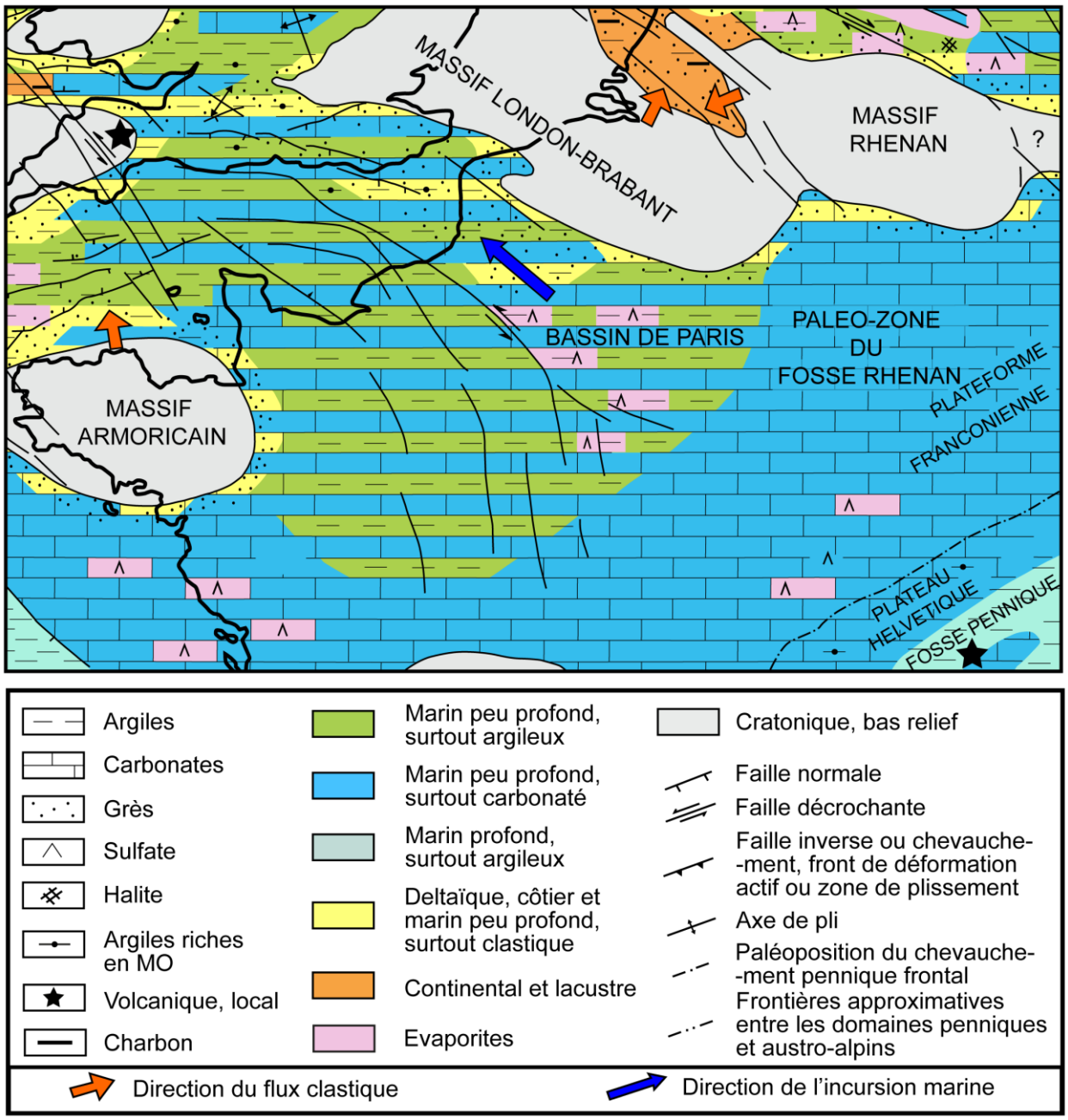


Figure 2.2.8: Carte paléogéographique de la partie ouest de l'Europe occidentale au Kimméridgien/Tithonien (Jurassique supérieur), cadrée sur la paléo-zone du Fossé Rhénan, modifiée d'après Ziegler (1990) et réalisée principalement à partir de Brand and Hoffman (1963), Kölbel (1968), Gwinner (1971), Czerminski and Pajchlowa (1975), Slaczka (1976), Sokolowski et al. (1976), Mégnien (1980), Hamar et al. (1983), Jubitz et al. (1987) et Færseth and Pederstad (1988).

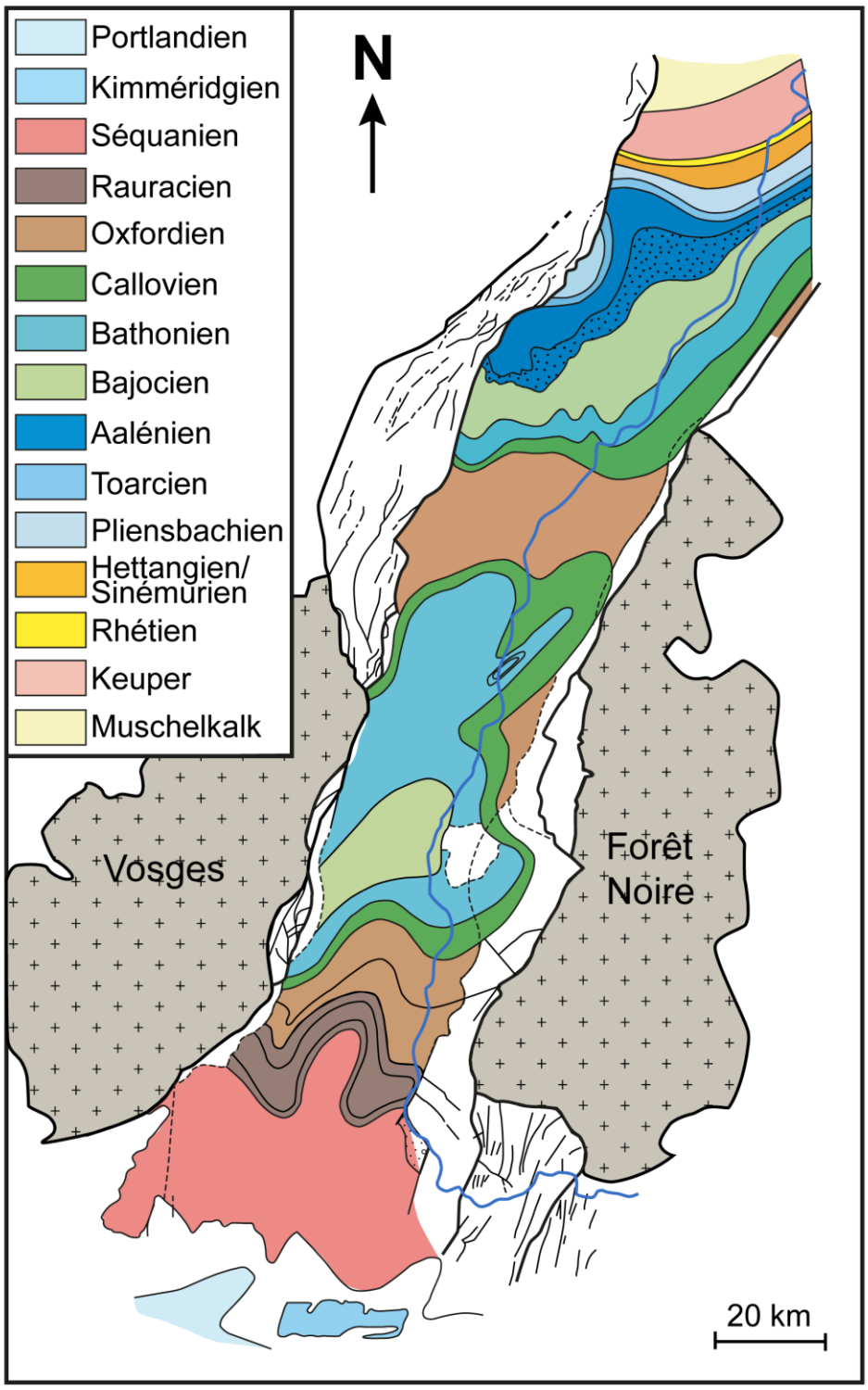


Figure 2.2.9: Ecorché géologique du Fossé Rhénan anté-Tertiaire, modifié d'après Wannesson (1998).

2.2.2.3 Hiatus sédimentaire Jurassique supérieur/Paléocène

Les sédiments pré-rift les plus jeunes préservés dans le Fossé Rhénan sont d'âge Oxfordien-Kimméridgien (Wannesson, 1998). La majeure partie du Jurassique supérieur et l'ensemble du Crétacé sont absents sous les dépôts cénozoïques du Fossé Rhénan (**Figure 2.2.9** ; Schnaebele, 1948; Robert, 1985; Duringer, 1988; Ziegler, 1990; Wannesson, 1998; Ménillet et al., 2015; Aichholzer, 2019). De façon plus générale, l'est du Bassin de Paris, le Champ de fractures de Saverne, le Fossé Rhénan et la Plate-forme Franconienne ne présentent pas de sédiments crétacés (**Figure 2.2.10** ; Chantraine et al., 1996). Son absence peut résulter de la combinaison entre le faible niveau marin eustatique du début du Crétacé (Scheck-Wenderoth et al., 2008) et le soulèvement du « Bouclier Rhénan » (Cloos, 1939; Illies, 1975; Duringer, 1988; Geyer et al., 1991; Ziegler, 1994; Walter, 1995; Schumacher, 2002; Le Roux and Harmand, 2003; Timar-Geng et al., 2006; Bourgeois et al., 2007; Scheck-Wenderoth et al., 2008). Le « Bouclier Rhénan » correspond morphologiquement à un arc de 400 à 500 km de diamètre, qui a émergé au Crétacé pendant la phase tectonique Cimmérienne (Late Cimmerian Unconformmity, LCU) incluant le Fossé Rhénan, le Massif Rhénan, le Fossé Rhénan Inférieur et la dépression de la Hesse (Cloos, 1939). Sa surrection est attribuée à un flambage lithosphérique (Bourgeois et al., 2007) ou à la remonté d'un panache mantellique (Illies, 1975; Ziegler, 1994; Bourgeois et al., 2007).

La poursuite du rifting de la dorsale Atlantique Nord a entraîné au Crétacé supérieur la convergence de la plaque africaine vers la plaque européenne et plus tard, au Campanien (environ 83 Ma), la convergence du bloc ibérique vers la plaque européenne (Rosenbaum et al., 2002). En France et dans les îles Britanniques, une baisse de l'activité tectonique est enregistrée et entraîne la subsidence du « Bouclier Rhénan » (Schumacher, 2002). Au Paléocène, une deuxième phase de compression intraplaque s'est établie suite à la collision du prisme orogénique alpin avec le domaine Briançonnais (phase tectonique Laramienne ; Ziegler, 1987). Cette phase de compression a entraîné un plissement modéré et un basculement vers le sud des séries mésozoïques préalablement déposées dans toute la future zone du Fossé Rhénan (Sittler, 1967; Ziegler, 1990; Lutz and Cleintuar, 1999; Bourgeois et al., 2007; Grimmer et al., 2017). Ces plis ont formé des anticlinaux à l'aplomb des seuils permiens et des synclinaux dans le Fossé de Bourgogne et le Fossé de Kraichgau (Schumacher, 2002). La série sédimentaire pré-rift préalablement déposée (du Permien au Jurassique supérieur) et légèrement plissée, a ensuite été graduellement érodée du nord vers le sud, entraînant une lacune stratigraphique croissante vers le nord dans la future zone du Fossé Rhénan (**Figure 2.2.9**). Ainsi, l'érosion massive et graduelle de la série sédimentaire pré-rift empêche de positionner précisément les éventuelles paléo-lignes de rivage des mers du Crétacé (Ziegler, 1990).

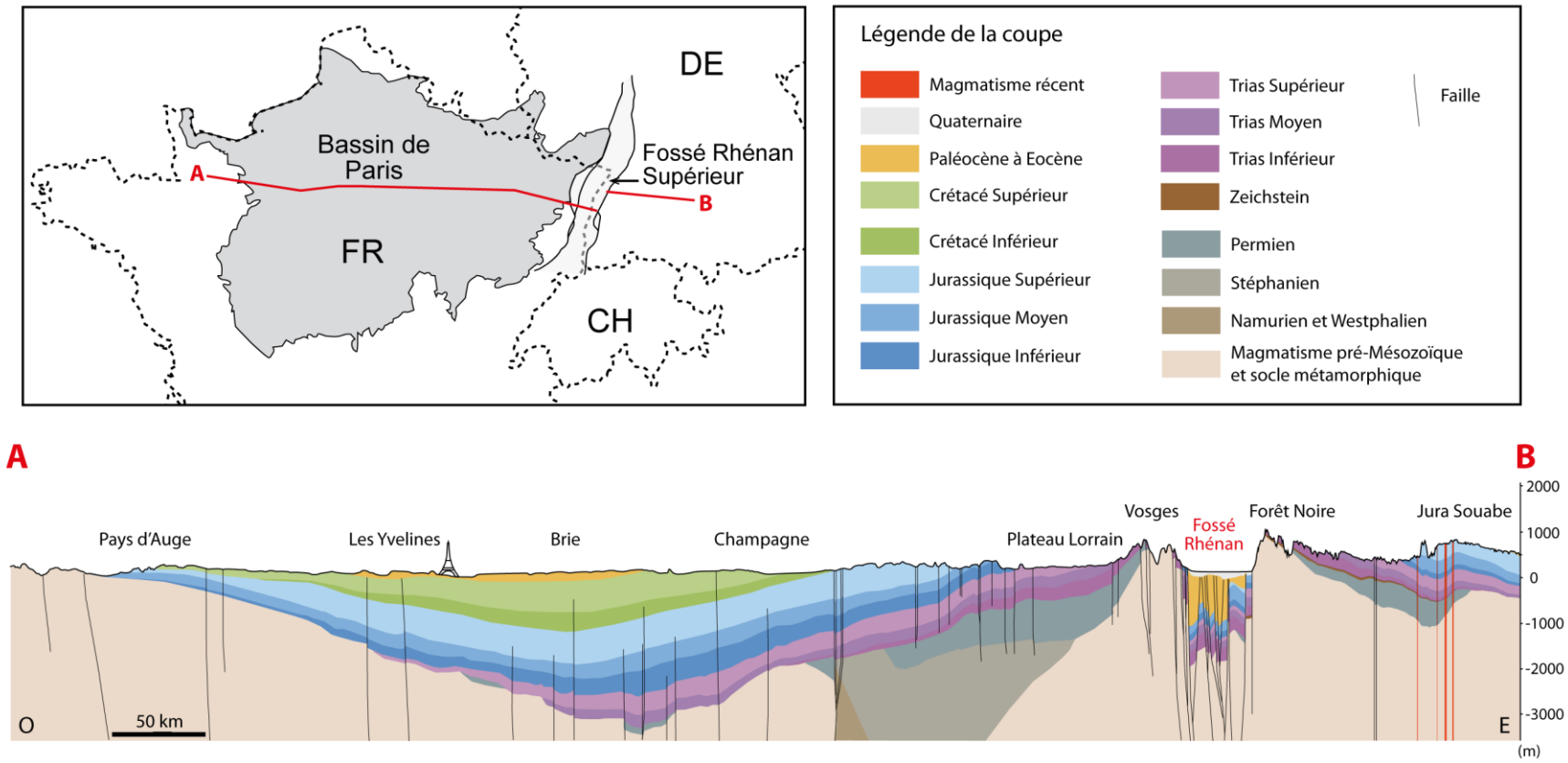


Figure 2.2.10: Coupe géologique montrant la couverture sédimentaire du Bassin de Paris, du Fossé Rhénan Supérieur et de la partie ouest du Bassin germanique, dessinée par Laurent Beccaletto (BRGM) à partir du colloque de l'AGBP (2014) et de l'Equipe du projet GeORG (2013). *Encart en haut à gauche : limites du Bassin de Paris en gris foncé et du Fossé Rhénan en gris clair, avec le tracé de la coupe en rouge. Abréviations : FR : France ; DE : Allemagne ; CH : Suisse.*

2.3 Histoire syn- et post-rift du Fossé Rhénan

Le Fossé Rhénan peut être interprétée à l'origine comme un rift passif (Michon and Merle, 2005) ou un rift contrôlé par la remonté d'un plume mantellique chaud selon des contraintes compressives nord-sud (**Figure 2.3.1** ; Villemin and Bergerat, 1987; Reicherter et al., 2008).

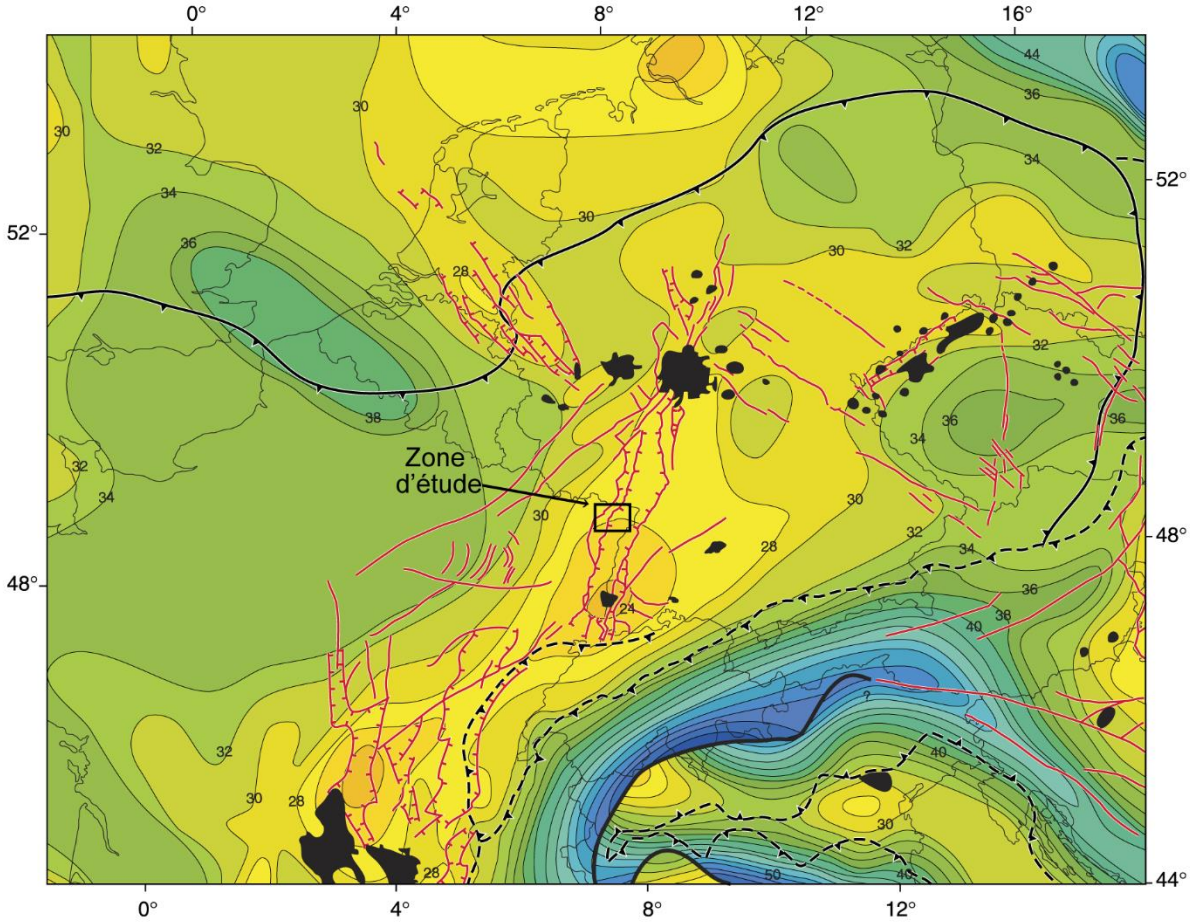


Figure 2.3.1: Carte de la profondeur de la discontinuité du Moho, selon un intervalle de contour de 2 km avec la position de la zone d'étude, la superposition des systèmes de failles ECRIS en lignes rouges et les centres volcaniques en noir, modifiée d'après Dèzes et al. (2004) et basée sur Dèzes and Ziegler (2002).

La mise en place de l'ECRIS est synchrone de l'orogenèse Pyrénéenne et s'est poursuivi pendant l'orogenèse Alpine (Ziegler, 1992; Sissingh, 1998; Dèzes et al., 2004; Prodehl and Haak, 2006). Ainsi, l'histoire tectono-sédimentaire du Fossé Rhénan est majoritairement contrôlée par la réactivation de structures héritées du Paléozoïque lors des phases orogéniques pyrénéennes et alpines (Villemin and Bergerat, 1987; Dewey and Windley, 1988), les variations eustatiques se superposant aux phases successives de subsidence et de soulèvement (**Figure 2.2.4** ; Frisch, 1981; Derer, 2003; Sissingh, 2003). De nombreuses études démontrent que le remplissage sédimentaire du fossé enregistre une évolution tectonique polyphasée (Huismans et al., 2001; Schumacher, 2002; Reicherter et al., 2008). Schumacher (2002) par exemple, a étudié l'évolution du Fossé Rhénan à partir de la variation de localisation et d'épaisseur des dépocentres majeurs dans le temps et dans l'espace. L'auteur analyse les déplacements des dépocentres pour comprendre les variations de la subsidence au sein du fossé en fonction de l'évolution des champs de contrainte régionaux.

2.3.1 Période early-rift du Lutétien au Bartonien

La phase de rift précoce, dite *early-rift,* a débuté au Lutétien (**Figure 2.3.2**a et **Figure 2.3.3**) et se caractérise par des pointements basaltiques d'origine profonde (Schumacher, 2002; Lutz et al., 2013). Ils correspondent notamment dans la zone d'étude aux basaltes de Gundershoffen (Ménillet et al., 2015; et les références associées), datés à - 44 Ma (Lippolt et al., 1974).

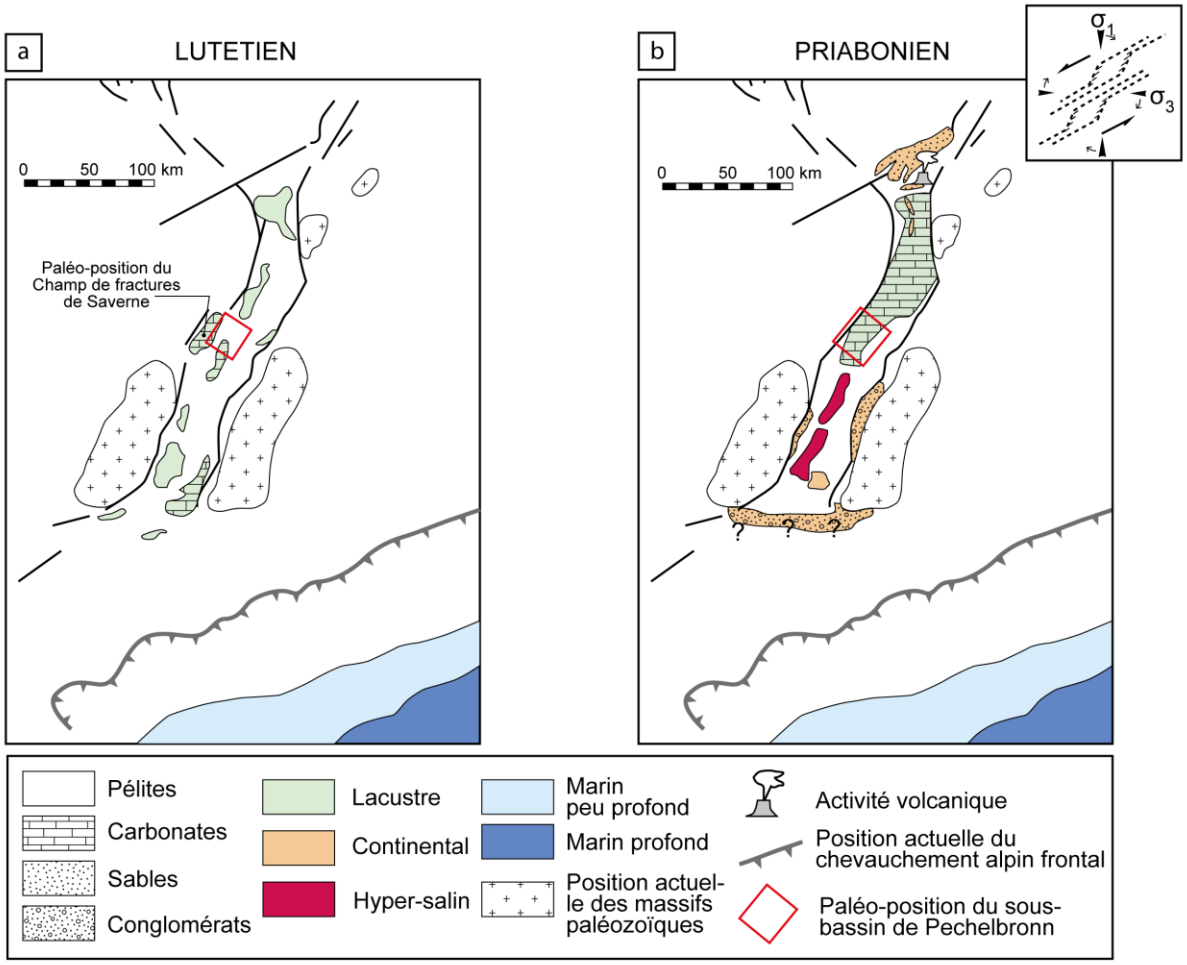


Figure 2.3.2: Reconstitutions paléogéographiques simplifiées du Fossé Rhénan et du Bassin Molassique suisse au Lutétien (a ; stade early-rift) et et Bartonien (b ; stade début syn-rift), modifiées d'après Berger et al. (2005), Roussé (2006) et Le Metayer (2007). *L'encart : modèle cinématique (modifié d'après Schumacher, 2002) et orientations des paléo-contraintes associées (Schumacher, 2002; réalisé à partir de Villemin et Bergerat, 1987).*

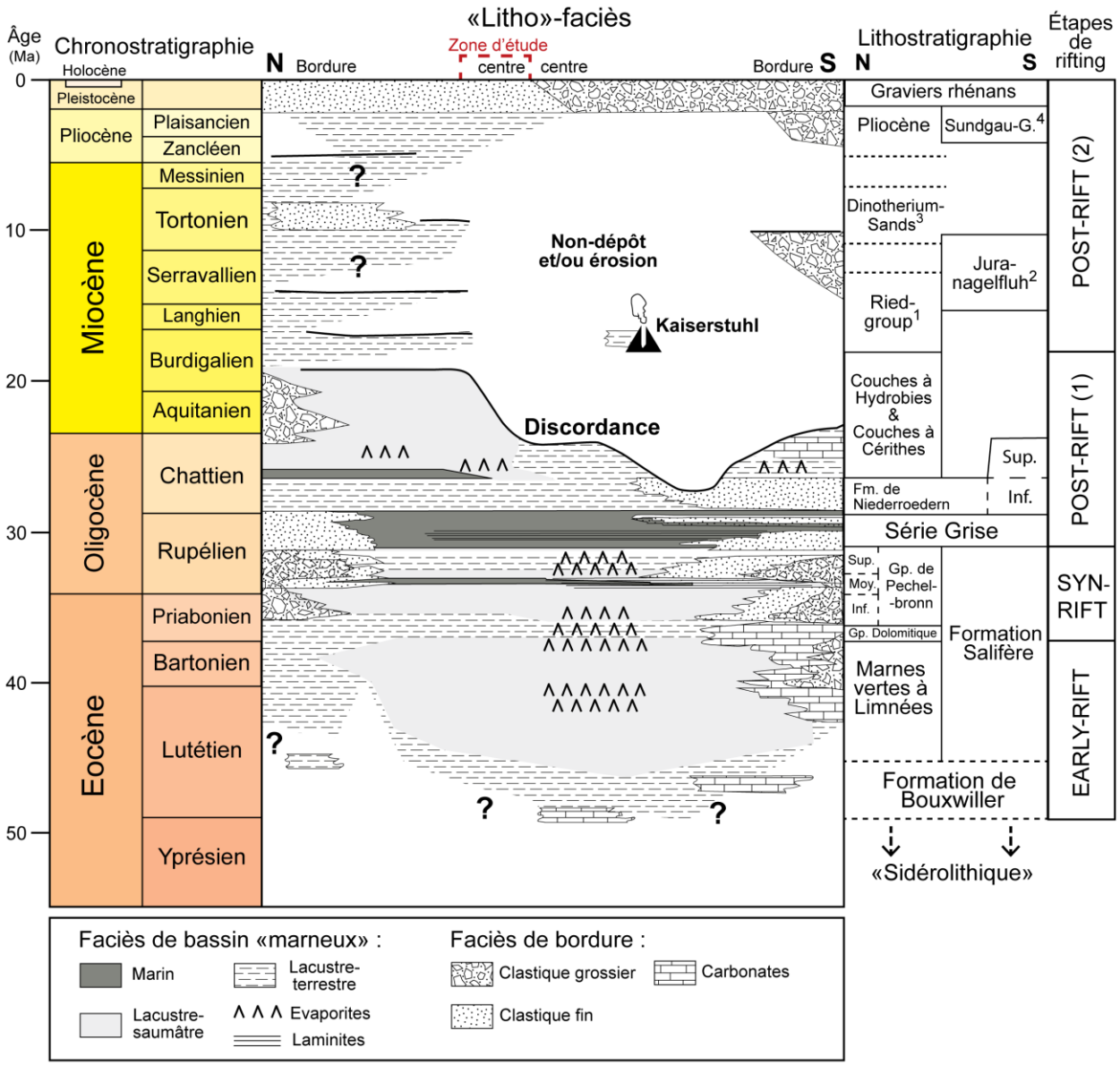


Figure 2.3.3: Coupe longitudinale à travers le Fossé Rhénan du nord vers le sud, montrant les variations des épaisseurs et des litho-faciès des formations tertiaires en fonction du temps et de la position dans le bassin, modifiée d'après Hinsken et al. (2011) et construite d'après Von Eller and Sittler (1974). *Abréviations : Gp. : Groupe ; Sup. : supérieur ; Moy. : moyen ; Inf. : inférieur. Les formations stratigraphiques qui forment les ensembles [1, 2, 3, 4] sont décrites notamment par Grimm et al. (2011). Les différentes étapes de rifting sont décrites paragraphe* ***6.4****.*

Les premières formations qui suivent la série mésozoïque correspondent à des formations sidérolithiques et des argiles résiduelles issues de l'altération des carbonates mésozoïques sous-jacents (Sittler, 1965; Duringer, 1988; Schumacher, 2002). Ces dépôts sont généralement regroupés en une formation nommée Zone de Transition (Schnaebele, 1948). Les véritables premiers sédiments paléogènes se sont déposés au Lutétien inférieur (Schuler and Ollivier-Pierre, 1981; Schuler, 1990) et sont attribués à la formation de Bouxwiller, décrite précisément par de nombreux auteurs depuis Daubrée (1852) (**Figure 2.3.3** ; Ménillet et al., 2015 et toutes les références associées). Ces dépôts continentaux, riches en lignite, contiennent une faune qui illustre un milieu de dépôt à prédominance lacustre à palustre (Roman, 1899), dont les associations végétales témoignent d'un climat humide et chaud (Schuler, 1990). Cette formation correspond en partie aux roches-mères à l'origine des huiles de type B (**Table 1.2.1**).

Le stade early-rift est caractérisé également par le dépôt de la Zone Dolomitique, décrite en particulier dans le Bassin Potassique (Blanc-Valleron, 1990; Châteauneuf and Ménillet, 2014). Celle-ci est formée par les Marnes et Calcaires Grises à Anhydrites (équivalentes à la Formation de Mietesheim ; Châteauneuf and Ménillet, 2014; Duringer et al., 2019) et par les Marnes Vertes à Limnées (**Figure 2.3.3**). Les Marnes Vertes à Limnées correspondent aux derniers sédiments déposés au cours du Bartonien, c'est-à-dire avant l'initiation du rift au sens strict ; le début du rift étant marqué par la présence d'apports détritiques grossiers au début du Priabonien (**Figure 2.3.2**b et **Figure 2.3.3** ; Duringer, 1988; Berger et al., 2005; Derer et al., 2005; Ménillet et al., 2015).

2.3.2 Période syn-rift du Priabonien au Rupélien (Oligocène)

La phase d'initiation du rift au Priabonien a probablement été engendrée sous l'influence de la tectonique décrochante Pyrénéo-Provençale tardive et a emprunté les structures héritées du Paléozoïque (Sissingh, 2006), en particulier les bassins permiens orientés ENE qui ont été recoupés par des failles d'orientation rhénane (NE à NNE) (Schumacher, 2002). En effet, Schumacher (2002) suggère que la réactivation des discontinuités crustales héritées du Permo-Carbonifère a conduit à la formation des sous-bassins initiaux du Fossé Rhénan (**Figure 2.3.2**b ; sous-bassins de Mulhouse et de Strasbourg). Dans la zone d'étude, très peu de failles sont actives au syn-rift (Beccaletto et al., 2013). Cette phase d'initiation est principalement marquée par le développement de reliefs topographiques qui se reflètent dans la sédimentation par la présence de conglomérats fluviatiles grossiers déposés le long des marges des sous-bassins initiaux (**Figure 2.3.2**b et **Figure 2.3.3** ; Duringer, 1988). L'augmentation de la subsidence tectonique syn-rift est enregistrée dans la zone d'étude par le dépôt de la Couche Rouge, suivies des Couches de Pechelbronn Inférieures (**Figure 2.3.3**).

Dans le sous-bassin de Pechelbronn, les formations de la Zone Dolomitique et de la Couche Rouge sont regroupées (Groupe Dolomitique ou Complexe Dolomitiques ; Schnaebele, 1948 et Duringer et al., 2019), dans la mesure où le passage de l'une à l'autre n'est pas toujours contrasté. Le faciès bordier de la Couche Rouge indique toutefois un dépôt très limité : pour la partie française, il n'est représenté qu'à l'ouest d'une ligne Haguenau-Rittershoffen (Schnaebele, 1948; Blanc-Valleron, 1990). Le faciès « normal » de cette formation, définit initialement par Schnaebele (1948), correspond à des marnes dolomitiques ou argileuses de couleur rouge, contenant des nodules d'anhydrite (Ménillet et al., 2015). Cette formation est surmontée par les Couches de Pechelbronn Inférieures, qui peuvent être corrélées avec la base du Salifère Moyen (Sel III) décrit dans le bassin de Mulhouse (Blanc-Valleron, 1990). Les Couches de Pechelbronn Inférieures sont majoritairement constituées de sédiments fluviatiles à lacustres (Hintze et al., 2018), qui constituent en partie les roches-mères à l'origine des huiles de type B (**Table 1.2.1**).

La phase de subsidence majeure enregistrée dans le Fossé Rhénan débute au Rupélien, suite à un changement du régime tectonique. Cette phase est contrôlée par le développement d'un régime tectonique extensif, dont la contrainte minimale σ3 est orientée ONO/ESE (**Figure 2.3.4**a ; Bergerat, 1985; Villemin and Bergerat, 1987). Les deux dépocentres d'âge Eocène (sous-bassins initiaux de Mulhouse et de Strasbourg), initialement dirigés vers le nord-est, coalescent vers l'ouest, le long de la faille bordière des Vosges nouvellement formée (**Figure 2.3.4**a ; Schumacher, 2002). L'axe du dépocentre pivote dans le sens inverse des aiguilles d'une montre vers l'est du Fossé Rhénan, le long de la zone de transfert du Seuil Nord de la Forêt Noire, permettant ainsi le développement de deux demi-grabens antithétiques (**Figure 2.3.4**a ; Schumacher, 2002). Dans la zone d'étude, la transition Priabonien-Rupélien est marquée dans l'enregistrement sédimentaire par le dépôt des Couches de Pechelbronn Moyennes, ou Zone fossilifère (**Figure 2.3.3** ; Schnaebele, 1948). Cette formation correspond à la première transgression rupélienne, qui progresse depuis la Mer du Nord (**Figure 2.3.4**a ; Berger et al., 2005).

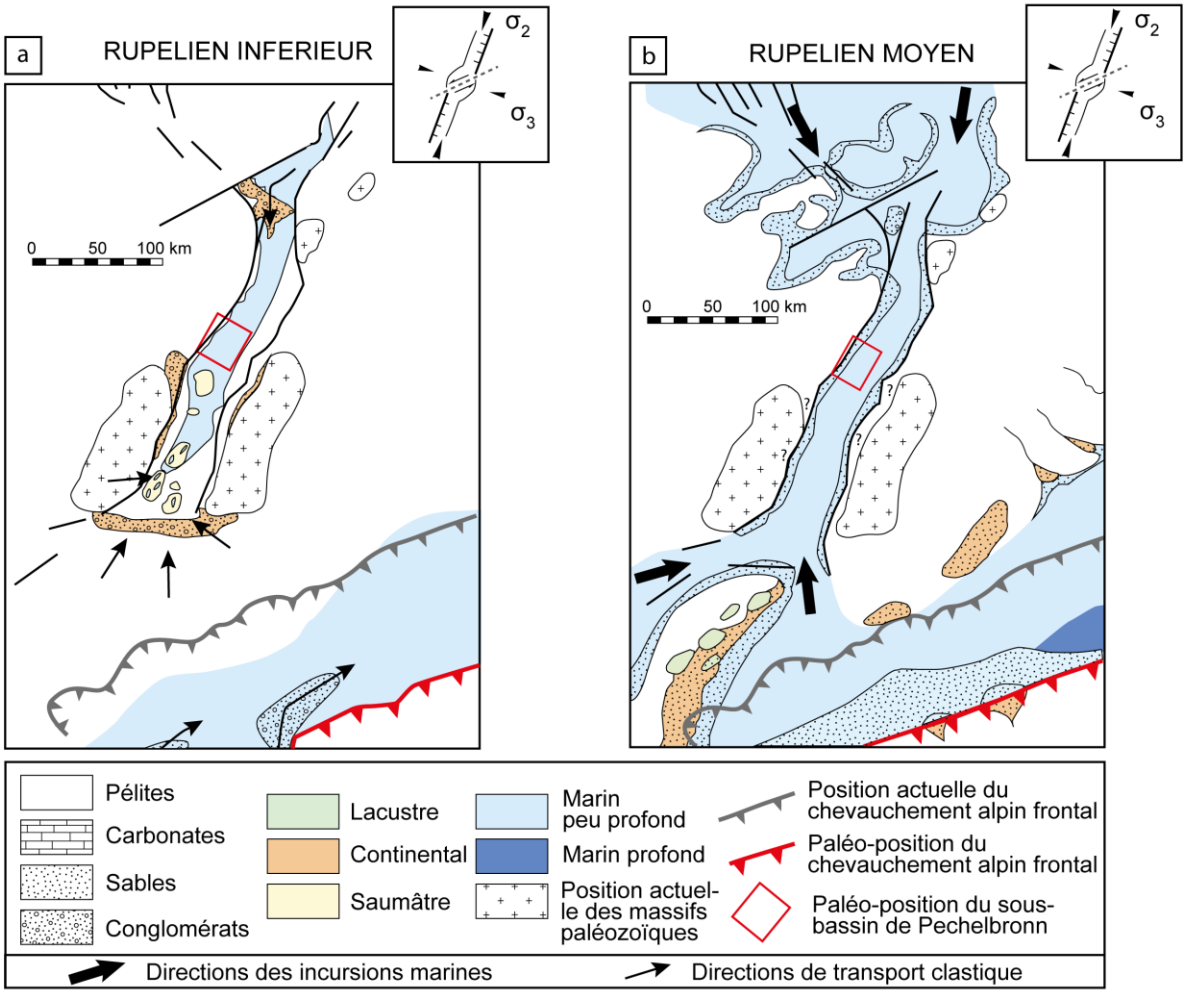


Figure 2.3.4: Reconstitutions paléogéographiques simplifiées du Fossé Rhénan et du Bassin Molassique suisse au Rupélien inférieur (a) et au Rupélien moyen (b), modifiées d'après Berger et al. (2005), Roussé (2006) et Le Metayer (2007). *Encarts : modèles cinématiques (modifié d'après Schumacher, 2002) et orientations des paléo-contraintes associées (Schumacher, 2002; réalisé à partir de Villemin et Bergerat, 1987).*

La formation des Couches de Pechelbronn Moyennes indique un environnement de dépôt à prédominance saumâtre à marine (Roussé, 2006; Hintze et al., 2018). Cette formation se subdivise en trois membres principalement marneux : la zone à *Mytilus*, la zone à Bryozoaires et la zone à Hydrobies (Schnaebele, 1948; Ménillet et al., 2015). Ces couches sont suivies par les Couches de Pechelbronn Supérieures, qui sont majoritairement constituées de marnes riches en gypse, dans lesquelles s'intercalent des passées sableuses à gréseuses (Ménillet et al., 2015). Les couches de Pechelbronn Supérieures ont été divisées en trois faciès différents selon leur distribution géographique (Schnaebele, 1948). Outre la variabilité des faciès décrits, la base des Couches de Pechelbronn Supérieures est constituée de la Zone à Glaswinkel (Schnaebele, 1948; Ménillet et al., 2015; Aichholzer, 2019). Cette zone détritique est interprétée comme des chenaux fluviatiles méandriformes (Bourquin et al., 1990). D'après ces mêmes auteurs, l'ensemble des Couches de Pechelbronn Supérieures traduisent le passage d'un système fluviatile continental à un environnement de sebkha.

En bordure de faille rhénane, des conglomérats côtiers s'insèrent dans les Couches de Pechelbronn (Ménillet et al., 2015). Ces dépôts ont été identifiés comme des fan-deltas et décrits avec précision par Duringer (1988), notamment dans la partie méridionale du fossé et au niveau de ses bordures occidentales et orientales. Ces conglomérats côtiers témoignent ainsi de la phase majeure de rifting (**Figure 2.3.4**a).

2.3.3 Période post-rift du Rupélien moyen (Oligocène) à l'actuel

2.3.3.1 Développement de la période post-rift au Rupélien moyen

Au Rupélien moyen, une transgression marine a progressé depuis la Mer du Nord et a envahi l'ensemble du Fossé Rhénan (**Figure 2.3.4**b). Les dépôts de la Série Grise (**Figure 2.3.3**), ou Formation de Froidefontaine, indiquent une constance et une étendue de faciès remarquables, qui marquent le passage de la phase syn-rift à la phase post-rift. La Série Grise est divisée en quatre formations, de bas en haut : les Marnes à Foraminifères, les Schistes à Poissons, ou Marnes feuilletées à amphisiles (Ménillet et al., 2015), les Couches à Mélettes puis les Marnes à Cyrènes. Ces formations présentent des faciès franchement marins déposés à une profondeur estimée à environ 100 m (Roussé, 2006).

Les Marnes à Foraminifères, particulièrement riches en gros foraminifères, se sont déposées dans le fossé totalement inondé par la mer venue du nord (**Figure 2.3.4**b ; Le Metayer, 2007). Un changement important dans la nature du milieu de sédimentation s'est produit ensuite : le bras de mer rhénan s'est confiné tout en restant en relation à la fois avec la Mer du Nord (froide) et la mer plus chaude périalpine, située au sud-est du fossé (Pharisat, 1998). Cette période est marquée dans l'enregistrement sédimentaire par le dépôt des Schistes à Poissons, qui correspondent à des marnes bitumineuses riches en reste de poissons et en matière organique (Böcker and Littke, 2014). Les Schistes à Poissons correspondent à la roche-mère à l'origine des huiles de type D du Fossé Rhénan (**Table 1.2.1**). Ce dépôt, renforcé par l'absence de sédiments détritiques, témoigne du maximum de la transgression rupélienne (Roussé, 2006; Le Metayer, 2007). Les Couches à Mélettes se sont ensuite déposées et sont caractérisées par un faciès particulièrement monotone constitué de marnes fréquemment silteuses et micacées, renfermant à certains endroit des lentilles de fragment de bois transformé en lignite (Ménillet et al., 2015). Ce faciès à dominance marneuse est associé à un environnement marin, calme et profond (Le Metayer, 2007; et références associées). Les Marnes à Cyrènes se sont ensuite déposées et sont constituées d'alternances de marnes et de siltites ou de sables à grains fins (Roussé, 2006; Le Metayer, 2007; Ménillet et al., 2015). Ces faciès à dominance silico-clastique correspondraient à des matériaux clastiques d'origine alpine, déposés à l'aplomb d'un système deltaïque qui progradait dans la pleine mer depuis le Jura vers le nord (**Figure 2.3.4**b ; Roussé, 2006; Le Metayer, 2007). Ce système s'est développé jusqu'à remplir l'ensemble du Fossé Rhénan, sans contribution de ses bordures. Dans la zone d'étude, cette dernière sous-unité a totalement ou largement été érodée (Ménillet et al., 2015).

2.3.3.2 Reprise discrète de la subsidence au Chattien (transition avec le Miocène)

La fin de l'Oligocène est contrôlée par une tectonique décrochante dextre, dont la contrainte principale maximale σ1 est orientée NE/SO (**Figure 2.3.5**a; Villemin and Bergerat, 1987). Cette phase tardi-oligocène a réactivé le segment central du Fossé Rhénan (Schumacher, 2002). Un bassin de type pull-apart s'est ainsi développé dans la partie centrale du Fossé Rhénan, au niveau de la région de Rastatt (**Figure 2.3.5**a). Environ 500 m d'épaisseur de sédiments se sont accumulés dans le bassin (Robert, 1985; Sissingh, 1998) et sont attribués à la formation de Niederroedern (**Figure 2.3.3**), en anglais *Freshwater Beds*. En revanche, les zones nord et sud du graben ont été contrôlées par une subsidence plus lente ou ont été temporairement soulevées (**Figure 2.3.5**a ; Schumacher, 2002; Derer, 2003), comme l'indique la discordance intra-chattienne connue dans le bassin de Mayence (Rothausen and Sonne, 1984; Sissingh, 1998; Schumacher, 2002).

Dans la zone d'étude, les Couches de Niederroedern se retrouvent de façon ponctuelle (Ménillet et al., 2015) et sont constituées de marnes parfois bariolées, dont la faune illustre un environnement d'eau douce. Ces couches sont subdivisées en une partie essentiellement détritique (les Couches de Niederroedern inférieures) et en une partie carbonatée (les Couches de Niederroedern supérieures) (**Figure 2.3.3** ; Ménillet et al., 2015 et les références associées). La sous-unité supérieure pourrait être assimilée à l'Aquitanien décrit par les géologues pétroliers allemands (Schnaebele, 1948; Doebl, 1967, 1970; Doebl and Geissert, 1971). Il est difficile d'évaluer, en particulier dans la zone d'étude, l'étendue et la puissance des dépôts qui marquent la transition Chattien-Aquitanien.

A l'Aquitanien (Miocène basal), le Fossé Rhénan est contrôlé par un régime tectonique décrochant sénestre, dont la contrainte maximale σ1 est orientée NO/SE (**Figure 2.3.5**b ; Bergerat, 1985; Villemin and Bergerat, 1987). Le dépocentre principal a migré vers le nord tandis que le centre et le sud du fossé sont soulevés (**Figure 2.3.5** ; Schumacher, 2002; Rotstein and Schaming, 2008). La zone en uplift s'est étendue depuis les chevauchements du Jura jusqu'à la zone du Kaiserstuhl et serait probablement associée au bombement de la partie externe de l'avant-pays alpin (Sinclair et al., 1991). Au nord du Fossé Rhénan, le passage à l'Aquitanien est marqué par une transgression marine en connexion avec le bassin de la Mer du Nord, via l'Embouchure Rhénane inférieure et à travers le Massif Rhénan (**Figure 2.3.5** ; Schumacher, 2002).

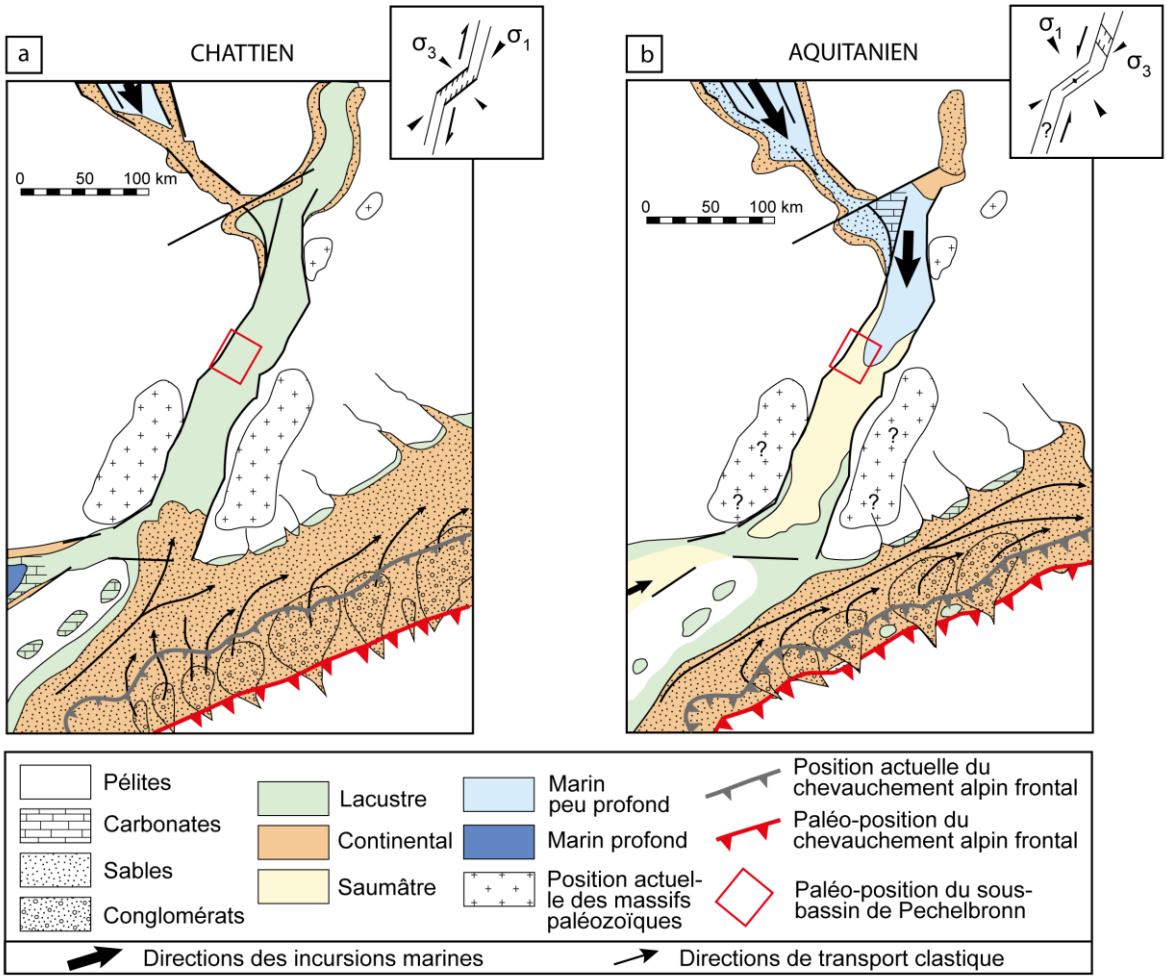


Figure 2.3.5: Reconstitutions paléogéographiques simplifiées du Fossé Rhénan et du Bassin Molassique suisse au Chattien (a) et à l'Aquitanien (b), modifiées d'après Roussé (2006). *Encarts : modèles cinématiques (modifié d'après Schumacher, 2002) et orientations des paléo-contraintes associées (Schumacher, 2002; réalisé à partir de Villemin et Bergerat, 1987).*

La transgression de la mer aquitanienne est enregistrée dans la moitié nord du Fossé Rhénan, entre Mannheim et Heidelberg, où la sédimentation s'est accélérée. La puissance de la série a dépassé 1500 m en seulement 2.5 Ma, ce qui en fait le taux de sédimentation le plus important de l'histoire tertiaire du Fossé Rhénan (Robert, 1985). Les dépôts qui témoignent de cette période correspondent dans la zone d'étude aux Couches de Niederroedern supérieures, dont une partie correspondrait probablement à l'équivalent continental de la succession marine identifiée plus au nord du fossé, constituée des Couches à Cérithes Inférieures (**Figure 2.3.3** ; Grimm et al., 2011) ; les Couches à Cérithes Moyennes étant parfois définies comme les Couches à Corbicules (Grimm et al., 2011). Pour Doebl (1970), la mer se serait dessalée depuis Karlsruhe vers le sud du fossé, le nord de l'Alsace se situant en bordure de celle-ci. Les Couches à Hydrobies se déposent ensuite pour former un ensemble litho-stratigraphique avec les précédentes (Couches à Cérithes et Couches à Hydrobies) : le *Worms-Subgroup* (**Figure 2.3.3** ; Grimm et al., 2011). La transgression marine s'est ensuite interrompue dans l'entièreté du Fossé Rhénan, à la fin du Langhien, en raison du bombement thermique progressif du Massif Rhénan (Fuchs et al., 1983).

Les niveaux les plus riches en matière organique du *Worms-Subgroup* forment les roches-mères les plus récentes du Fossé Rhénan, à l'origine des huiles de type A (**Table 1.2.1**).

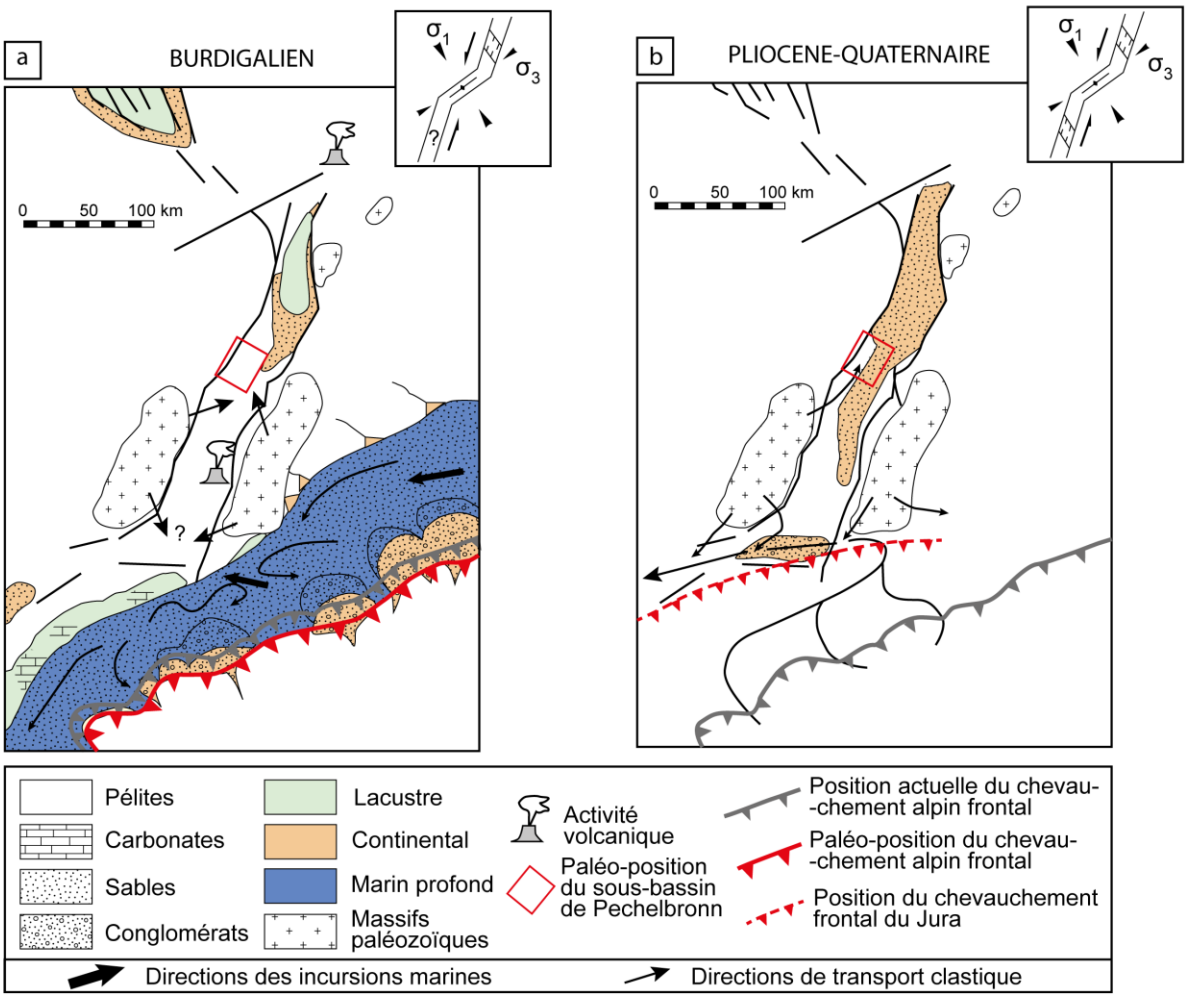


Figure 2.3.6: Reconstitutions paléogéographiques simplifiées du Fossé Rhénan et du Bassin Molassique suisse au Burdigalien (a) et au Pliocène-Quaternaire (b), modifiés d'après Berger et al. (2005), Roussé (2006) et Le Metayer (2007). *Encarts : modèles cinématiques (modifié d'après Schumacher, 2002) et orientations des paléo-contraintes associées (Schumacher, 2002; réalisé à partir de Villemin et Bergerat, 1987).*

Alors que la sédimentation semble avoir été plus limitée dans les parties centrale et sud du Fossé Rhénan au cours de l'Aquitanien (**Figure 2.3.5**b), une transgression marine est enregistrée au Burdigalien dans la partie jurassienne du fossé (**Figure 2.3.6**a). Cette transgression aurait évolué depuis le sud en direction du N/NO, sans atteindre le Fossé Rhénan (**Figure 2.3.6**a ; Roussé, 2006). Par conséquent au cours du Burdigalien, les parties nord, centrale et sud du fossé ont évolué individuellement et de façon dissemblable (**Figure 2.3.6**a). Le Burdigalien est marqué par une importante discordance (**Figure 2.3.3**), qui recoupe progressivement les dépôts d'âge Miocène inférieur puis Oligocène (Chattien), du nord/nord-ouest vers le sud/sud-est (Roll, 1979). Cette discordance résulterait du début ou de la reprise du soulèvement des massifs cristallins des Vosges et de la Forêt Noire (Roll, 1979; Rotstein and Schaming, 2008). L'observation des profils de sismique réflexion du secteur de Pechelbronn révèle que la période du Miocène inférieur à moyen (probablement d'âge Burdigalien) est également associée à la mise en place de la plupart

des failles, sinon à leur réactivation. Ces failles recoupent l'ensemble des dépôts syn- et post-rift et contrôlent la position actuelle du Fossé Rhénan (Bourgeois et al., 2007). A la suite de cette période, une phase de non-dépôt généralisée s'est prolongée de la fin du Serravallien (milieu du Miocène) jusqu'au Pliocène (**Figure 2.3.3** ; Perner, 2018), accompagné du volcanisme du Kaiserstuhl et du Vogelsberg, datés de 18 à 7 Ma et de 18 à 16 Ma, respectivement (**Figure 2.3.6**b ; Dèzes et al., 2005; Bogaard and Wörner, 2003).

2.3.3.3 Dernière phase post-rift du Plio-Quaternaire à l'actuel

L'histoire tectono-sédimentaire du Fossé Rhénan au Plio-Quaternaire résulte de changements géodynamiques rapides et importants, contrôlés principalement par le climat et la tectonique, auxquels se surimposent des évènements glaciaires (Ellwanger et al., 2005). Cette période a été étudiée principalement dans le bassin d'Heidelberg (bordure est de la partie nord du Fossé Rhénan) (Przyrowski and Schäfer, 2015; Scheidt et al., 2017, 2020; Preusser et al., 2021; Ohmer et al., 2022). Dans la zone d'étude, seule la partie sud-est a enregistré des dépôts pliocènes (**Figure 2.3.6**b ; Ménillet et al., 2015). Lorsqu'ils ont été conservés, ces dépôts correspondent dans la zone d'étude aux sables d'Haguenau-Riedseltz d'origine vosgienne, entrecoupés par des passées silteuses à silto-argileuses attribuées à des chenaux fluviatiles ayant évolués dans un milieu palustre ou lacustre (Berger et al., 2005; Ménillet et al., 2015).

Au Quaternaire, la subsidence a repris dans les parties nord et sud du fossé (**Figure 2.3.6**b). Au nord, un demi-graben se développe le long de la faille bordière est du fossé, au niveau du bassin d'Heidelberg (**Figure 2.3.6**b ; Przyrowski and Schäfer, 2015 et les références associées). Au sud, un demi-graben évolue selon un axe NNO, tandis que sa partie superficielle évolue selon une tendance NNE (**Figure 2.3.6**b ; Schumacher, 2002). D'après Buchmann and Connolly (2007), le cisaillement sénestre (**Figure 2.3.6**b) et la remontée du manteau en cours (**Figure 2.3.1**) sont des mécanismes actifs qui déterminent la cinématique et la subsidence récente du Fossé Rhénan. Les taux de subsidence actuels varient entre 3.10^{-5} et 7.10^{-5} m/an pour le segment nord (Groten et al., 1979) et entre 1.10^{-5} et 4.10^{-5} m/an pour le segment sud (Mälzer and Schlemmer, 1975). D'après Roll (1979), le relief topographique maximal entre l'escarpement des failles bordières et de la plaine rhénane serait récent. En revanche, le segment central du Fossé Rhénan demeure sous le contrôle de forces compressives, qui sont responsables d'une subsidence limitée voire d'un soulèvement lent (Illies and Greiner, 1978). Dans la zone d'étude précisément, le Quaternaire est défini comme un vaste glacis en pente douce, dans lequel évoluent des rivières d'origine vosgienne qui creusent les vallées, elles-mêmes recouvertes de loess au cours du Pléistocène (Ménillet et al., 2015).

Chapitre 3

Matériel et méthodes

Sommaire

3 MATÉRIEL ET MÉTHODES 72

3.1 PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS 72

3.1.1 ÉCHANTILLONS DE ROCHE 72
3.1.1.1 ÉCHANTILLONS DE SURFACE 72
3.1.1.2 ÉCHANTILLONS DE CAROTTES ET DE DEBLAIS DE FORAGES 73
3.1.2 ÉCHANTILLONS D'HUILE 73
3.1.2.1 HUILES ÉCHANTILLONNÉES DANS LES RÉSURGENCES 73
3.1.2.2 HUILES ECHANTILLONNEES AU NIVEAU DES TETES DE PUITS ET DE PIEZOMETRES 73

3.2 PLAN DES ANALYSES 75

3.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DES FLACONS 77

3.4 PYROLYSE ROCK-EVAL 77

3.5 DETERMINATION DU POUVOIR REFLECTEUR DE LA VITRINITE (PRV, VRO OU %RO) 78

3.5.1 PRINCIPE DE LA PÉTROGRAPHIE ORGANIQUE 79
3.5.2 PRINCIPE DE LA DETERMINATION DU POUVOIR REFLECTEUR DE LA VITRINITE 80

3.6 EXTRACTION DE LA MOE DES ECHANTILLONS DE ROCHE 80

3.6.1 PRINCIPE DE L'EXTRACTION DE LA MOE 80
3.6.2 PROTOCOLE D'EXTRACTION PAR ASE 81

3.7 PRECIPITATION DES ASPHALTENES DES HUILES 82

3.7.1 PRINCIPE DE LA PRECIPITATION DES ASPHALTENES 82
3.7.2 PROTOCOLE DE PRECIPITATION DES ASPHALTENES 82

3.8 FRACTIONNEMENT SAT/ARO/POL 83

3.8.1 PRINCIPE ET APPAREILLAGE DU FRACTIONNEMENT SAT/ARO/POL 83
3.8.2 PROTOCOLE DE FRACTIONNEMENT PAR LE SYSTEME ASPEC 85

3.9 ANALYSE DES FRACTIONS ORGANIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE (GC-MS) ET PAR SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM (GC-MS/MS) 85

3.9.1 GC-MS 85
3.9.1.1 PRINCIPE DE LA GC-MS 85
3.9.1.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE DE L'ANALYSE PAR GC-MS 86
3.9.2 PRINCIPE DE LA GC-MS/MS 87
3.9.3 PYROLYSE GC-MS (PY-GC-MS-TMAH) 88

3.10 PYROLYSE CONFINEE EN CAPSULES D'OR 88

3.10.1 PRINCIPE ET OBJECTIFS DE LA PYROLYSE CONFINEE 88
3.10.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA PYROLYSE CONFINEE 88
3.10.2.1 CONFECTION ET CHARGEMENT DES CAPSULES D'OR 88
3.10.2.2 CHOIX DES PARAMETRES DE CONDITIONS EXPERIMENTALES 90
3.10.3 APPAREILLAGE ET PROTOCOLE POST-PYROLYSE 91
3.10.3.1 APPAREILLAGE DE PYROLYSE CONFINÉE 91
3.10.3.2 PROTOCOLE POST-PYROLYSE 92

3.11 ANALYSE DES GAZ ET DES COMPOSES C_5-C_{15} APRES PYROLYSE CONFINEE 92

3.11.1 PRINCIPE ET APPAREILLAGE DE TD-MDGC 92
3.11.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE ET CALIBRATION DES PICS 93

3.12 PYROLYSE HYDROUS (PYROLYSE SOUS PRESSION D'EAU LIQUIDE) 94

3.12.1 PRINCIPE ET DISPOSITIF DE L'APPAREILLAGE 94
3.12.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE PYROLYSE HYDROUS 95

3 Matériel et méthodes
3.1 Prélèvement des échantillons

3.1.1 Échantillons de roche
3.1.1.1 Échantillons de surface

Un total de 23 échantillons de roche a été collecté à l'affleurement (> 1kg/échantillon de roche). De cette collection, 20 échantillons ont été prélevés dans le Champ de fractures de Saverne (Toarcien, Pliensbachien, Hettangien/Sinémurien, Keuper, Muschelkalk ; **Figure 3.1.1**). Les autres échantillons ont été étudiés et transmis par le laboratoire de Biogéochimie Moléculaire de l'Institut de Chimie de Strasbourg (Le Metayer, 2007) (**Figure 3.1.1**). Les localisations, les niveaux stratigraphiques et les étages de ces échantillons sont inventoriés dans l'**Annexe 1**.

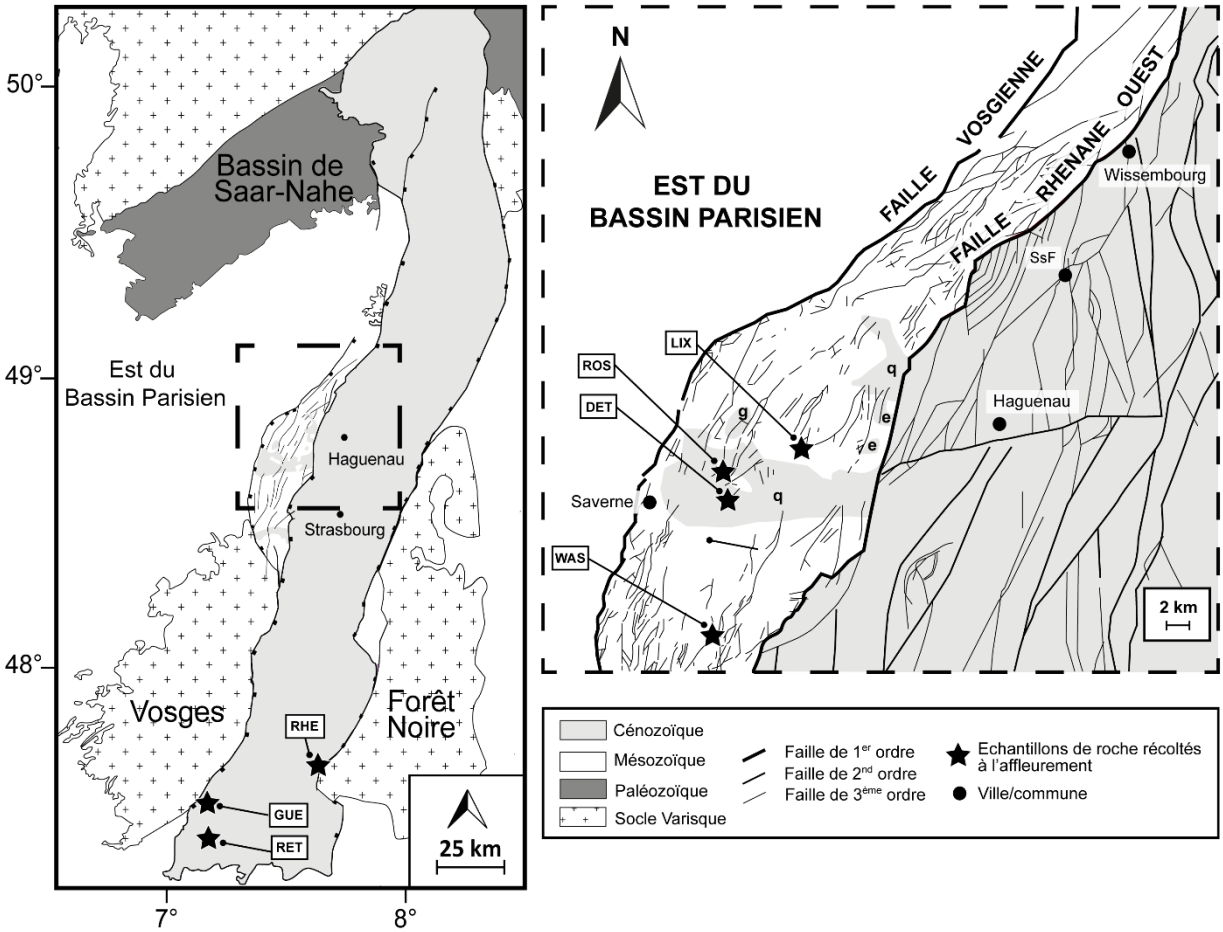


Figure 3.1.1: Carte géologique synthétique du Fossé Rhénan et de ses environs avec un zoom sur le secteur de Pechelbronn (encadré en pointillés noirs) et les localisations des affleurements de collecte d'échantillons (étoiles noires), construite à partir de l'Equipe du projet GeORG (2013) et de la carte géologique de la France au 1/1000000 du BRGM (Chantraine et al., 1996). *Abréviations : SsF : Soultz-sous-Forêts ; LIX : Lixhausen ; ROS : Rosenwiller ; DET : Dettwiller ; WAS : Wasselonne ; RHE : Rheinweiller ; GUE : Guewenheim ; RET : Retzwiller ; q : Plio-Quaternaire ; g : Oligocène ; e : Eocène.*

3.1.1.2 Échantillons de carottes et de déblais de forages

Des puits pétroliers historiques de la zone d'étude ont été échantillonnés à la carothèque du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) à Orléans (France). Avec l'aide de M. Serrano (BRGM), des carottes et des déblais de forage ont été collectés dans le puits géothermique GPK-1 (situé entre Kutzenhausen et Soultz-sous-Forêts ; 35 échantillons) et les puits pétroliers historiques SCB-101 et SCB F102 (situés à Scheibenhardt ; 30 échantillons) et RO1 (situé entre Auenheim et Roeschwoog ; 24 échantillons). De la matière organique solide a été prélevée dans une fracture à **988,8 m** de profondeur (faciès Muschelkalk-Trias moyen) dans une carotte de forage du puits GPK-1. Cette matière organique solide est attribuée à du pyrobitume étant donné son insolubilité dans le dichlorométhane (DCM). De plus, avec l'aide de M. Genter (ÉS-Geothermie), les déblais du forage géothermique GRT-1 (situé à Rittershoffen) ont été échantillonnés (48 échantillons). Les localisations des puits sont représentées dans la **Figure 3.1.2** et l'inventaire de tous les échantillons (137 échantillons) est présenté dans l'**Annexe 2**.

3.1.2 Échantillons d'huile

3.1.2.1 Huiles échantillonnées dans les résurgences

Un ensemble de 7 huiles a été prélevé dans des résurgences de pétrole situées près de Merkwiller-Pechelbronn. La plupart de ces résurgences sont associées à d'anciens puits fuyards ; seule la résurgence proche du château Le Bel (échantillon d'huile « Château » ; **Figure 3.1.2**), qui apparaît épisodiquement, semble être affiliée à une résurgence naturelle de pétrole. Les localisations des différents points de collecte sont représentées dans la figure **Figure 3.1.2** et listées dans l'**Annexe 3**.

3.1.2.2 Huiles échantillonnées au niveau des têtes de puits et de piézomètres

Un ensemble de 10 puits et de 4 piézomètres a été échantillonné aux alentours de Merkwiller-Pechelbronn et Soultz-sous-Forêts, avec l'aide de l'équipe du Département Prévention et Sécurité Minière de l'Unité Territoriale Après-Mine Est du BRGM (DRP/DPSM/UTAM-Est) (**Figure 3.1.2**). Les huiles ont été échantillonnées soit au niveau des cuves de rétention installées au-dessus des têtes de puits, soit au niveau des têtes de piézomètre (pétrole surnageant). Une huile a été collectée de façon identique dans le puits pétrolier OPS4, qui est périphérique aux puits géothermiques de Soultz-sous-Forêt, avec l'aide de M. Genter. A cela s'ajoutent trois huiles fournies par le Musée Français du Pétrole et qui ont été échantillonnées à différentes profondeurs: 1) un échantillon d'huile de production provient du champ pétrolier de Schelmenberg (Oberlauterbach), précisément du réservoir des Couches à Mélettes (500-550 m de profondeur); 2) une huile provient de Merkwiller-Pechelbronn et a été échantillonnée en exhaure d'un stérile composé des sédiments du puits Clémenceau 1; et 3) une huile provient de Kutzenhausen (puits non identifié) et a été échantillonnée à 1910 m de profondeur (probablement dans le granite). Les localisations et les informations relatives aux différents points de collecte sont listées dans l'**Annexe 3**.

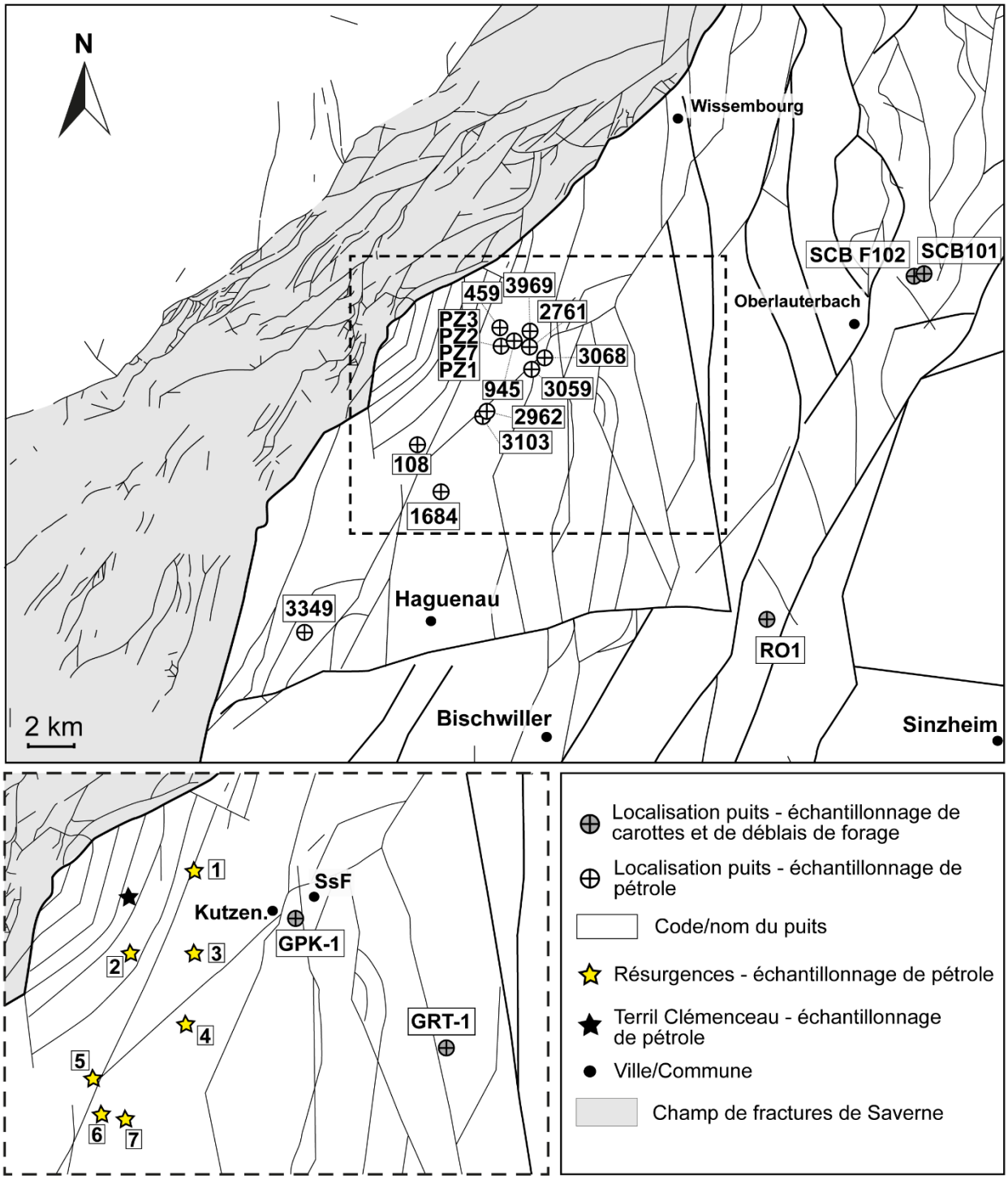


Figure 3.1.2: Carte structurale schématique du secteur de Pechelbronn avec les localisations des puits (croix cerclées) et des résurgences échantillonnées (étoiles), construite à partir de l'Equipe du projet GeORG (2013) et des données mises à disposition par le BRGM. *Identification des résurgences : 1 : Château ; 2 : Gunstett ; 3 : Maison Forestière ; 4 : Hoelschoch ; 5 : Walbourg ; 6 : Compet ; 7 : EtangVert. Abréviation : SsF : Soultz-sous-Forêts ; Kutzen. : Kutzenhausen.*

3.2 Plan des analyses

Différentes techniques analytiques ont été utilisées dans le but : 1) d'identifier et de caractériser les niveaux roches-mères ; 2) d'évaluer le niveau de maturité thermique qu'elles ont atteint dans le sous-bassin de Pechelbronn ; 3) de caractériser les huiles du secteur pour proposer des corrélations huiles/roches-mères ; 4) de comprendre les processus de migration des huiles ; et 5) d'identifier les processus d'altérations associées. Les techniques employées pour caractériser les échantillons de roche, d'huile et de pyrobitume sont représentées dans la **Figure 3.2.1**. De façon plus générale, ces analyses ont pour but de reconstituer l'histoire thermique et d'enfouissement du sous-bassin de Pechelbronn et de proposer un scénario de circulation de fluides hydrocarbonés et hydrothermaux.

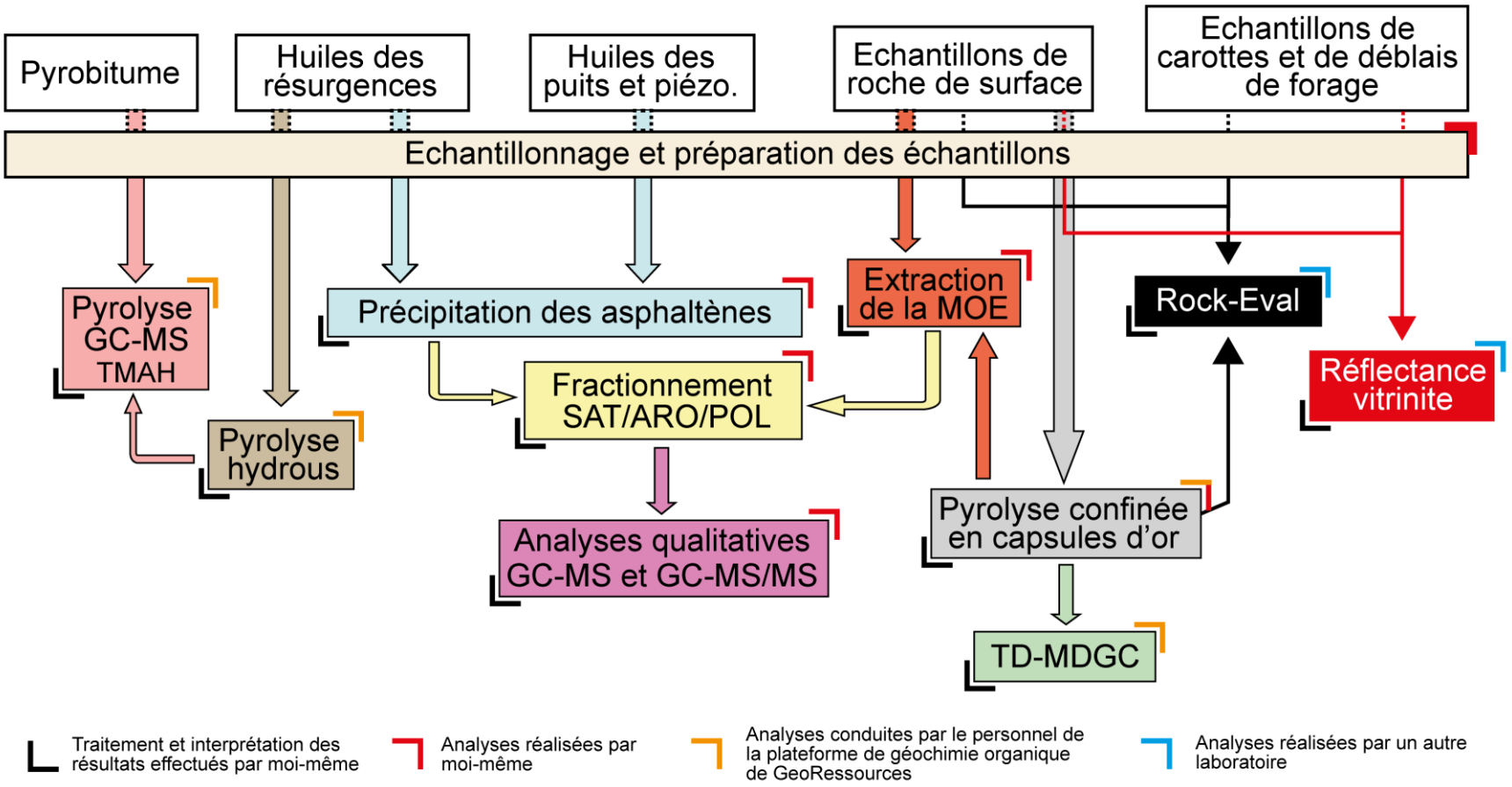


Figure 3.2.1: Méthodologie analytique employée pour les différents types d'échantillons. *Abréviations : piézo. : piézomètre ; MOE : Matière Organique Extractible.*

3.3 Préparation des échantillons et des flacons

Les échantillons de roche ont tout d'abord été concassés à l'aide d'un marteau. Une portion a ensuite été broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate ou d'une porphyrisette, selon la compétence de la roche. Les poudres de roche obtenues ont ensuite été tamisées (<180 µm) à l'aide d'un tamis en acier inoxydable. Cette étape permet en premier lieu d'homogénéiser l'échantillon et également d'augmenter la surface de contact entre les grains et le solvant, dans le but d'optimiser le rendement d'extraction de la matière organique. Un protocole, non détaillé ici, a été établi afin d'optimiser les pesées de faible masse qui nécessitent une forte précision (5g ± 0.00015). Ces pesées ont été faites à l'aide d'une balance XSE 105 DualRange (capacité à double gamme 41/120g et double lisibilité d= 0.01/0.1 mg ; Mettler Toledo).

3.4 Pyrolyse Rock-Eval

La méthode de pyrolyse Rock-Eval est une technique de pyrolyse en système ouvert (Espitalié et al., 1985). Cette technique a été utilisée en grande partie dans l'industrie comme méthode standard dans l'exploration pétrolière, puisqu'elle fournit des données sur le potentiel, la maturité et le type de kérogène des roches-mères (Lafargue et al., 1998). La méthode consiste à chauffer graduellement, selon un programme de température défini, une petite quantité de roche en atmosphère inerte. Les effluents générés lors de la montée en température sont transportés par un flux d'hélium vers un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un catharomètre (TCD), qui les quantifient en fonction de la température de chauffe. Dans un second temps, l'échantillon résiduel est oxydé sous air (combustion).

Les pyrolyses Rock-Eval ont été réalisées au laboratoire de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) (France). La procédure analytique est décrite dans Le Meur et al. (2021). Les principaux paramètres Rock-Eval mesurés sont représentés dans la **Figure 3.4.1**.

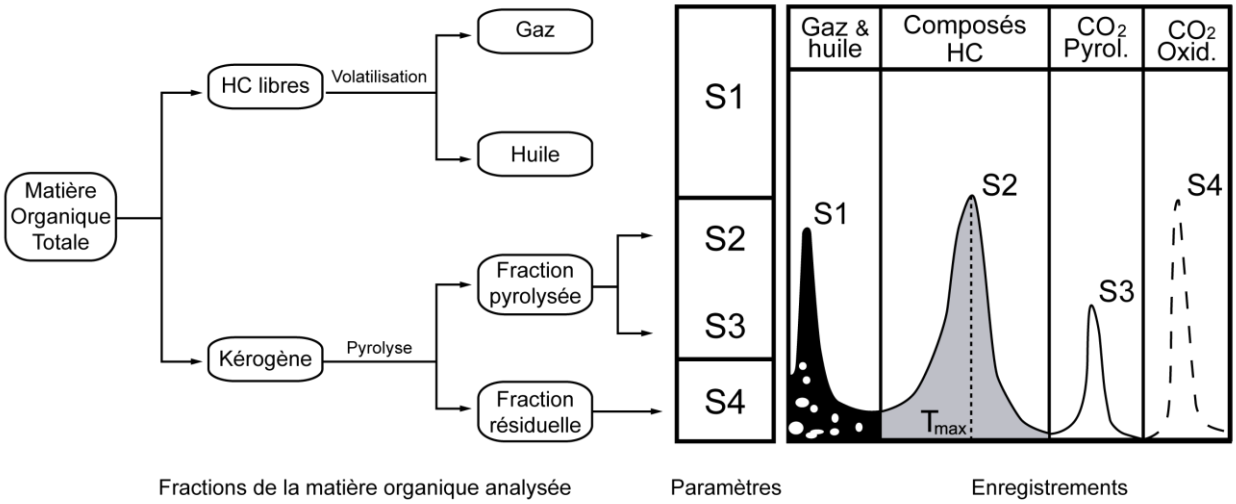


Figure 3.4.1: Schéma général montrant les différentes fractions de la matière organique totale des roches analysées, les paramètres correspondants et leurs enregistrements (modifié d'après Lafargue et al., 1998).

Le pic S1 correspond aux hydrocarbures thermovaporisables entre 40 et 300 °C (**Figure 3.4.1**). Le pic S2 délivré par la pyrolyse Rock-Eval (**Figure 3.4.1**) correspond à la détection des composés hydrocarbonés progressivement libérés entre 300 et 650 °C par l'échantillon de roche pendant la pyrolyse en condition standard (Copard et al., 2006). Le paramètre Rock-Eval T_{max} (°C) correspond à la température atteinte au maximum du pic S2. L'augmentation de ce paramètre dépend de la thermostabilité de la matière organique. Comme le T_{max} est déduit du pic S2, les pyrogrammes fournis avec les résultats des paramètres Rock-Eval ont été reconstruits pour chaque échantillon. La conformité des T_{max} a été vérifiée sur la base de l'intensité et de la forme du pic S2. Le pic S3 (**Figure 3.4.1**) correspond au CO_2 et CO générés par la pyrolyse du kérogène pendant tout le cycle de pyrolyse. Le pic S4 (**Figure 3.4.1**) correspond au CO_2 et CO libérés lors de la combustion du kérogène résiduel à 800 °C. Les principaux indices calculés à partir des paramètres Rock-Eval sont décrits ci-dessous :

- **COT** (%): correspond au Carbone Organique Total qui représente, selon Le Meur et al. (2021), la quantité de matière organique calculée à partir de l'intégration de la quantité d'hydrocarbures libres thermo-évaporés (pic S1), des hydrocarbures générés par la pyrolyse du kérogène (pic S2), des pics S3CO et S3CO2 générés par la dégradation du kérogène sous gaz inerte et des pics S4CO et S4CO2 produits par l'oxydation et la pyrolyse du carbone résiduel sous air purifiée ;

- **T_{max}** (°C): correspond à la température atteinte au maximum du pic S2. L'augmentation de ce paramètre dépend en grande partie de l'évolution de la maturité thermique du kérogène en conditions naturelles, c'est pourquoi il est généralement utilisé comme un indicateur de la maturité thermique ;

- **IH** (mgHC/gCOT): correspond à l'Indice Hydrogène [$IH = S2 * 100/(TOC)$] et est utilisé pour estimer la qualité d'un kérogène et par extension, son potentiel pétrolier. Dans le cas d'un kérogène immature, il est utilisé pour déterminer le type ;

- **IO** (mgO_2/gCOT): correspond à l'Indice Oxygène [$(IO = S3 * 100/(TOC)$] et est associé à l'IH pour caractériser la qualité et le type de kérogène, s'il est immature ;

- **IP**: correspond à l'Indice de Production [$IP = S1/(S1 + S2)$] et est utilisé pour estimer le stade de génération des hydrocarbures. Il peut également être utilisé pour l'appréhension des réservoirs imprégnés en hydrocarbures ou des éventuelles pollutions.

3.5 Détermination du Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (PRV, VRo ou %Ro)

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire Egs-ploration organic petrology (Rueterswil, Suisse). Les méthodes d'analyse ont été employées selon les règles publiées par l'Organisation Internationale de normalisation (ISO 7404-2, ISO 7404-3 et ISO 7404-5).

3.5.1 Principe de la pétrographie organique

La pétrographie organique consiste à observer et décrire les propriétés morphologiques et optiques des constituants organiques à l'aide de la microscopie optique. Cette méthode permet d'identifier les différentes classes des macéraux (**Figure 3.5.1**).

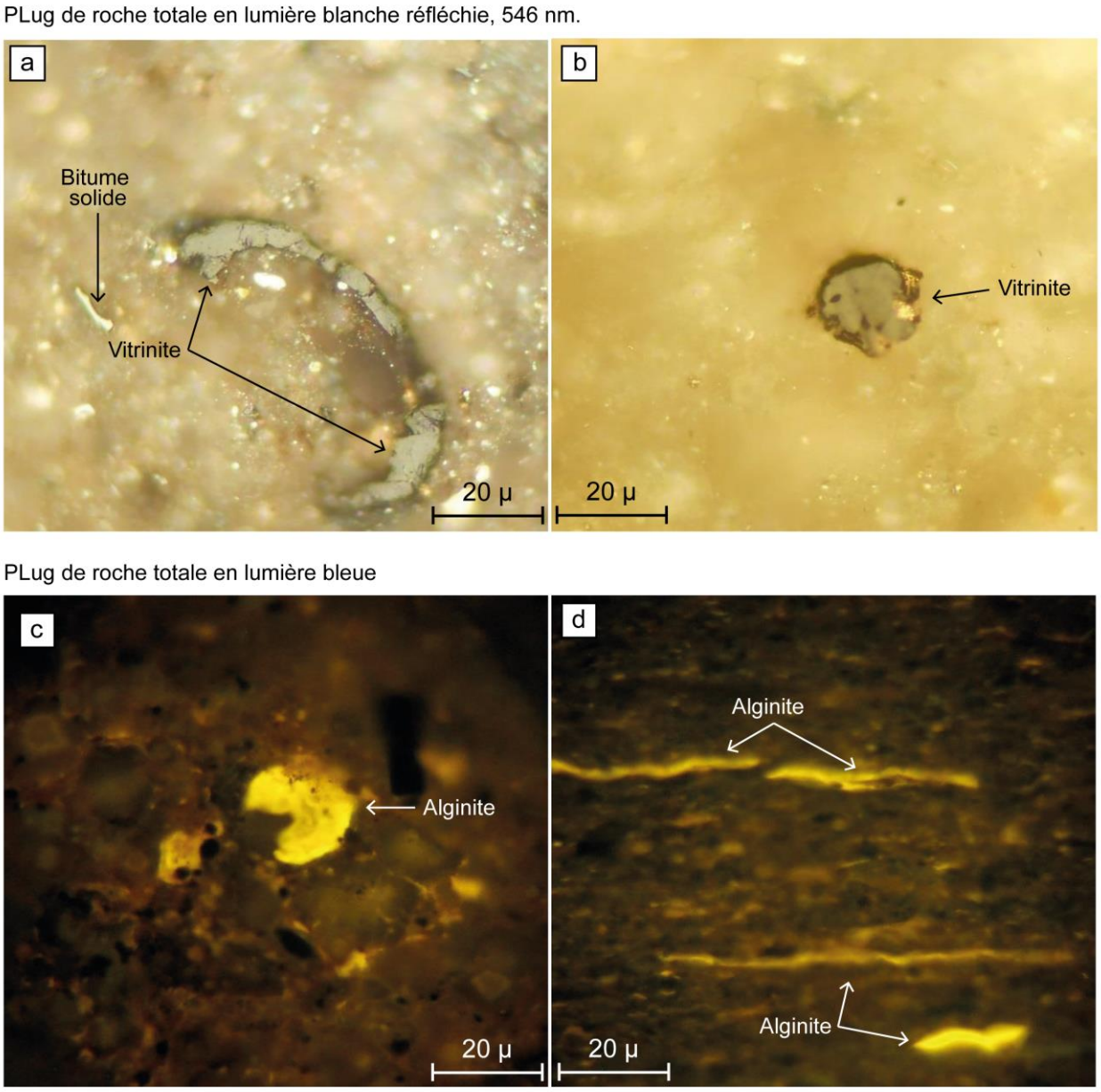


Figure 3.5.1: Observations de sections polies de roche totale en lumière blanche réfléchie et en lumière bleue, montrant des fragments de bitume solide, de vitrinite et d'alginite (Egs-Ploration). *a. Observation en lumière blanche réfléchie de l'échantillon d'Aalénien prélevé à 1610.5 m dans le puits SCB101 (1.22 %COT), zoomée sur des fragments de bitume solide et de vitrinite. b. Observation en lumière blanche réfléchie de l'échantillon d'Hettangien/Sinémurien prélevé à 1770 m dans le puits SCB F102 (1.71 %COT), zoomée sur un fragment de vitrinite. c. Observation en lumière bleue de l'échantillon de Pliensbachien prélevé à 630 m dans le puits GPK-1 (3.18 %COT), zoomée sur un fragment d'alginite fluorescent. d. Observation en lumière bleue de l'échantillon de Toarcien prélevé à 625 m dans le puits GPK-1 (6.45 %COT), zoomée sur des fragments d'alginite fluorescents.*

La présence et la proportion relative des macéraux dans la matière organique solide témoignent de l'origine des constituants organiques majeurs et par conséquent, des environnements de dépôt associés. Cette méthode permet également de mesurer la réflectivité des macéraux (**Figure 3.5.1**c et d) en vue de déterminer le degré de maturité thermique atteint. Leur nomenclature a été développée initialement pour décrire les constituants organiques du charbon. Toutefois l'évolution de la maturité thermique du kérogène étant similaire à la « charbonification » (*coalification*) d'un point de vue physico-chimique (Senftle and Landis, 1991), la nomenclature a ensuite été étendue aux roches-mères (Teichmüller, 1986; Hutton et al., 1994).

3.5.2 Principe de la détermination du Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite

La vitrinite est un macéral dérivé de la matière organique des plantes supérieures (kérogène de type III). Il peut constituer jusqu'à 100% d'une couche de charbon et apparaît de façon ubiquiste dans les roches sédimentaires depuis le Silurien supérieur. Le Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (%Ro ou PRV) est couramment utilisé comme indicateur de la maturité thermique. La méthode est basée sur le fait que la vitrinite évolue de façon continue en fonction de l'augmentation de la température, du temps et de l'enfouissement, au cours des temps géologiques. Ainsi, les niveaux de réflectance de la vitrinite (lumière réfléchie, %Ro) évoluent d'environ 0.2% à 4-5% (Teichmüller and Durand, 1983; Peters et al., 2005a) et renvoient à des degrés de maturité thermique ou à la nomenclature des classes/rangs de charbon (Van Krevelen, 1961).

3.6 Extraction de la MOE des échantillons de roche

3.6.1 Principe de l'extraction de la MOE

Les échantillons de poudre de roche contiennent à la fois de la matière organique constituée d'une fraction extractible au solvant (MOE) et d'une fraction non-extractible, ainsi qu'une fraction minérale. Il est nécessaire de procéder à une extraction afin d'analyser la MOE. Les extractions ont été réalisées de façon automatisée à partir d'un extracteur Dionex 350 (Accelerated Solvent Extractor, ASE ; **Figure 3.6.1**). Les poudres de roche sont placées dans des cellules d'extraction en acier reliées à un système de chauffe et de pompes contrôlées électroniquement. Les conditions élevées de température et de pression permettent de maintenir le solvant à l'état liquide et d'augmenter la dissolution des composés organiques au sein de la cellule, selon la succession d'étapes suivante (d'après Biache, 2010) :

- Préparation et rinçage automatisé de la cellule d'extraction
- Pesée de la quantité d'échantillon ajoutée dans la cellule d'extraction (non automatisé)
- Chargement de la cellule d'extraction dans le système automatisé
- Remplissage automatisé de la cellule d'extraction avec le solvant et pressurisation
- Chauffage de la cellule d'extraction
- Extraction en mode statique, c'est-à-dire sans flux de solvant dans la cellule
- Transfert de l'extrait dans le flacon de récupération et nettoyage de la cellule d'extraction et des tubulures à l'aide d'un petit volume de solvant propre
- Purge du système par un flux de gaz pressurisé (azote)
- Retour de la cellule sur le carrousel de l'appareil

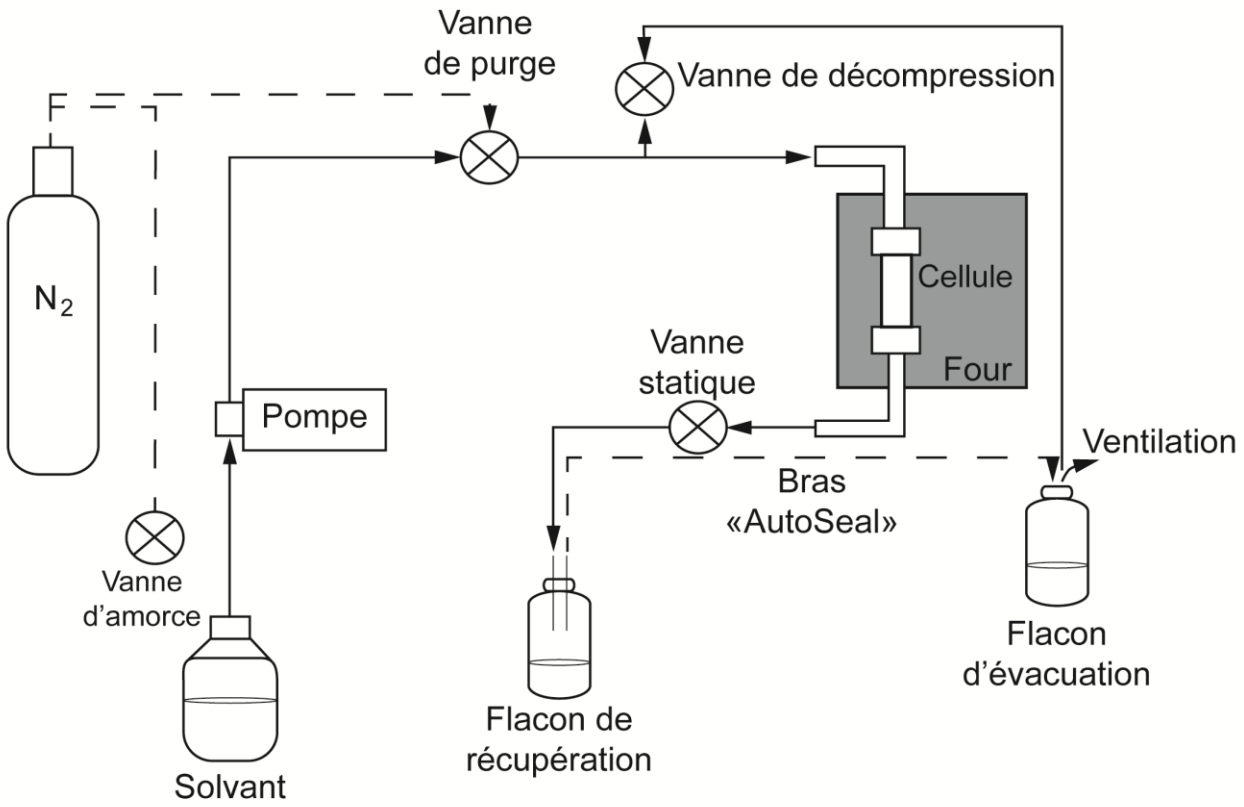


Figure 3.6.1: Schéma représentant le fonctionnement de l'extracteur automatique (Dionex ASE 350), modifié d'après Biache (2010).

3.6.2 Protocole d'extraction par ASE

Le protocole expérimental utilisé a notamment été décrit par Li et al. (2002), Hautevelle et al. (2006) et Biache et al. (2015). La préparation des cellules d'extraction a consisté à monter les différentes pièces en acier qui constituent la cellule, puis à ajouter au niveau de l'une de ses extrémités :

- Un filtre en microfibre de verre (GF/F ; GE Healthcare Life Sciences, Whatman™), de porosité 0.7 µm
- 1g de granules de Cu activé (99.5%)
- 2g de Na_2SO_4 lavé
- Un filtre en microfibre de verre (GF/F, même référence que le précédent)
- 1/2 ou 2/3 de l'enceinte de la cellule en billes de verre

Les filtres sont ajoutés pour empêcher que des particules de l'échantillon ne passent dans le système. Le Cu activé est ajouté pour éliminer le soufre moléculaire, souvent présent dans les roches-mères d'origine marine, et dont la présence induit un bruit de fond important en GC-MS. Le Na_2SO_4 lavé est ajouté et permet d'éliminer les molécules d'eau toujours présentes dans les échantillons de poudre de roche. Une première extraction des cellules contenant uniquement les billes de verre (sans échantillon), est réalisée avec un mélange méthanol/DCM à 150 °C et 100 bars (mode rinçage). Le but est d'éliminer toutes traces de contamination. Ensuite, une quantité d'environ 20-30 g d'échantillon (pesée précisément) est ajoutée dans les cellules d'extraction,

puis est mélangée aux billes de verre rincées. Celles-ci sont ajoutées à l'échantillon pour éviter que la fraction argileuse ne s'agglomère trop et pour favoriser la circulation du solvant au travers de l'échantillon. Les extractions sont ensuite réalisées avec du DCM, à 130 °C et 100 bars. La MOE est récupérée dans des flacons de collecte puis concentrée par évaporation/re-condensation du DCM. La MOE concentrée est ensuite pesée afin de déterminer le taux d'extrait sec (mg MOE/g roche).

3.7 Précipitation des asphaltènes des huiles

3.7.1 Principe de la précipitation des asphaltènes

Les asphaltènes sont considérés comme la fraction la plus lourde et la plus polaire des pétroles bruts. Ils sont définis comme étant une classe de solubilité, typiquement insoluble dans les *n*-alcanes comme le *n*-pentane, *n*-hexane et *n*-heptane (Soleymanzadeh et al., 2019; et les références associées). C'est cette propriété qui est utilisée pour les séparer des molécules de plus faibles poids moléculaires qui sont également contenues dans la matière organique extractible (MOE) et qui forment la fraction appelée maltènes.

3.7.2 Protocole de précipitation des asphaltènes

Environ 100 mg de pétrole sont ajoutés dans un ballon et solubilisés dans 100 ml de *n*-pentane, auxquels est ajouté un barreau magnétique. Ce ballon est ensuite placé sous une colonne réfrigérante et au-dessus d'un agitateur magnétique chauffant (Radleys TECH). Le ballon est progressivement agité et chauffé jusqu'à atteindre la température d'ébullition du *n*-pentane (36°C). Une fois la température atteinte, l'agitation et la chauffe sont maintenues pendant 15 min (étape 1, **Figure 3.7.1**). Cette étape permet la solubilisation des maltènes dans le *n*-pentane, tandis que les asphaltènes restent insolubles. Ensuite, l'échantillon est filtré au travers d'un dispositif constitué d'un fritté et raccordé à un système d'aspiration. Ce dispositif et le ballon contenant l'échantillon sont rincés au *n*-pentane, jusqu'à ce que le solvant soit incolore (récupération des maltènes ; étape 2, **Figure 3.7.1**). Un nouveau flacon de récupération est placé pour la récupération des asphaltènes. Le ballon initial et le dispositif sont rincés au DCM, qui solubilise les asphaltènes (étape 3, **Figure 3.7.1**). Pour finir, le filtre est pesé une fois sec, afin de connaître la masse des asphaltènes qui n'ont pas été re-solubilisés au cours du rinçage. La dernière étape consiste à évaporer distinctement les maltènes et les asphaltènes sous flux d'azote, puis à les peser pour déterminer leur quantité respective.

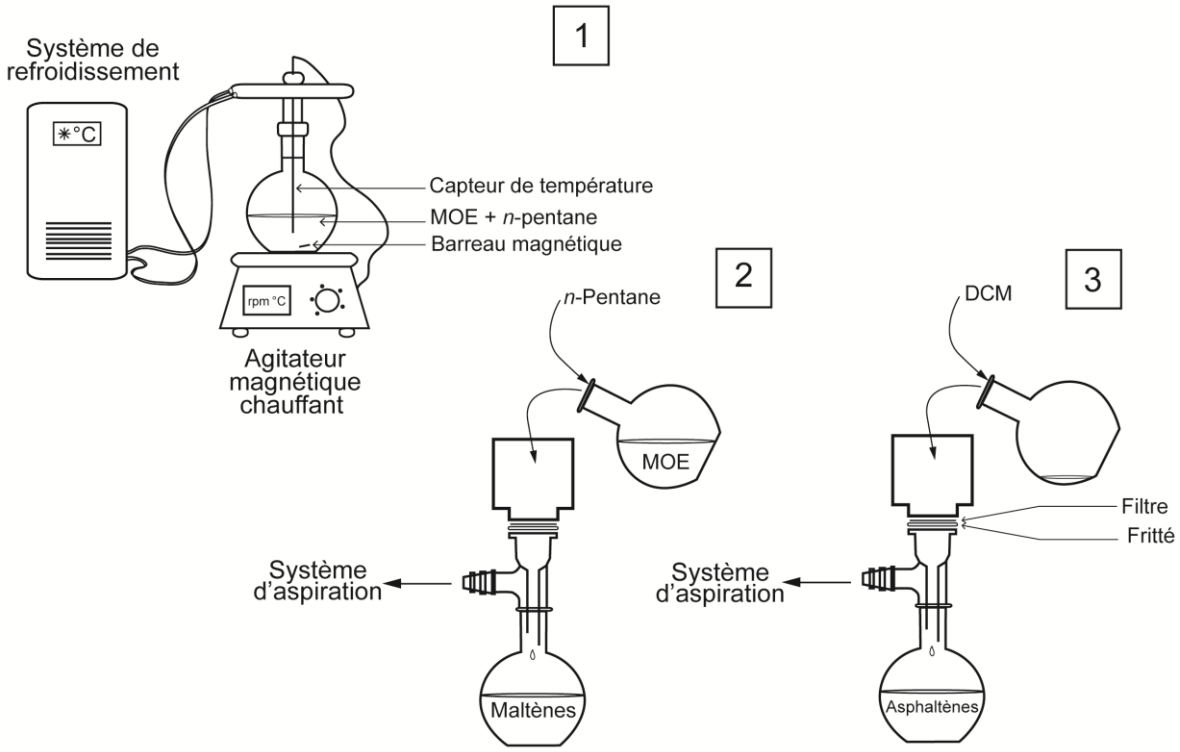


Figure 3.7.1: Schéma représentant le dispositif utilisé pour la précipitation des asphaltènes, modifié d'après Biache (2010).

3.8 Fractionnement SAT/ARO/POL

3.8.1 Principe et appareillage du fractionnement SAT/ARO/POL

L'analyse SAT/ARO/POL consiste à déterminer la proportion des fractions saturées, aromatiques et polaires, pour une quantité connue d'extrait organique. Ce fractionnement permet également d'optimiser la qualité des résultats analytiques, étant donné la diversité des composés moléculaires des échantillons. Le fractionnement a été réalisé de manière automatisée à l'aide d'un système ASPEC (GX-274, Gilson) (**Figure 3.8.1**), dont le principe est identique à celui de la chromatographie liquide sur phase solide (décrite par exemple par Biache, 2010). Le but est de séparer les différentes fractions en fonction de leur affinité pour la phase stationnaire (cartouches de silice et d'alumine ; **Figure 3.8.1**) et les différents solvants élués.

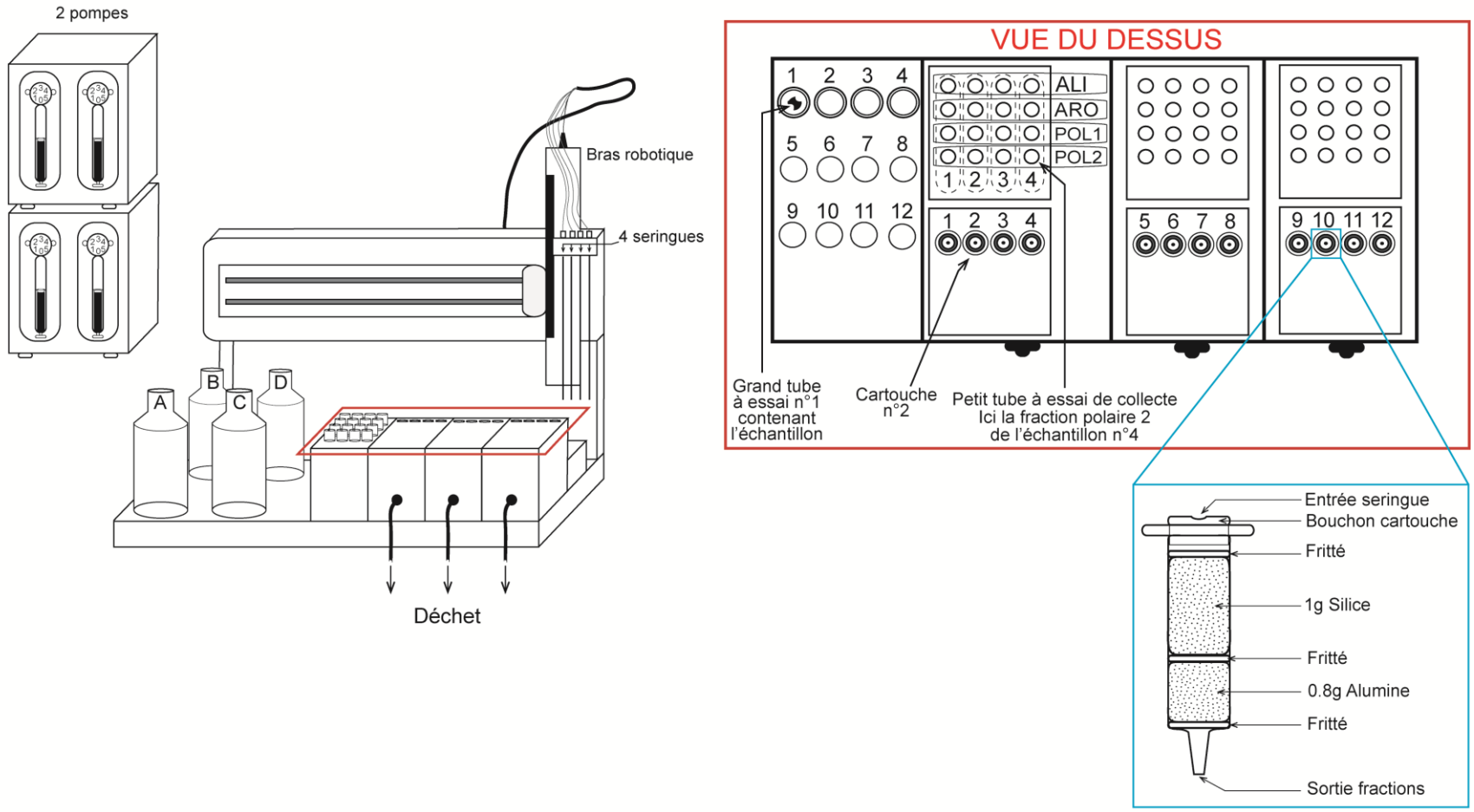


Figure 3.8.1: Schéma représentant le dispositif utilisé pour le fractionnement SAT/ARO/POL automatisé (système ASPEC GX-274, Gilson), avec les cartouches représentées en coupe transversale schématique dans l'encadré bleu clair.

3.8.2 Protocole de fractionnement par le système ASPEC

Les cartouches (Strata® CN, 55 µm, 70 Å) contiennent préalablement 0.8g d'alumine. Leur phase stationnaire est complétée selon les étapes suivantes : 1) ajouter 1g de silice activée et tasser ; 2) ajouter un fritté et tasser ; et 3) ajouter un bouchon (**Figure 3.8.1**). En parallèle, tous les tubes ont été rincés au DCM. Une quantité connue d'extrait organique a été ajoutée dans des grands tubes à essai, puis 300 µl de *n*-hexane ont été insérés. Sur l'appareil, les solvants préparés correspondent à (**Figure 3.8.1**): bouteille A : *n*-hexane ; bouteille B : DCM ; bouteille C : DCM (80)/MeOH (20) ; bouteille D : DCM (20)/MeOH (80). Les grands tubes contenant les échantillons, les petits tubes collecteurs des fractions et les cartouches ont été placés sur l'appareil comme figuré sur la **Figure 3.8.1**. Après l'amorce de la purge, des seringues (au *n*-hexane), la méthode d'élution des différentes fractions peut être exécutée. Celle-ci a été définie sur ordinateur et correspond globalement à :

- Trois phases de conditionnement des cartouches avec les solvants DCM(20)/MeOH(80), DCM, DCM(80)/MeOH(20) ;
- Phase d'attente ;
- Une phase de chargement et de collecte des échantillons (maximum 4 ; 1/seringue) ;
- Une phase de dépôt des échantillons dans les cartouches ;
- Une phase d'élution pour la récupération de la fraction aliphatique (solvant *n*-hexane) ;
- Une phase d'élution pour la récupération de la fraction aromatique (solvant DCM) ;
- Une phase d'élution pour la récupération de la fraction polaire n°1 [solvant DCM (80)/MeOH (20)] ;
- Une phase d'élution pour la récupération de la fraction polaire n°2 [solvant DCM (20)/MeOH (80)] ;
- Une phase d'attente.

Les fractions collectées dans les petits tubes à essai ont ensuite été transvasées dans des flacons, séchées puis pesées.

3.9 Analyse des fractions organiques par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) et par spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS)

3.9.1 GC-MS

3.9.1.1 Principe de la GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse (GC) permet la séparation des différents composés présents dans chaque fraction organique. Les composés contenus dans les fractions à analyser sont dissouts dans un solvant puis vaporisés dans la chambre d'injection du GC. Ces composés organiques vaporisés, qui constituent le soluté, sont entraînés dans une colonne capillaire par le gaz vecteur (en général H_2 ou He), correspondant à la phase mobile. Le soluté, porté par le gaz vecteur, interagit avec la phase stationnaire de la colonne capillaire. Les composés à séparer se désorbent de la phase stationnaire en fonction de l'augmentation progressive de la température du four dans lequel est placée la colonne. La séparation progressive des composés dépend de leur poids moléculaire, de leur polarité et de leur configuration moléculaire. A la sortie de la colonne capillaire, les composés sont en partie résolus par l'analyse chromatographique. Ceux-ci empruntent une ligne de transfert chauffée qui permet leur passage vers la source d'ionisation du spectromètre de masse (**Figure 3.9.1**).

A leur arrivée dans la chambre d'ionisation, les composés sont bombardés par un faisceau d'électrons de 70 eV produit par l'excitation de filaments. Les composés sont directement ionisés, ou fragmentés puis ionisés. Les ions sont ensuite repoussés par le *repeller* vers l'analyseur quadripolaire en fonction de leur rapport *m/z*. Les ions sont focalisés et accélérés par un champ électromagnétique produit par le quadripôle, avant d'être détectés par un multiplicateur d'électrons. Les signaux sont amplifiés puis transmit au système d'acquisition informatique (**Figure 3.9.1**).

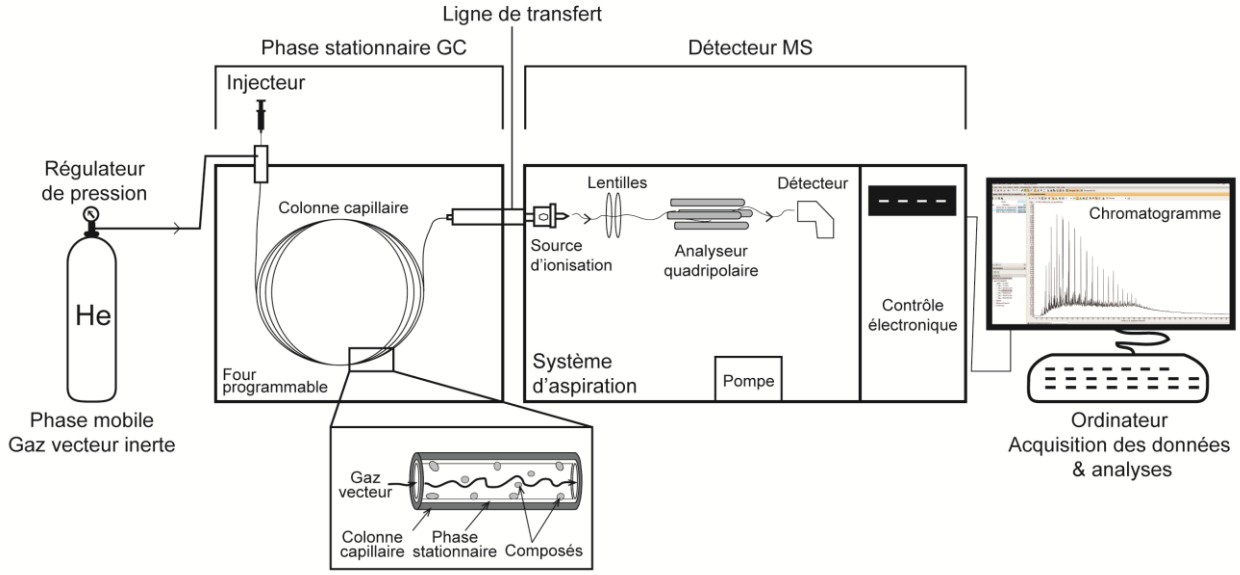


Figure 3.9.1: Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

3.9.1.2 Protocole analytique de l'analyse par GC-MS

L'analyse des fractions aliphatiques et aromatiques est faite à partir d'un GC Agilent Technologies 8890. La colonne capillaire correspond à une colonne de silice DB-5MS à phase non-polaire, d'une longueur de 60 m, d'un diamètre interne de 0.25 mm et d'une épaisseur de film de 0.25 µm. La séparation chromatographique s'est déroulée selon le programme de température ci-dessous :

- de 70 °C, maintenu pendant 2 min, jusqu'à 130 °C à 15 °C/min ;
- de 130 °C à 315 °C à 4 °C/min ;
- un palier à 325 °C pendant 25 min.

Avant d'être injectées, les fractions aliphatiques et aromatiques sont dissoutes dans du DCM. Une quantité précise de chaque fraction est prélevée avant l'injection. Pour chaque passage, des blancs (DCM) et deux standards internes de *n*-alcanes sont préparés et injectés en début et en fin de séquence. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium, avec un débit constant de 1.4 mL/min. Le GC utilisé est couplé à un spectromètre de masse Agilent Technologies Triple Quadrupole 7000/7010 fonctionnant en mode alterné full scan/single-ion monitoring (SIM). Le mode d'acquisition full-scan est une méthode qui consiste à balayer la gamme *m/z* 60-600 toutes les 3 secondes afin d'obtenir à la fois les spectres de masse pour l'élucidation des structures et les chromatogrammes de tous les ions (Peters et al., 2005a). Le mode d'acquisition SIM est une

méthode qui consiste à balayer uniquement les ions sélectionnés (par exemple *m/z*=57), en utilisant un temps d'acquisition d'environ 100 ms/ion.

3.9.2 Principe de la GC-MS/MS

Les fractions aliphatiques des échantillons représentatifs des collections de roches et d'huiles ont été analysées par GC-MS/MS en mode d'acquisition MRM (Metastable Reaction Monitoring), dans le but d'améliorer l'identification des familles de composés spécifiques (biomarqueurs). Les fractions analysées par GC-MS/MS sont séparées à l'état gazeux de manière identique à la GC-MS. Cependant, à la sortie de la colonne analytique, les composés entrent dans un spectromètre de masse en tandem (MS/MS) qui est composé de deux analyseurs quadripolaires, séparés par une cellule de collision. Les ions sélectionnés dans le premier quadripôle (« ions parents » ou « *precursors* ») réagissent ensuite avec un gaz inerte (Ar, N_2 ou He) dans la cellule de collision, entraînant une fragmentation supplémentaire. Les fragments ioniques (« ions fils » ou « *product ions* »), produits de filiation, sont résolus ensuite dans le second quadripôle pour être analysés. Le mode MRM consiste à monitorer un ion fils pré-sélectionné (par exemple *m/z*=191) formé à partir d'ions moléculaires qui se décomposent dans le premier quadripôle d'un système GC-MS/MS. La **Table 3.9.1** donne des exemples de transitions parent-fils utilisées pour l'identification de certains biomarqueurs (Peters et al., 2005a).

Composé	Ion parent Séparé par le 1er quadripôle	Ion fils Séparé par le 2ème quadripôle
C_{19} Terpane tricyclique	262	191
C_{20} Terpane tricyclique	276	191
C_{24} Tetracyclique	330	191
C_{27} Trisnorhopanes	370	191
C_{27} Terpane tricyclique	374	191
C_{28} Bisnorhopanes	384	191
C_{28} Terpane tricyclique	388	191
C_{30} Hopane	412	191
C_{31} Homohopanes	426	191
C_{24} Sterane	330	217
C_{26} Steranes	358	217
C_{27} Steranes	372	217
C_{28} Steranes	386	217
C_{29} Steranes	400	217
C_{30} Steranes	414	217
C_{25} HBI	239	238

Table 3.9.1: Transitions ions parents/ions fils sélectionnées pour cibler certains composés d'intérêts (table modifiée d'après Peters et al., 2005a).

3.9.3 Pyrolyse GC-MS (PY-GC-MS-TMAH)

La PY-GC-MS consiste à coupler la pyrolyse flash à la GC-MS afin d'obtenir les signatures moléculaires d'échantillons solides.

Les échantillons de pyrobitume sont placés dans des tubes en verre auxquels est ajouté un réactif de méthylation sous forme solide, l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Celui-ci permet la réorganisation de la structure principale des analytes et des groupes fonctionnels en composés moins polaires, de poids moléculaire plus faible, avec une stabilité et une volatilité plus élevées, qui se prêtent à l'analyse chromatographique (He et al., 2020). Les préparations sont ensuite pyrolysées à 600 °C pendant 30 sec dans un pyrolyseur (Gerstel, TDU 2) et les effluents sont cryofocalisés en tête de colonne chromatographique avant d'être analysés par GC-MS, dont le protocole analytique est décrit précédemment (paragraphe **3.9.1.2**).

3.10 Pyrolyse confinée en capsules d'or

3.10.1 Principe et objectifs de la pyrolyse confinée

La pyrolyse confinée consiste à chauffer, en l'absence d'oxygène, un échantillon de matière organique contenu dans un réacteur étanche et malléable (capsules d'or), qui garantit le contrôle de la pression et de la température au cours de l'expérience (Monthioux et al., 1985; Monthioux, 1986; Landais et al., 1989). Cette technique de maturation artificielle permet de reproduire en laboratoire les étapes de transformation du kérogène conformément aux évolutions observées dans le milieu naturel (Monthioux et al., 1985, 1986, 1988; Monthioux et Landais, 1987, 1988, 1989a, 1989b; Benkheda et al., 1992; Landais et al., 1994). L'objectif du protocole analytique adopté dans le cadre de cette thèse est de générer artificiellement des pétroles à partir des échantillons immatures des roches-mères principales du Fossé Rhénan, et ce au même degré de maturité thermique que les pétroles échantillonnés en surface.

3.10.2 Préparation des échantillons pour la pyrolyse confinée

3.10.2.1 Confection et chargement des capsules d'or

Des tubes en or (diamètres Φ= 5 mm et Φ= 10 mm) sont découpés de manière à obtenir des capsules de 5 cm de longueur, puis chauffés à 700 °C dans un four pendant 1h, afin d'améliorer leur malléabilité. Une fois les tubes refroidis, une de leurs extrémités est sertie puis soudée « à chaud » à l'aide d'un poste à souder PUK 4 (Lampert). Les soudures sont réalisées à l'aide d'une électrode au tungstène (**Figure 3.10.1**) puis marquées à l'aide de lettres et de chiffres à frapper de 2 mm. La seconde extrémité des tubes est ensuite élargie pour faciliter leur remplissage. Les capsules sont rincées à l'eau distillée (milli-Q) puis séchées sous étuve une quinzaine de minutes, puis sont pesées une première fois à vide. Elles sont ensuite chargées par une quantité connue de poudre de roches-mères immatures présélectionnées, puis placées sous vide pendant 30 min dans une boîte à gants. L'air résiduel et/ou l'eau adsorbée sont éliminés et remplacés par un gaz inerte afin d'éviter toute oxydation, via une action alternée de pompage et de remplissage à l'argon. Les capsules placées sous vide dans la boîte à gants sont ensuite fermées et serties à l'aide d'une pince. La deuxième extrémité des capsules est ensuite soudée sous flux d'azote, « à froid » (**Figure 3.10.1**), afin d'éviter une éventuelle dégradation thermique de l'échantillon. Les capsules sont de nouveau pesées après soudure.

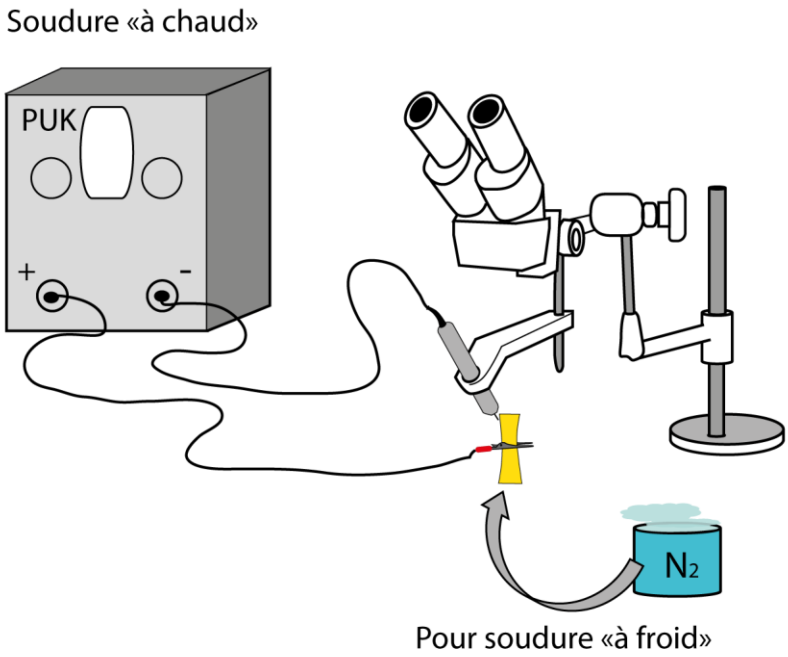


Figure 3.10.1: Schéma du dispositif utilisé pour la soudure des capsules d'or.

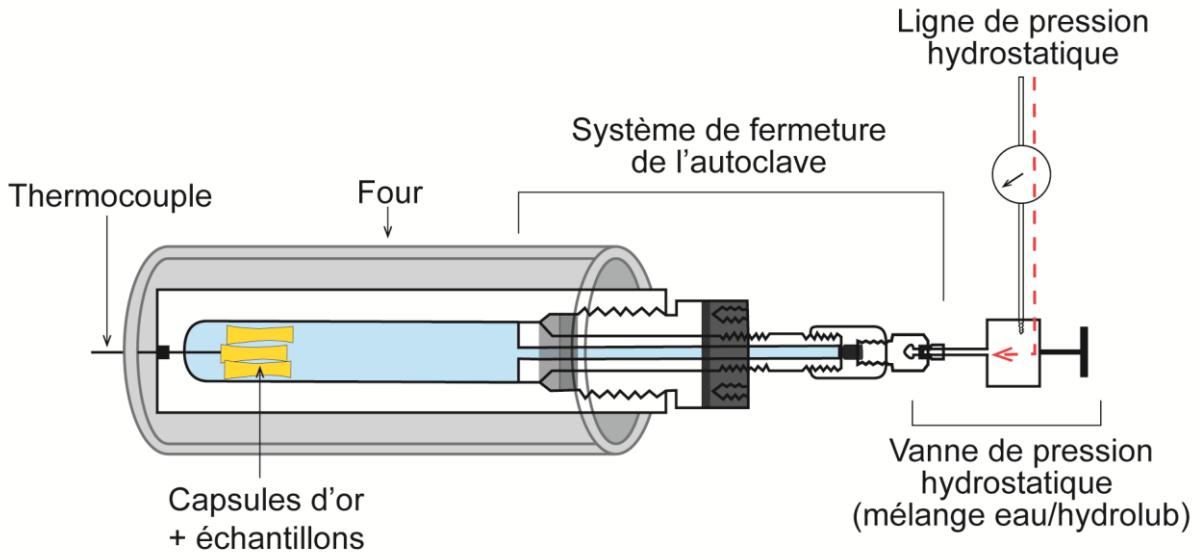


Figure 3.10.2: Coupe transversale d'un autoclave monté contenant les capsules d'or (modifiée d'après Lu, 2014). *Le sens de pression hydrostatique est représenté par une ligne en pointillés rouges.*

3.10.2.2 Choix des paramètres de conditions expérimentales

Détermination de la température de pyrolyse : les degrés de maturité thermique atteints par trois huiles échantillonnées dans les résurgences (Walbourg, EtangVert et Gunstett) ont été calculés à partir du rapport d'isomérisation 20S/(20S+20R) C_{29} stéranes. La moyenne calculée pour ce rapport d'isomérisation est d'environ 0.45 (45%). Cette valeur moyenne a été comparée aux études faites par Elie (1994) sur le Toarcien du Bassin de Paris. L'auteur met en relation dans un graphique, le rapport d'isomérisation 20S/(20S+20R) C_{29} stéranes en fonction du TTI Arr. Ce dernier correspond à un index temps-Température (t-T) qui est basé sur le principe que la génération des hydrocarbures et l'évolution de leur maturité thermique dépendent de la température et du temps de chauffe. Autrement dit, plusieurs couples t-T peuvent être à l'origine d'un même degré de maturité thermique. Elie (1994) propose un couple t-T (TTI Arr) par degré de maturité thermique obtenu. D'après ce même auteur, un rapport d'isomérisation 20S/(20S+20R) C_{29} stéranes proche de 0.45 (45%) est associée à un TTI Arr équivalent à 10^{-1}. Ce TTI Arr 10^{-1} correspond à un couple t-T de 24h de chauffe à 324 °C. Ainsi, par comparaison avec l'étude menée par Elie (1994), les pyrolyses des échantillons immatures des roches-mères ont été fixées à 330°C pour un temps de chauffe de 24h. Pour les roches-mères principales du centre du Fossé Rhénan, c'est-à-dire le Toarcien et l'Hettangien/Sinémurien (Jurassique inférieur), deux autres temps de chauffe (340 °C et 350 °C) ont été ajoutés au programme de pyrolyse afin d'optimiser la correspondance avec les degrés de maturité thermique des pétroles de Pechelbronn.

Détermination de la quantité de roche pyrolysée : les quantités de matière à ajouter aux capsules ont été estimées à partir du graphique IH (mg/g COT) en fonction du TTI Arr publié par Elie (1994). D'après l'auteur, l'IH maximum « initial » du Toarcien du Bassin de Paris est ≈ 475 mg/g COT, tandis que l'IH mesuré après pyrolyse pour un TTI Arr 10^{-1} (24h) est environ égal à 430 mg/g COT ; ce qui signifie que le potentiel pétrolier consommé pour un TTI Arr 10^{-1} est environ égal à 10%. Dans cette étude, c'est l'échantillon de Toarcien 2T1 qui possède le potentiel pétrolier le plus élevé, avec un pic S2 égal à 58.85 mg/g. Cela signifie que pour 1g d'échantillon par capsule (Φ= 10 mm), chauffé à 330 °C pendant 24h, un total de 5.885 mg d'hydrocarbures sont générés (0.1*58.85). Ainsi, environ 1g de poudre de roche a été ajouté dans chacune des capsules, soit 2g par formation stratigraphique étudiée, dans le but d'obtenir environ 11 mg d'hydrocarbures C_5-C_{30} (pétrole).

Détermination de la pression de pyrolyse : la pression appliquée a été calculée à partir de la profondeur moyenne maximale atteinte par le Toarcien dans le Fossé Rhénan (au niveau du fossé de Rastatt), c'est-à-dire environ 4500 m de profondeur (Munck et al., 1980; Equipe du projet GeORG, 2013). La pression hydrostatique a été calculée comme suit :

$$P = \rho g h = 1025 \times 9.81 \times 4500 = 45248625\ Pa \approx 450\ bars$$

De ce fait, toutes les pyrolyses confinées en capsules d'or ont été faites à une pression hydrostatique de 450 bars.

3.10.3 Appareillage et protocole post-pyrolyse

3.10.3.1 Appareillage de pyrolyse confinée

Les capsules d'or sont placées dans des autoclaves (AE Closure) (5 à 6 capsules de 10 mm de diamètre par autoclave) puis de l'eau distillée est ajoutée. Un thermocouple-K placé dans l'enceinte de l'autoclave (précision ± 1°C), au centre et en contact avec les capsules, permet de monitorer la température au cours de la pyrolyse (**Figure 3.10.2**). La pression hydrostatique est contrôlée par une pompe hydraulique et un manomètre. Le dispositif expérimental est décrit dans Monthioux et al. (1985), Monthioux (1986) et Landais et al. (1989) et est représenté schématiquement dans la **Figure 3.10.3**.

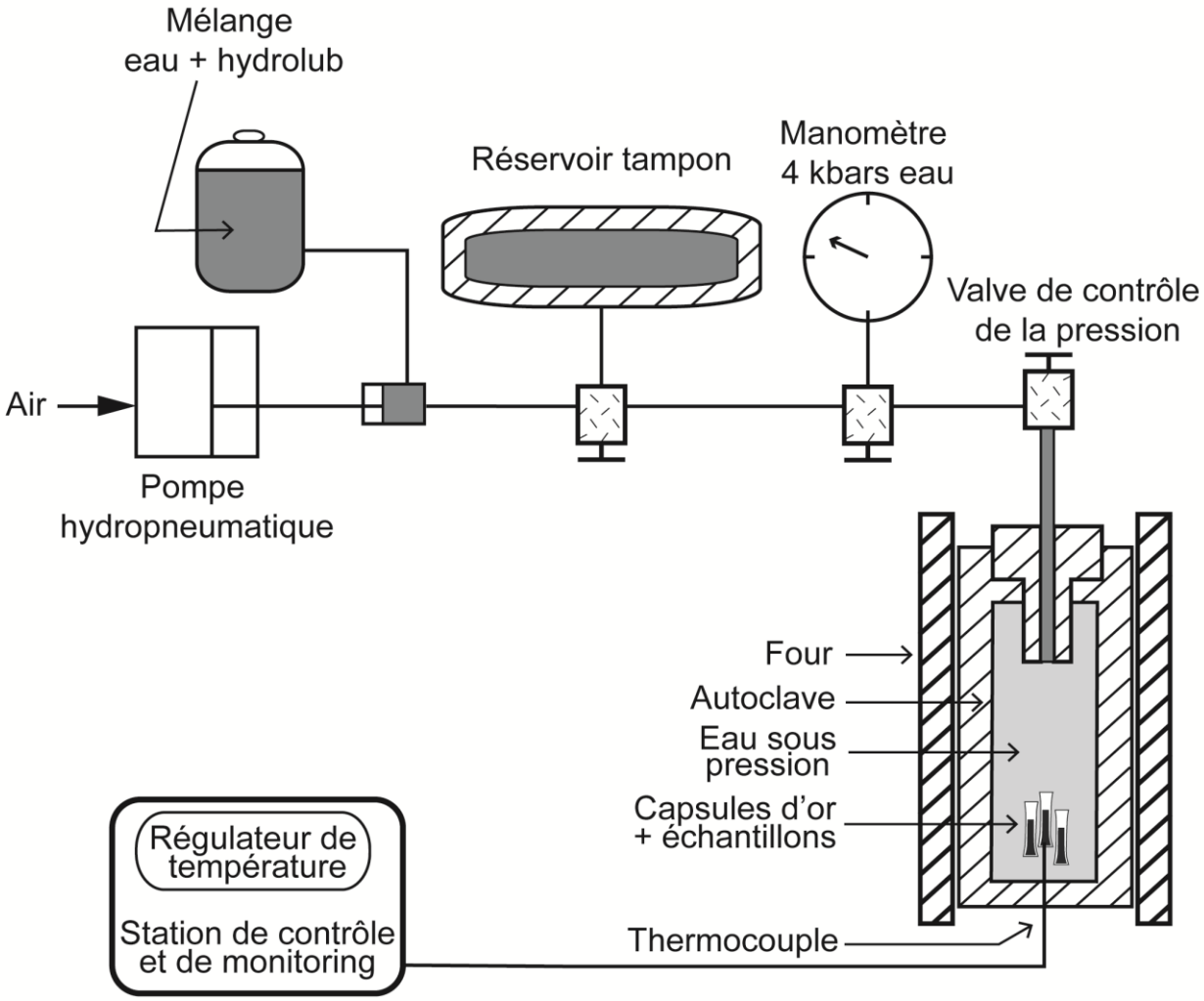


Figure 3.10.3: Schéma du dispositif expérimental de pyrolyse en milieu confiné, modifié d'après Elie (1994).

3.10.3.2 Protocole post-pyrolyse

Après pyrolyse, les capsules sont retirées des autoclaves, nettoyées à l'éthanol, puis pesées (± 0.0001 g de différence entre l'avant/après pyrolyse sont tolérés, sinon la capsule est considérée comme ayant percé pendant la pyrolyse et elle est rejetée). Une fois leurs pesées stabilisées, les capsules de 10 mm de diamètre sont ouvertes et laissées sous hotte quelques heures pour que les gaz générés s'en échappent. Elles sont ensuite pesées. Le pyrolysat est ensuite extrait (paragraphe **3.6**), fractionné (paragraphe **3.8**) puis injecté en GC-MS (paragraphe **3.9**). Les capsules à petit diamètre (5 mm) ont été analysées par TD-MDGC.

3.11 Analyse des gaz et des composés C_5-C_{15} après pyrolyse confinée

3.11.1 Principe et appareillage de TD-MDGC

Le principe consiste à quantifier les gaz et les hydrocarbures C_5-C_{15} qui ont été produits au cours des pyrolyses confinées en capsule d'or (Gérard et al., 1994). Le four de thermodésorption est équipé d'un perceur qui permet de percer la capsule sous vide et d'une électrovanne permettant d'envoyer un volume précis de gaz thermodésorbé vers la ligne de transfert chauffée. Le gaz est envoyé vers la chromatographie en phase gazeuse MultiDimensionnelle (MDGC) permettant d'analyser au cours d'une même injection les gaz grâce à un catharomètre (TCD) et les hydrocarbures légers (C_5-C_{15}) à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le système de TD-MDGC est représenté dans la **Figure 3.11.1**.

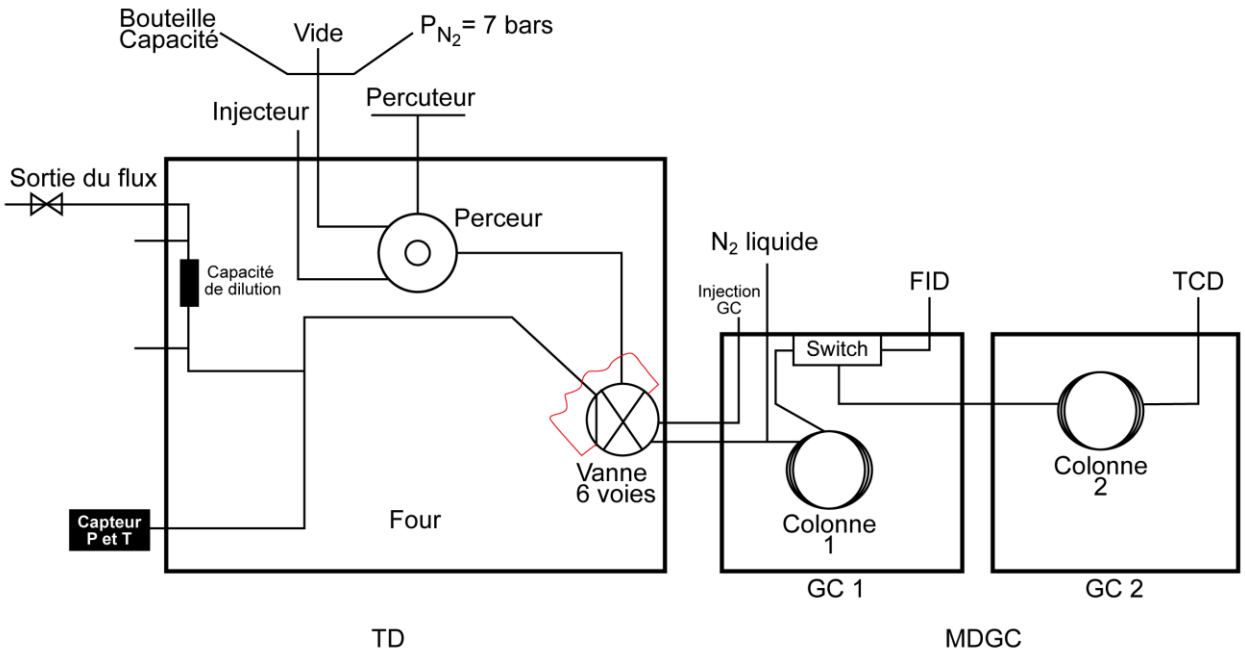


Figure 3.11.1: Schéma représentant le couplage du four de thermodésorption (TD) avec la MDGC.

3.11.2 Protocole analytique et calibration des pics

Les échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) ont été pyrolysés en capsules d'or (petits diamètres) à 350 °C et 450 bars, pendant 24h. Après maturation artificielle, les échantillons sont analysés par TD-MDGC (**Figure 3.11.1**). Les capsules d'or sont placées dans un perceur qui est intégré dans un circuit étanche, placé dans un four dont la température est maintenue à 250°C. Le vide est effectué dans le circuit et la capsule est ensuite percée à chaud. Les gaz dégagés se détendent dans le circuit de désorption et la boucle à prélèvement pneumatique. 500 µL d'effluents gazeux sont entraînés par un gaz vecteur vers le GC 1 (FID ; **Figure 3.11.1**), via la ligne de transfert chauffée. Le GC 1 correspond à un GC2010-plus (Shimadzu) qui est équipé d'une colonne capillaire en silice DB5 à phase non-polaire, d'une longueur de 60 m, d'un diamètre interne de 0.25 mm et d'une épaisseur de film de 0.25 µm. Le GC 2 (TCD ; **Figure 3.11.1**) n'a pas été utilisé dans cette étude ; toutes les quantifications ont été réalisées à partir du FID.

Dans un premier temps, le volume du four de thermodésorption est mesuré. Ensuite, les calibrations des pics obtenus sur le GC1 (FID) sont réalisées. Deux méthodes sont employées : 1) l'utilisation d'étalons pour la quantification des gaz allant du méthane au pentane et 2) l'utilisation d'une huile de référence pour la quantification de la fraction légère des hydrocarbures de nC_6 à nC_{15}. Des étalons de gaz, dont la concentration molaire et la masse sont connues, sont injectés au système d'analyse à différentes pressions. Par la suite, l'application de la loi des gaz parfaits (PV=nRT) permet de calculer la quantité de matière par injection. L'aire de chacun des pics obtenus (FID) est mesurée. L'évolution de la quantité de gaz injectée est rapportée à l'aire des pics correspondants. Cette calibration permet de quantifier (en moles et mg) les gaz qui ont été générés par maturation artificielle à partir des aires des pics.

Pour la fraction légère des hydrocarbures (C_5^+), un condensat préalablement calibré (degré API, indice hydrocarbures, composition élémentaires) a servi « d'huile de référence ». La densité de cette huile est de 0.765 µg/µL. L'aire des pics de nC_6 à nC_{15} est mesurée. La signature moléculaire de la fraction légère de cette huile indique un maximum à nC_8 (représentatif de ±80% de la totalité de la fraction). Ainsi, la masse molaire du *n*-octane (≈114 g/mol) est utilisée pour quantifier la fraction légère allant de nC_6 à nC_{15}. A cet effet, un volume de 5 µL d'un mélange (huile+pentane) est injecté selon des quantités d'huile croissantes. Ces résultats permettent d'établir la relation entre la quantité de matière injectée et l'aire des pics (intégration de nC_6 à nC_{15}) de l'huile de référence. Cette calibration est utilisée ensuite pour estimer la quantité d'hydrocarbures légers (C_5^+) qui a été générée par maturation artificielle des roches-mères, à partir de l'intégration de leurs pics allant de nC_6 à nC_{15}.

3.12 Pyrolyse hydrous (pyrolyse sous pression d'eau liquide)

3.12.1 Principe et dispositif de l'appareillage

La pyrolyse hydrous consiste à chauffer un échantillon de roche ou de kérogène dans de l'eau liquide à des températures sous-critiques dans un réacteur fermé (Lewan, 1985, 1993, 1997). Ici, le but est de chauffer en présence d'eau un échantillon d'huile prélevée dans le sous-bassin de Pechelbronn, afin de générer un pyrobitume artificiel. La comparaison des signatures moléculaires (PY-GC-MS TMAH) du pyrobitume artificiel avec le naturel (paragraphe **3.1.1.2**) doit permettre de caractériser l'échantillon naturel, de comprendre les processus qui ont conduits à sa formation.

La pyrolyse hydrous a été effectuée dans un réacteur en acier inoxydable (@PARR Instrument Model 4652) qui dispose d'une capacité totale de 550 ml (volume de l'enceinte de 500 ml et volume des éléments annexes de 50 ml), dont les conditions P/T maximales d'utilisation correspondent à 345 bars et 500°C. Le dispositif de l'appareillage utilisé est schématisé dans la **Figure 3.12.1**.

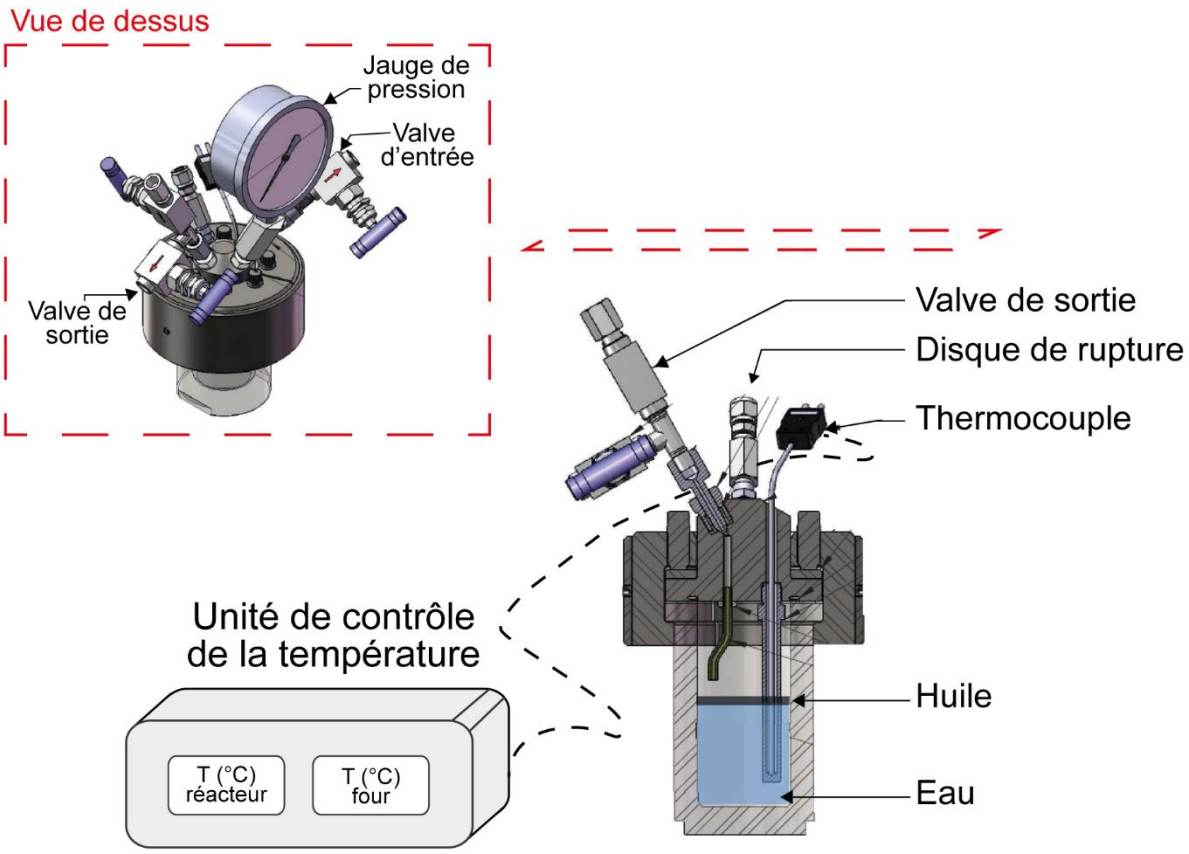


Figure 3.12.1: Schéma du dispositif expérimental de pyrolyse hydrous utilisé avec en haut à gauche le plan 3D de l'autoclave (vue de dessus) et en bas à droite le plan de coupe (@Parr Instrument) et le raccord avec l'unité de contrôle de la température.

3.12.2 Protocole expérimental de pyrolyse hydrous

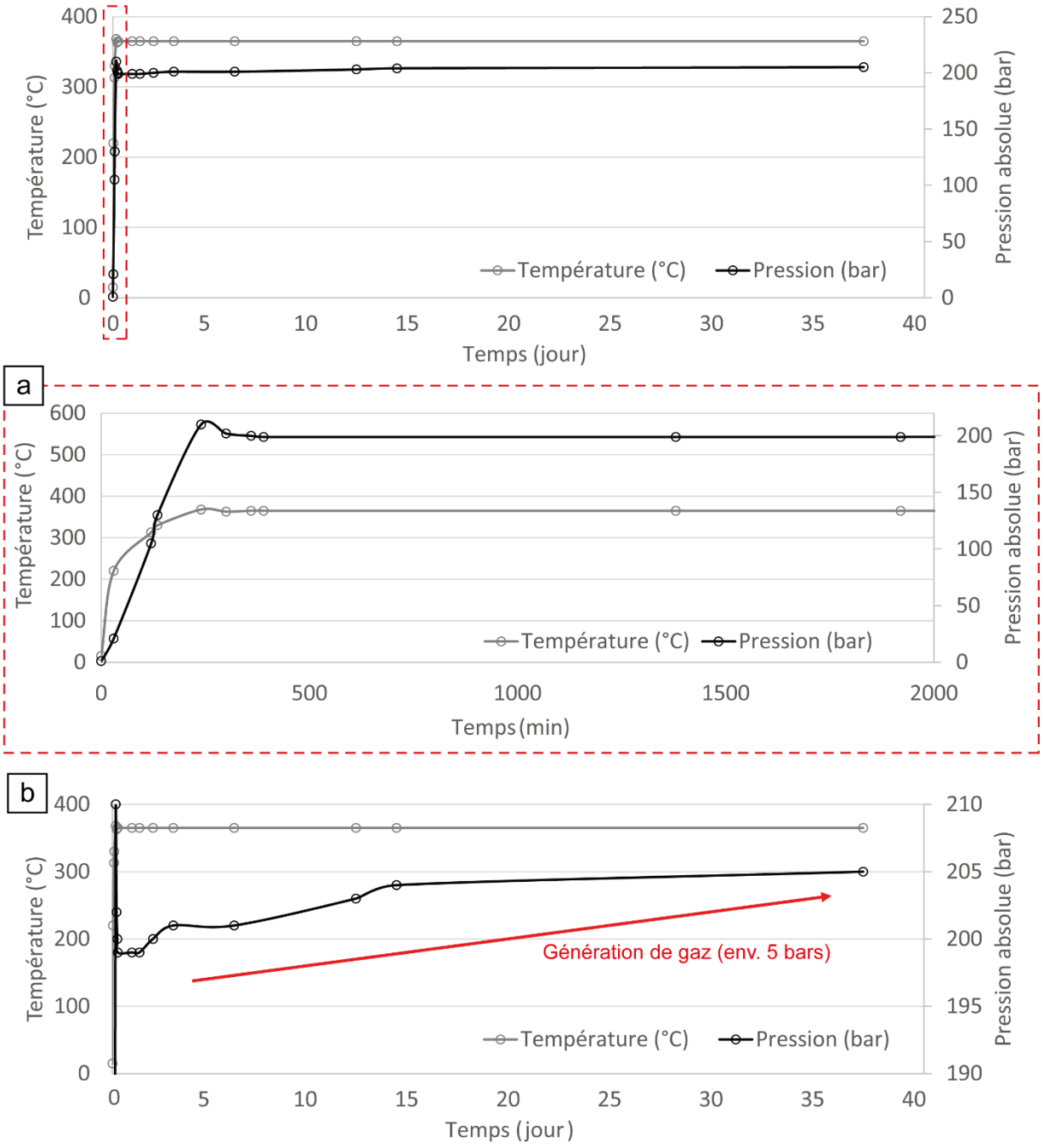


Figure 3.12.2: Evolution de la température (°C) mesurée dans le réacteur et de la pression (bar) en fonction du temps (jour), au cours de la pyrolyse hydrous de l'huile de la Maison Forestière (Surbourg) à 365°C. *a. Zoom sur le début de l'évolution de la température (de 0 à 600°C) et de la pression (de 0 à 200 bars), de 0 à 2000 min. b. Zoom sur le début de l'évolution de la température (de 0 à 400°C) et de la pression (de 190 à 210 bars) de 0 à 40 jours, montrant la génération de gaz d'environ 5 bars.*

L'enceinte du réacteur est chargée avec 10 g d'huile (huile de la Maison Forestière, Surbourg ; **Annexe 3**), qui équivalent à 12.5 ml. Le volume d'eau est déduit à partir du calcul de la charge d'eau maximale admissible (MAWL ; voir ci-dessous), afin de maintenir une pression conforme au volume de l'enceinte en fonction de l'expansion thermique de l'eau avec l'augmentation de la température. Le multiplicateur de volume est déterminé à partir de Keenan and Keyes (1936) pour chaque température de chauffe. Le calcul à 365°C est donné ci-dessous :

$$MAWL = \frac{0.9 * (volume\ de\ l'enceinte)}{Multiplicateur\ de\ volume\ \text{à}\ la\ température\ maximale} = \frac{0.9 * (550 - 12.5)}{1.97}$$
$$= 245.56\ ml$$

Pour une température de 365 °C, 240 ml d'eau distillée sont ajoutés dans le réacteur. L'huile et l'eau sont purgées à l'argon pendant 15 min à pression atmosphérique pour éliminer l'oxygène dans la solution. Le réacteur est ensuite scellé et placé dans le four, puis purgé à l'argon pendant 10 min à 30 bars. Suite à cela, une série de pressurisation/dépressurisation à 50 bars est exécutée trois fois et achevée par une pressurisation à 100 bars, pour s'assurer que le milieu soit anoxique. La pyrolyse est ensuite amorcée à T_0=15°C et P_0=$P_{atm.\ d'argon}$. Les conditions P/T sont suivies au cours de l'expérimentation pendant 37 jours (**Figure 3.12.2**). Une deuxième expérimentation a été conduite à partir du même échantillon d'huile et selon le même protocole, pour une température de 350 °C pendant 1 semaine.

Après refroidissement du réacteur, l'eau résiduelle, l'huile résiduelle et le pyrobitume artificiel sont séparés. Dans cette étude, seul le pyrobitume artificiel a été analysé par PY-GC-MS-TMAH (paragraphe **3.9.3**).

Chapitre 4

Géochimie organique

Sommaire

4 GÉOCHIMIE ORGANIQUE 101

4.1 IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DES NIVEAUX ROCHES-MERES 101

4.1.1 RESULTATS DE PYROLYSE ROCK-EVAL DES ECHANTILLONS DE ROCHE DE SURFACE 101
4.1.2 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DE LA ROCHE-MERE CENOZOÏQUE : LES SCHISTES A POISSONS 103
4.1.3 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES ROCHES-MERES MESOZOÏQUES : LES SCHISTES CARTONS DU TOARCIEN ET LES MARNES ET CALCAIRES A GRYPHEES DE L'HETTANGIEN/SINEMURIEN 109
4.1.4 MATURITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS PRELEVES A L'AFFLEUREMENT 111
4.1.4.1 RESULTATS DE PYROLYSE ROCK-EVAL DES ECHANTILLONS MESOZOÏQUES ET CENOZOÏQUES 111
4.1.4.2 MATURITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS CENOZOÏQUES 112
4.1.4.2.1 Résultats du Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (PRV ou %Ro) mesuré sur les échantillons cénozoïques 112
4.1.4.2.2 Choix des rapports moléculaires de maturité thermique 112
4.1.4.2.1 Résultats des rapports moléculaires de maturité thermique des échantillons cénozoïques 115
4.1.4.3 MATURITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS MESOZOÏQUES DU CHAMP DE FRACTURES DE SAVERNE 117
4.1.4.3.1 Résultats du PRV (%) mesurés sur les échantillons du Champ de fractures de Saverne 117
4.1.4.3.2 Résultats des rapports moléculaires de maturité thermique des échantillons du Champ de fractures de Saverne 117
4.1.5 VALIDATION DES MARQUEURS DE MATURITE THERMIQUE MESURES DANS LES PUITS DE CALIBRATION AVEC LA LITTERATURE 118

4.2 CARACTÉRISATION DES HUILES DE PECHELBRONN 119

4.2.1 NIVEAU DE PRÉSERVATION 119
4.2.2 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES HUILES DE PECHELBRONN 120
4.2.2.1 UTILISATION DE LA FAMILLE DES *N*-ALCANES POUR CARACTERISER LES HUILES BIEN PRESERVEES 120
4.2.2.2 CHOIX DES INDICATEURS PALEO-ENVIRONNEMENTAUX UTILISANT LES FAMILLES DES HOPANES ET DES STERANES POUR LA CARACTERISATION DES HUILES 122
4.2.3 RESULTATS DES INDICATEURS PALEO-ENVIRONNEMENTAUX DES HUILES DE PECHELBRONN 123
4.2.4 RESULTATS DES RAPPORTS MOLECULAIRES DE MATURITE THERMIQUE DES HUILES DE PECHELBRONN 124

4.3 MATURATIONS ARTIFICIELLES DES ECHANTILLONS IMMATURES DE TOARCIEN ET D'HETTANGIEN/SINEMURIEN 126

4.3.1 RESULTATS DE PYROLYSE ROCK-EVAL APRES MATURATION ARTIFICIELLE DES ROCHES-MERES 126
4.3.2 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE 126
4.3.2.1 RESULTATS DE L'ANALYSE PAR TD-MDGC DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE 126
4.3.2.2 RESULTATS D'ANALYSE EN GC-MS DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE 128
4.3.3 DEGRE DE MATURITE THERMIQUE ATTEINT PAR LES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE A 350°C 132
4.3.4 ESTIMATION DE LA QUANTITE D'HYDROCARBURES GENERES ET PERDUS DANS LE SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 133

4.4 COMPARAISON DES SIGNATURES MOLECULAIRES DU PYROBITUME NATUREL AVEC LE PYROBITUME ARTIFICIEL OBTENUES PAR PY-GC-MS-TMAH 137

4.5 CORRELATIONS HUILES/ROCHES-MERES 142

4.5.1 COMPARAISON DES MATURITES THERMIQUES DES HUILES ET DES ROCHES-MERES APRES MATURATION ARTIFICIELLE A 350°C 142
4.5.2 COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES HUILES AVES LES ROCHES-MERES 144

4.6 CONCLUSION AUX ANALYSES DE GEOCHIMIE ORGANIQUE 146

4 Géochimie organique

4.1 Identification et caractérisation des niveaux roches-mères

4.1.1 Résultats de pyrolyse Rock-Eval des échantillons de roche de surface

Les roches-mères pétrolières sont définies comme des roches contenant suffisamment de matière organique de composition chimique appropriée pour générer et expulser des hydrocarbures. Une roche est considérée comme roche-mère si elle possède une teneur en Carbone Organique Total (%) initial d'au moins ≈1.5 % (Hunt, 1996) et un IH initial supérieur à 200 (mgHC/gCOT) (Pepper and Corvi, 1995).

Les résultats de pyrolyse Rock-Eval des échantillons de roche prélevés en surface montrent que les Schistes à Poissons (Rupélien, Oligocène), les Schistes Cartons (Toarcien) et la formation des Marnes et Calcaires à Gryphées (Hettangien/Sinémurien) présentent les caractéristiques compatibles avec cette définition de roche-mère (**Table 4.1.1** et **Figure 4.1.1**). Pour les autres échantillons, les COT sont ≤1 % et les valeurs d'IH n'excèdent pas 125 mgHC/gTOC, à l'exception de l'échantillon de Muschelkalk (IH=245 mgHC/gTOC ; **Table 4.1.1**) ; les valeurs obtenues pour le Pliensbachien sont tout à fait comparables aux résultats obtenus dans l'est du Bassin de Paris (Lorraine) (Hanzo and Espitalié, 1994). Le potentiel pétrolier des échantillons est représenté dans le graphique des paramètres Rock-Eval du pic S1 en fonction du S2 (mgHC/g roche) (**Figure 4.1.1**c). D'après cette figure, les niveaux roches-mères identifiés ont un potentiel pétrolier qualifié d'excellent, à l'exception de l'échantillon 2T2 (COT<1.5 %) dont le potentiel pétrolier peut être qualifié de bon à moyen. La matière organique de ces niveaux roches-mères correspond à un kérogène bien préservé de type II (marin) (**Figure 4.1.1**a, b et d). Les résultats Rock-Eval obtenus pour les Schistes à Poissons sont en accord avec ceux de Böcker and Littke (2014). Les résultats obtenus pour les Schistes Cartons (*Posidonia Shale* - Lias ε) sont en accord avec les résultats publiés dans l'Est du Bassin de Paris (Blaise et al., 2011), dans le Jura Souabe et le Jura plissé (Röhl et al., 2001; Elie and Mazurek, 2008) et dans le Fossé Rhénan (Böcker and Littke, 2016; et les références associées). Les résultats Rock-Eval de l'Hettangien/Sinémurien (Marnes et Calcaires à Gryphées - Lias α) déjà publiés (Welte, 1979; Böcker and Littke, 2016), révèlent que les valeurs de COT et d'IH observées caractérisent les meilleurs faciès de roche-mère (Hanzo and Espitalié, 1994).

Nom éch.	Formation stratigraphique	Maturation artificielle	Rock-Eval							Géochimie moléculaire *m/z*=57						
			Qté (mg)	COT (%)	T_{max} (°C)	S1 (mg HC/ g roche)	S2 (mg HC/ g roche)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg HC/ g COT)	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}	Pr/Ph	CPI(2)	OEP(1)	OEP(2)	TAR
3Rs2	Couches à Mélettes (Rupélien)	-	66.78	0.35	420	0.01	0.25	71	154	0.7	0.6	1.4	2.1	1.28	2.43	0.76
3Rm	Schistes à Poissons (id.)	-	75.38	6.94	417	0.01	29.78	429	45	1.8	3.0	0.6	2.7	2.43	2.78	1.44
		330 °C	55.10	5.60	445	0.15	11.16	199	7	1.2	0.6	1.8	1.1	1.11	1.12	0.20
3Rs1	Marnes à Foraminifères (id.)	-	75.27	0.53	424	0.01	0.60	113	53	1.5	5.1	0.3	2.4	1.90	2.58	1.44
2T4	Toarcien	-	67.33	3.39	432	0.02	15.96	471	13	2.2	2.6	1.2	1.5	1.20	1.54	0.74
		330 °C	76.87	2.53	442	0.04	7.01	277	8	1.1	0.7	2.2	1.4	1.02	1.05	0.23
2T3	id.	-	71.65	3.21	432	0.02	16.31	508	15	2.5	2.9	1.4	1.4	1.21	1.54	0.46
2T2	id.	-	76.31	0.96	423	0.02	5.03	524	43	4.7	9.4	0.5	1.0	1.06	0.90	0.30
2T1	id.	-	65.17	8.03	424	0.19	58.85	733	15	4.5	8.1	0.6	1.1	1.11	1.04	0.37
		330 °C	73.57	2.7	443	0.03	8.69	321	11	4.1	2.8	1.7	1.0	1.16	0.94	0.20
		340 °C	69.2	2.45	446	0.01	4.64	189	20	2.7	2.1	1.5	1.0	1.13	0.99	0.25
		350 °C	79.2	3.17	449	0.02	5.71	180	8	1.9	1.5	1.5	0.8	1.10	0.97	0.23
2P7	Pliensbachien	-	77.73	0.66	439	0.01	0.66	100	11	0.8	0.5	1.4	1.5	1.19	1.59	1.47
2P5	id.	-	68.17	0.75	437	0.01	0.66	88	15	0.9	0.4	2.1	1.5	1.21	1.56	1.72
2P4	id.	-	73.72	0.89	438	0.01	0.84	94	28	1.1	0.6	2.3	1.6	1.22	1.72	1.67
2P3	id.	-	62.53	0.95	439	0.06	1.19	125	8	0.8	0.6	1.5	1.5	1.21	1.63	1.94
		330 °C	81.13	0.87	442	0.01	0.49	56	8	0.2	0.1	1.3	1.1	1.02	1.17	0.65
2P2	id.	-	65.31	1.03	441	0.01	1.18	115	10	1.0	0.5	2.3	1.5	1.20	1.69	1.73
2P1	id.	-	61.83	0.93	440	0.01	0.97	104	11	0.9	0.4	2.2	1.2	1.20	1.18	1.76
2P18	id.	-	75.07	0.71	436	0.01	0.71	100	14	1.5	0.4	2.8	1.6	1.26	1.74	2.52
2P13	id.	-	68.60	0.73	436	0.01	0.7	96	5	1.7	0.5	2.9	1.6	1.26	1.72	2.62
2P8	id.	-	62.53	0.74	437	0.02	0.82	111	14	1.6	0.4	3.3	1.6	1.27	1.74	2.40
2H	Hett./Sine.	-	64.64	2.9	422	0.21	14.65	505	22	2.8	3.1	1.1	1.0	1.05	0.87	0.25
		330 °C	80.70	1.82	439	0.03	4.62	253	7	1.3	1.0	1.6	1.0	0.99	0.90	0.17
		340 °C	83.06	1.65	444	0.02	2.61	159	9	1.0	0.8	1.6	1.0	0.99	0.97	0.24
		350 °C	81.45	1.63	448	0	1.46	90	11	0.7	0.6	1.4	1.0	1.02	0.96	0.22
2H2L	id.	-	83.55	2.06	424	0.05	11.54	561	51	2.9	2.7	1.3	0.9	1.01	0.87	0.22
2R1	Rhetien	-	63.88	0.15	405	0.02	0.1	67	127	0.9	0.3	2.2	1.4	1.25	1.44	0.77
2R2	id.	-	58.69	0.81	431	0.01	0.53	65	4	0.6	1.0	0.7	1.2	1.09	1.15	0.30
2K	Trias sup. (Keuper)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5	0.7	0.9	0.85	0.92	0.13
2M	Trias moy. (Muschelkalk)	-	97.52	0.17	440	0.01	0.42	245	116	0.6	0.4	1.5	1.0	0.96	1.05	0.73

Table 4.1.1: Résultats de la pyrolyse Rock-Eval et des données géochimiques déterminées à partir des analyses GC-MS (m/z=57) des fractions aliphatiques des échantillons de roche prélevés à l'affleurement et des échantillons de roche soumis à la maturation artificielle. *Abréviations : éch. : échantillon ; id. : valeur identique que la cellule précédente ; Hett./Siné. : Hettangien/Sinémurien ; sup. : supérieur ; moy. : moyen ; Qté : quantité de matière pyrolysée ; CPI(2) : Carbon Preference Index (Marzi et al., 1993) ; OEP(1), (2) : Odd-to-Even Preference (Scalan and Smith, 1970) ; TAR : Terrigenous-Aquatic Ratio, correspond ici à* $(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})$.

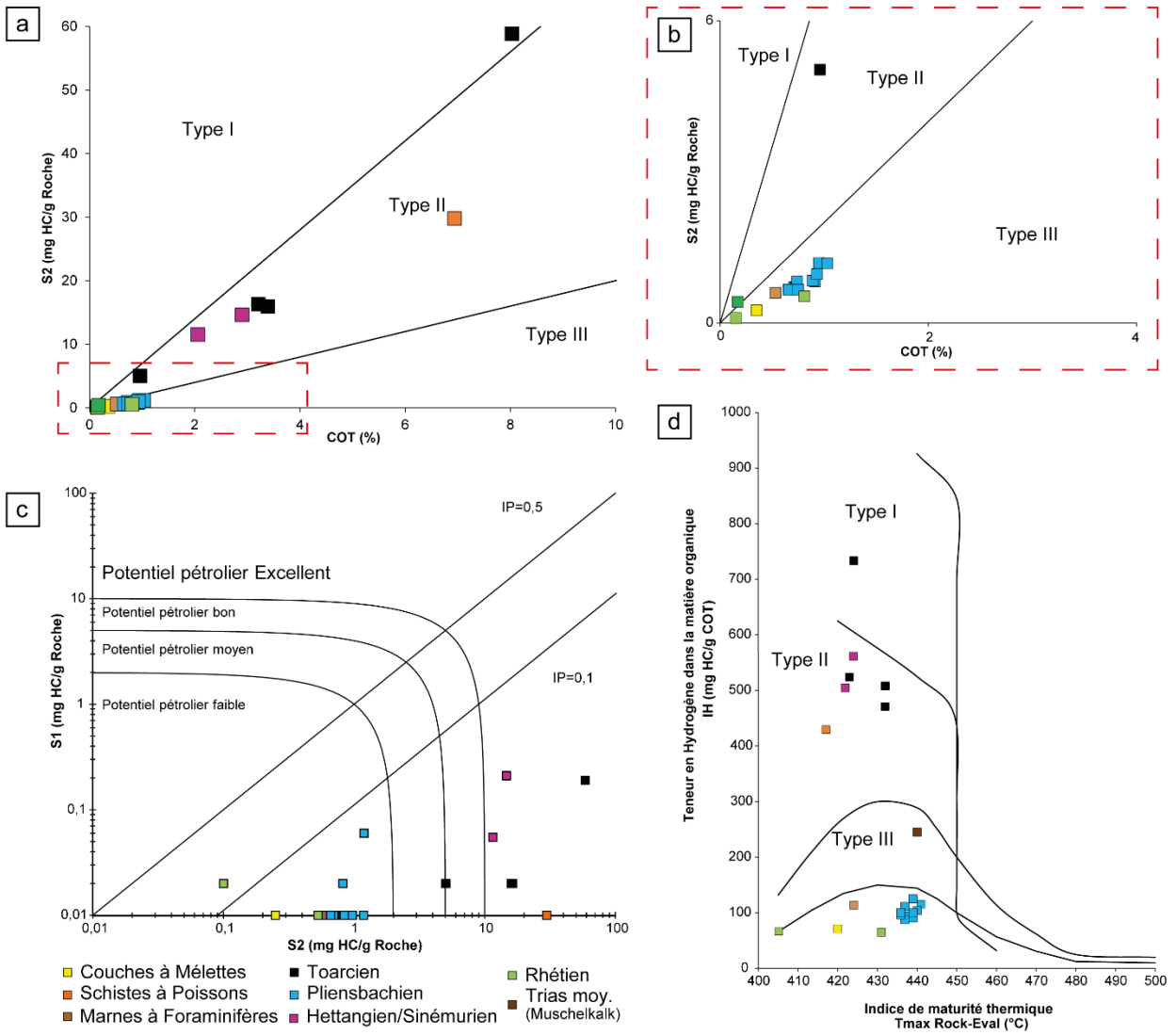


Figure 4.1.1: Données Rock-Eval des échantillons de roche prélevés à l'affleurement. *a. S2 (mgHC/g de roche) en fonction du COT (%) permettant de diagnostiquer les types de kérogène ; b. Zoom du graphique 1a pour les COT<4% (échantillon Muschelkalk non représenté) ; c. Quantité d'hydrocarbures libres (S1, mgHC/g de roche) en fonction du potentiel pétrolier (S2, mgHC/g de roche) ; d. Indice Hydrogène (mgHC/gCOT) en fonction du T_{max} (°C) permettant de diagnostiquer les types de kérogène et la maturité thermique.*

4.1.2 Caractéristiques moléculaires de la roche-mère cénozoïque : les Schistes à Poissons

L'échantillon des Schistes à Poissons (3Rm) est le seul échantillon tertiaire de la collection à bénéficier des caractéristiques de roche-mère (**Figure 4.1.1**). Les rapports calculés habituellement utilisant la famille des *n*-alcanes correspondent à l'indice de préférence pour le carbone (en anglais *Carbon Preference Index*, CPI) (Bray and Evans, 1961; Marzi et al., 1993), l'indice de préférence impair-à-pair (en anglais *Odd-to-Even Preference,* OEP) (Scalan and Smith, 1970) et le rapport de l'apport terrigène/aquatique (en anglais *Terrigenous/Aquatic Ratio*, TAR). Ces rapports sont à la fois influencés par les sources des environnements de dépôt, la maturité thermique et la biodégradation (Peters et al., 2005b). Aussi, le rapport des isoprénoïdes pristane (Pr) et phytane (Ph) en fonction de nC_{17} et nC_{18}, respectivement, est utilisé comme un indicateur

paléo-environnemental des conditions d'oxydo-réduction et de l'apport en matière organique d'origine terrigène. Ce rapport est également exploité pour évaluer le degré de maturité thermique et le niveau de biodégradation (Peters and Moldowan, 1991). Le rapport Pr/Ph est également utilisé comme un indicateur paléo-environnemental d'oxydo-réduction et d'apport terrigène (Didyk et al., 1978), dont l'utilisation a été discuté notamment par Peters and Moldowan (1993) et Koopmans et al. (1999). D'après Didyk et al. (1978), un rapport Pr/Ph<1 indique des conditions anaérobies durant la diagénèse précoce, tandis qu'un rapport Pr/Ph>1 reflète un environnement oxydant. Ce rapport dépend également de la maturité thermique (Tissot and Welte, 1984) et de l'origine des différents précurseurs du Pr et du Ph (Volkman and Maxwell, 1986).

La signature moléculaire des Schistes à Poissons est dominée par les *n*-alcanes impairs (CPI>1, OEP(1)>1, OEP(2)>1 ; **Table 4.1.1** et **Annexe 4**), dont les maxima correspondent au Pr et au Ph (**Figure 4.1.2**).

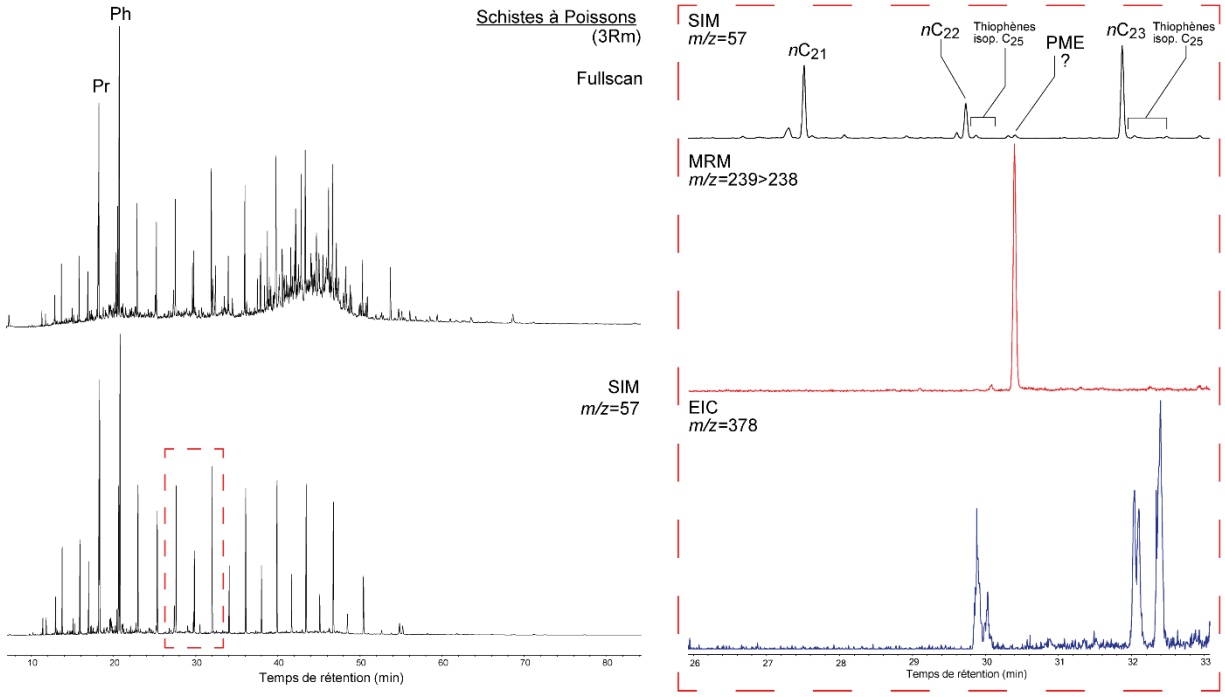


Figure 4.1.2: GC-MS en courant ionique total (en haut à gauche) et chromatogramme d'ion (m/z=57 ; en bas à gauche) de l'échantillon des Schistes à Poissons (3Rm). *Le cadre en pointillés rouges représente : en noir (au-dessus) le chromatogramme d'ion (mode SIM, m/z=57) centré sur les n-alcanes nC_{21}-nC_{23}, en rouge (au milieu) le chromatogramme d'ion (mode MRM, m/z=239>238) centré sur le 2,6,10,15,19-pentamethylicosane (PME) et en bleu (en-dessous), le chromatogramme d'ion (EIC m/z=378) centré sur les dérivés organo-soufrés.*

Le rapport Pr/nC$_{17}$ en fonction de Ph/nC$_{18}$ et Pr/Ph (0.6) des Schistes à Poissons indiquent qu'ils sont associés à un milieu marin modérément réducteur (**Table 4.1.1** et **Figure 4.1.3** ; Didyk et al., 1978), avec une contribution importante en matière organique d'origine terrigène (TAR>1 ; **Table 4.1.1**). Bien qu'un seul échantillon soit étudié ici, les valeurs des rapports se trouvent dans la gamme des résultats obtenus par Le Metayer (2007).

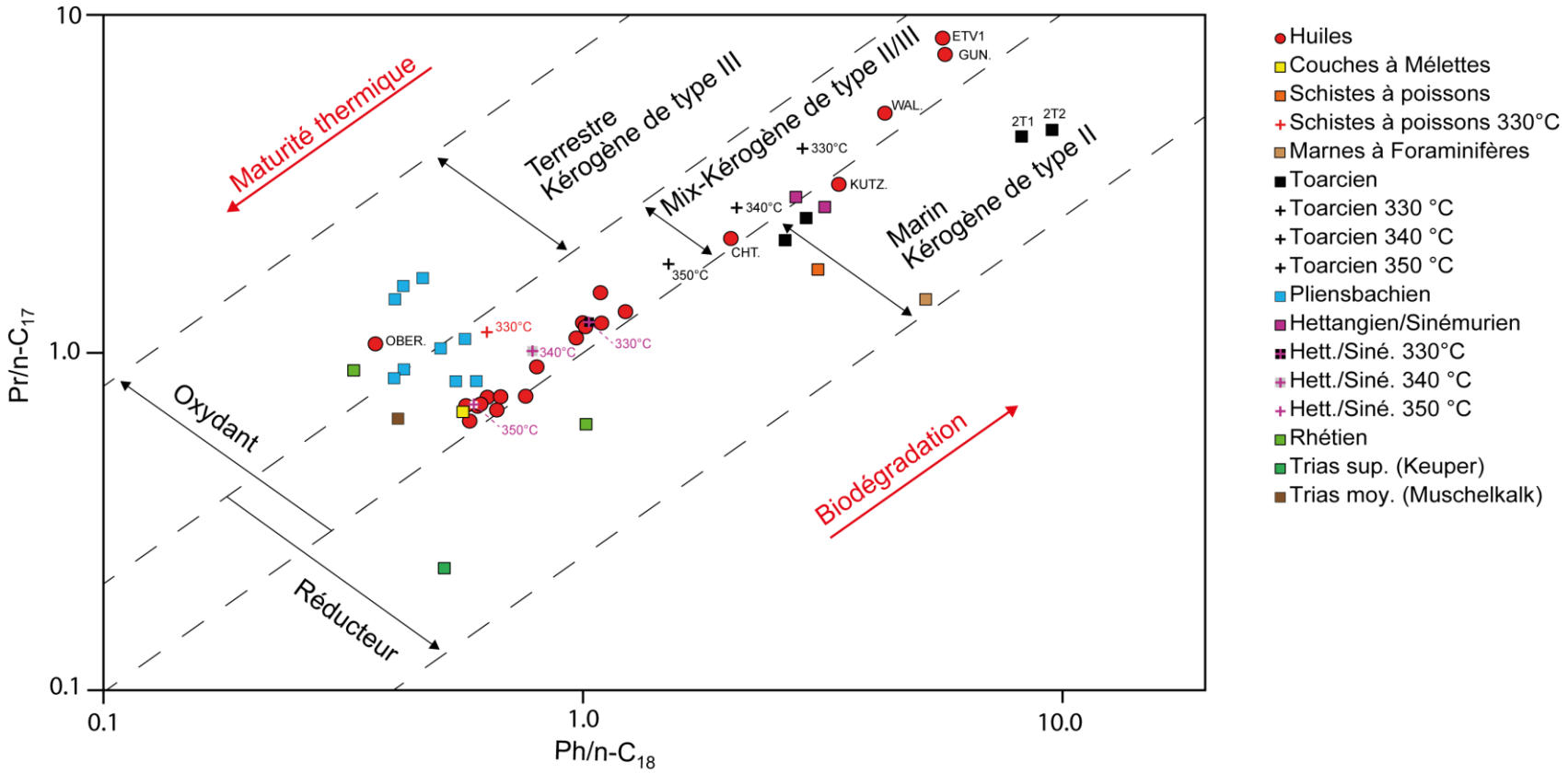


Figure 4.1.3: Pr/nC_{17} en fonction de Ph/nC_{18} en échelle logarithmique représentant les types de kérogène, les évolutions de la maturité thermique, de la biodégradation et du potentiel redox des échantillons de roches prélevées à l'affleurement, des échantillons de roche maturés artificiellement et des huiles non ou peu biodégradés. *Abréviations : ETV1 : EtangVert ; GUN. : Gunstett ; WAL. : Walbourg ; KUTZ. : Kutzenhausen ; CHT. : Château ; OBER. : Oberlauterbach.*

D'après Bruss (2000) puis confirmé par Böcker and Littke (2014), la formation des Schistes à Poissons peut être identifiée avec succès par la présence d'un isoprénoïde hautement ramifié (HBI C_{25} [2,6,10,14-tétraméthyl-7-(3-méthylpentyl)pentadécane]). Dans cette étude, l'utilisation de la méthode MRM en GC-MS/MS (transition *m/z*=239>238 ; Peters et al., 2005a), appuyée par la littérature, a permis d'identifier un isoprénoïde (2,6,10,15,19-pentamethylicosane, PME) qui élue entre le *n*C_{22} et le *n*C_{23} (**Figure 4.1.2** ; Vink et al., 1998). De plus, des dérivés organo-soufrés ont pu être détectés dans l'échantillon des Schistes à Poissons (EIC *m/z*=378 ; **Figure 4.1.2**), comme l'avait préalablement décrit Le Metayer (2007). La présence de ces isoprénoïdes est apparentée spécifiquement aux diatomées (Volkman et al., 1994) et permet ainsi de mieux contraindre le milieu marin associé au dépôt des Schistes à Poissons (Le Metayer, 2007).

Les proportions relatives des hopanes C_{29}, C_{30} et C_{31} et des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ont pu être calculées grâce à l'application de la méthode MRM en GC-MS/MS (**Table 4.1.2** et **Figure 4.1.4**) et de la littérature (Volk et al., 2007; Ahmed et al., 2013; Goryl et al., 2018; Qian et al., 2018; Zumberge et al., 2020). L'utilisation de la GC-MS/MS a permis entre autres de s'affranchir des co-élutions dans le but de calculer la proportion de chacun des diastéranes et des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}. Les transitions MRM ayant permis d'identifier les principaux biomarqueurs sur les chromatogrammes d'ion *m/z*=191 et *m/z*=217 sont présentés dans la **Figure 4.1.4** (exemple des échantillons de Toarcien 2T1 et 2T4). Les identifications des stéranes annotés dans la **Figure 4.1.4** (C_{26}-C_{30}) sont données dans la **Table 4.1.2**.

N° Pic	Identification	N° Pic	Identification	N° Pic	Identification
1	C_{27} *βα* 20S	11	C_{28} *αβ* 20S	21	C_{29} *ααα* 20S
2	C_{27} *βα* 20R	12	C_{28} *αβ* 20R*	22	C_{29} *αββ* 20R
3	C_{27} *αβ* 20S	13	C_{28} *ααα* 20S*	23	C_{29} *αββ* 20S
4	C_{27} *αβ* 20R	14	C_{28} *αββ* 20R	24	C_{29} *ααα* 20R
5	C_{27} *ααα* 20S	15	C_{28} *αββ* 20S	25	C_{30} *βα* 20S
6	C_{27} *αββ* 20R	16	C_{28} *ααα* 20R	26	C_{30} *βα* 20R
7	C_{27} *αββ* 20S	17	C_{29} *βα* 20S	27	C_{30} *ααα* 20S
8	C_{27} *ααα* 20R	18	C_{29} *βα* 20R	28	C_{30} *αββ* 20R
9	C_{28} *βα* 20S*	19	C_{29} *αβ* 20S	29	C_{30} *αββ* 20S
10	C_{28} *βα* 20R*	20	C_{29} *αβ* 20R	30	C_{30} *ααα* 20R

Table 4.1.2: Identifications des pics annotés dans la Figure 4.1.4.

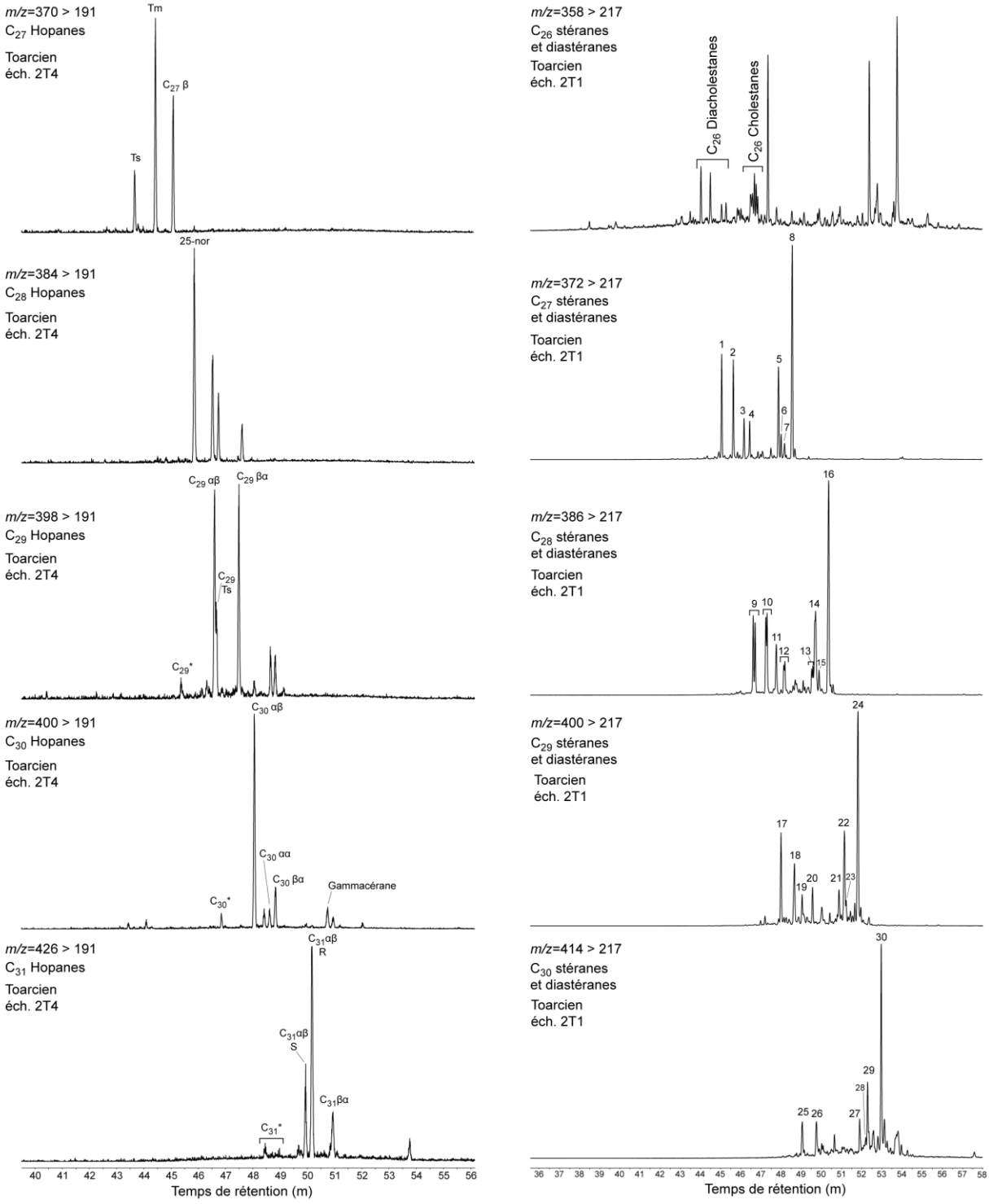


Figure 4.1.4: Chromatogrammes d'ions m/z=191 et m/z=217 des échantillons de Toarcien (exemple de l'échantillon 2T4 pour les hopanes et 2T1 pour les stéranes), montrant à gauche la distribution des hopanes C_{27}-C_{31} et à droite, celle des stéranes et des diastéranes C_{26}-C_{30}. *La liste des identifications des pics annotés sur les chromatogrammes des stéranes de 1 à 30, est donnée dans la* ***Table 4.1.2****.*

La famille des hopanes (*m/z*=191) de l'échantillon des Schistes à Poissons est dominée par le homohopane $C_{31}\beta\alpha$ (**Annexe 4**). L'abondance relative des hopanes C_{29} (30-norhopane), C_{30} (hopane) et C_{31} (homohopanes – configurations S et R) est distribuée comme suit : $C_{31}>C_{30}>C_{29}$ (**Table 4.1.3**).

Nom éch.	Formation stratigraphique	Maturation artificielle	Hopanes *m/z*=191					Stéranes *m/z*=217					
			C_{29} H (%)	R*C_{29}H (%)	C_{30} H (%)	R*C_{30}H (%)	C_{31} H (%)	C_{27} dia S (%)	C_{28} dia S (%)	C_{29} diaS (%)	C_{27} S (%)	C_{28} S (%)	C_{29} S (%)
3Rs2	Couches à Mélettes (Rupélien)	-	37	23	34	38	28	29	40	30	24	33	45
3Rm	Schistes à Poissons (id.)	- 330 °C	12 38	56 38	31 37	50 41	56 25	32 24	26 45	42 31	37 40	30 26	36 34
3Rs1	Marnes à Foraminifères (id.)	-	30	32	36	49	35	35	27	38	38	25	40
2T4	Toarcien	- 330 °C	14 33	56 33	50 41	31 35	36 26	27 27	35 32	38 40	30 28	28 32	44 43
2T3	id.	-	15	55	52	30	34	34	29	38	31	25	46
2T2	id.	-	11	45	66	20	23	24	41	35	28	36	37
2T1	id.	- 330 °C 340 °C 350 °C	13 28 29 33	46 25 21 16	66 49 47 44	22 28 28 23	22 22 24 23	26 24 22 28	44 37 46 45	30 39 33 27	29 30 27 22	36 37 46 53	37 36 32 31
2P7	Pliensbachien	-	18	54	38	46	44	28	31	41	28	26	47
2P5	id.	-	22	54	37	45	41	28	31	41	28	20	52
2P4	id.	-	20	53	37	46	43	25	32	43	25	24	53
2P3	id.	- 330 °C	19 45	51 43	38 32	43 47	43 23	27 25	29 30	44 45	27 27	20 25	54 49
2P2	id.	-	23	53	36	45	42	28	33	39	26	23	51
2P1	id.	-	20	55	37	44	42	26	31	44	27	21	53
2P18	id.	-	21	45	38	41	41	27	19	54	23	23	56
2P13	id.	-	20	48	38	41	42	26	27	47	26	21	54
2P8	id.	-	21	45	38	40	41	27	24	49	25	22	54
2H	Hett./Sine.	- 330 °C 340 °C 350 °C	17 35 37 41	38 32 31 29	46 39 38 36	23 33 33 35	37 26 25 23	23 26 26 28	30 27 32 33	48 47 42 39	26 31 30 27	31 28 34 42	46 42 37 33
2H2L	id.	-	20	29	43	20	37	22	30	48	26	30	46
2R1	Rhetien	-	31	41	35	40	34	-	-	-	-	-	-
2R2	id.	-	46	38	30	41	24	-	-	-	-	-	-
2K	Trias sup. (Keuper)	-	33	15	37	14	30	-	-	-	-	-	-
2M	Trias moy. (Muschelkalk)	-	24	15	38	20	38	-	-	-	-	-	-

Table 4.1.3: Abondances relatives des hopanes C_{29}, C_{30}, C_{31} et des stéranes C_{27}, C_{28}, C_{29} mesurées par GC-MS m/z=191 et m/z=217 dans les fractions aliphatiques des échantillons de roche prélevés à l'affleurement et des échantillons de roche maturés artificiellement. *Abréviations : éch. : échantillon ; C_{29} H (%) : Hopane C_{29}/(Hopanes $C_{29,C30,C31}$) ; R*C_{29}H : $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ C_{29} hopanes ; R*C_{30}H : $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ C_{30} hopanes ; C_{30} H (%) : Hopane C_{30}/(Hopanes $C_{29,C30,C31}$) ; C_{31} H (%) : Hopane C_{31}/(Hopanes $C_{29,C30,C31}$) ; C_{27} diaS (%) : (Total diastéranes C_{27})/(Total diastéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{28} diaS (%) : (Total diastéranes C_{28})/ (Total diastéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{29} diaS (%) : (Total diastéranes C_{29})/(Total diastéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{27} S (%) : (Total stéranes C_{27})/(Total stéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{28} S (%) : (Total stéranes C_{28})/(Total stéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{29} S (%) : (Total stéranes C_{29})/(Total stéranes $C_{27,C28,C29}$).*

L'abondance relative des moretanes C_{29} et C_{30} par rapport aux hopanes correspondants (R*C_{29}H et R*C_{30}H ; **Table 4.1.3**) peut être associée à un environnement de dépôt avec une contribution élevée en matière organique dérivée des plantes supérieures (Isaksen and Bohacs, 1995), ou à un environnement hypersalin (Rullkötter and Marzi, 1988). L'échantillon des Schistes à Poissons montre une abondance relative particulièrement faible en C_{30} hopane par rapport au C_{30} moretane (**Table 4.1.3**). Cette observation, supportée par la géologie et les études paléo-environnementales déjà établies, indique que les Schistes à Poissons se sont déposés dans un milieu marin dont la salinité était élevée, au moins occasionnellement (milieu métahalin ; Le Metayer, 2007; et toutes les références associées).

Les précurseurs biologiques des stéranes C_{27} se rapportent aux algues tandis que les stéranes C_{29} trouveraient leur origine dans les plantes supérieures (Volkman and Maxwell, 1986). La proportion relative de ces composés est donc utilisée comme indicateur paléo-environnemental. La distribution des stéranes des Schistes à Poissons est caractérisée par une dominance des isomères 5*α*(H),14*α*(H),17*α*(H)-(20R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (**Annexe 4**), comme l'avaient préalablement identifié Bruss (2000) et Böcker and Littke (2014). Les stéranes C_{27} et C_{28} sont plus abondants que leurs diastéranes, tandis que l'inverse est observé pour les stéranes C_{29}. Les abondances relatives des stéranes et des diastéranes correspondent à : C_{29}>C_{28}>C_{27} (**Table 4.1.3**). Les proportions relatives des stéranes C_{29}, C_{28} et C_{27} sont représentées dans un diagramme ternaire (**Figure 4.1.5** ; d'après Huang and Meinschein, 1979). Les résultats indiquent que le milieu marin associé au dépôt des Schistes à Poissons devait être confiné, de type estuaire ou baie. Ces conclusions concordent avec les études de Roussé (2006) et de Le Metayer (2007).

4.1.3 Caractéristiques moléculaires des roches-mères mésozoïques : les Schistes Cartons du Toarcien et les Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien

La base du Toarcien et l'Hettangien/Sinémurien sont connus pour avoir des caractéristiques moléculaires très similaires (Espitalié et al., 1987; Bruss, 2000). Les Schistes Cartons ont déjà été étudiés dans le détail, en particulier dans le Bassin de Paris (Alpern and Cheymol, 1978; Huc, 1979; Mackenzie et al., 1981; Madec and Espitalie, 1984; Espitalié et al., 1987; Landais et al., 1989; Lichtfouse et al., 1994; et les références associées). Les signatures moléculaires des échantillons de Toarcien et d'Hettangien/Sinémurien de cette étude sont légèrement dominées par les *n*-alcanes impairs (1.0≤CPI≤1.5, 1.01≤OEP(1)≤1.20, 0.87≤OEP(2)≤1.54 ; **Table 4.1.3**), dont les maxima se situent au niveau du Pr et du Ph (**Annexe 4**). Les rapports Pr/*n*C_{17} en fonction de Ph/*n*C_{18} et Pr/Ph indiquent que ces niveaux roches-mères sont associés à un milieu marin réducteur (0.5<Pr/Ph<1.4; **Figure 4.1.3**), voire fortement réducteur pour les échantillons 2T1 et 2T2, avec une contribution en matière organique presque exclusivement d'origine aquatique (TAR<1 ; **Table 4.1.3**). L'échantillon 2T1 reflète un milieu fortement réducteur (**Figure 4.1.3**) riche en matière organique (COT≈8 % ; **Table 4.1.1**), qui marque probablement l'évènement anoxique océanique du Toarcien (Montero-Serrano et al., 2015; et les références associées). D'après Frimmel et al. (2004), les valeurs de Pr/Ph calculées pour les Schistes Cartons varient (de 1.1 à 2.5), en raison des variations climatiques et des fluctuations des niveaux marins associés. Pour l'Hettangien/Sinémurien, les valeurs Pr/Ph comprises entre 1.1 et 1.3 (**Table 4.1.3**) sont comparables à celles calculées pour l'Hettangien dans le centre du Bassin de Paris, allant de 1.15 à 1.38 (Espitalié et al., 1988b).

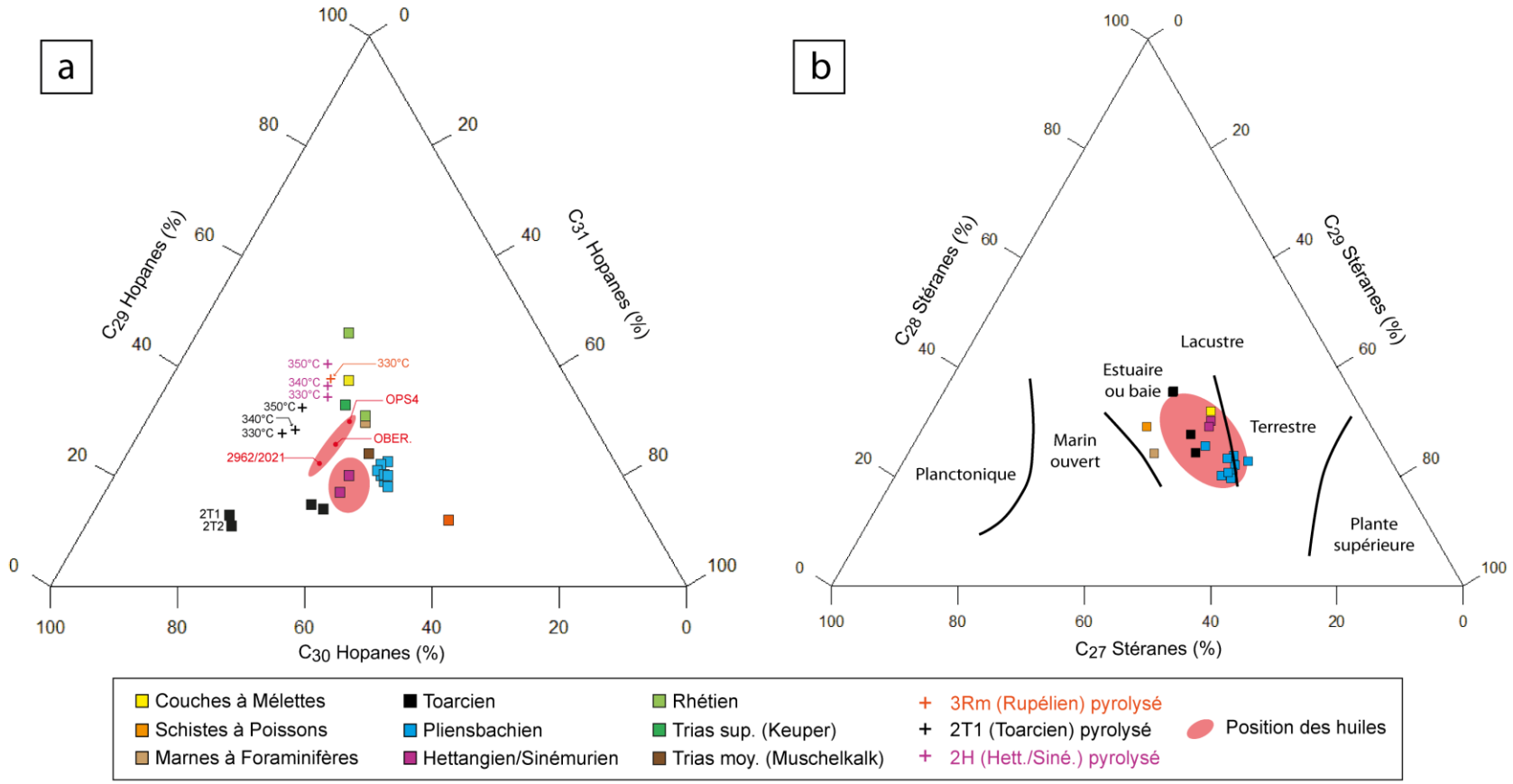


Figure 4.1.5: Diagrammes ternaires des concentrations relatives en hopanes et stéranes calculées sur les chromatogrammes d'ions m/z=191 et m/z=217, respectivement. *a. Diagramme ternaire représentant les concentrations relatives en hopanes C_{29}, C_{30} et C_{31} (calcul de l'aire des pics) des échantillons de roche prélevés à l'affleurement, des échantillons de roche maturés artificiellement et des huiles (position représentée par l'enveloppe rouge clair). b. Diagramme ternaire des concentrations relatives en stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (excepté pour les échantillons du Trias) des échantillons de roche prélevés à l'affleurement, représentant les différents environnements de dépôts (construit à partir Huang and Meinschein, 1979). Abréviations : OBER. : Oberlauterbach.*

Les distributions des hopanes des échantillons de Toarcien et d'Hettangien/Sinémurien sont dominées par le C_{30} hopane et l'abondance relative des hopanes C_{29}, C_{30} et C_{31} est répartie comme suit : C_{30}>C_{31}>C_{29} (**Table 4.1.3**). Ces niveaux roches-mères et spécifiquement le Toarcien (2T1 et 2T2), présentent des abondances relatives en C_{30} hopane élevées (**Table 4.1.3** et **Figure 4.1.5**). La variation de l'abondance relative en C_{30} hopane permet ici de différencier les Schistes Cartons (échantillons 2T1, 2T2 et 2T3 pour la partie sommitale de la formation) des Couches à *Dactylioceras C*. (2T4), chargées en nodules calcaires (Ménillet et al., 2015).

La distribution des stéranes du Toarcien est caractérisée par une dominance des isomères 5*α*(H),14*α*(H),17*α*(H)-(20R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (**Annexe 4**). Ainsi, cette observation n'est pas une caractéristique exclusive des échantillons immatures des Schistes à Poissons, comme l'avaient proposé Böcker and Littke (2014). En revanche, la distribution des stéranes de l'Hettangien/Sinémurien est caractérisée par une dominance des isomères 5*α*(H),14*α*(H),17*α*(H)-(20R) des stéranes C_{27} et C_{29} et de l'isomère 5*α*(H),14*β*(H),17*α*(H)-(20S) du C_{29} stérane. La caractéristique propre à ce niveau roche-mère correspond à une répartition presque équivalente entre les diastéranes et les stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (rapport diastéranes/stéranes= 42-44 % ; **Table 4.1.4**) et leurs abondances relatives correspondent à : C_{29}>C_{28}>C_{27} (**Table 4.1.4**). En revanche, l'abondance relative entre les diastéranes et les stéranes C_{29}, C_{28} et C_{27} varie significativement entre les échantillons de Toarcien (rapport diastéranes/stéranes ; **Table 4.1.4**). Pour le Toarcien, les diastéranes C_{28} semblent légèrement plus abondants que les stéranes C_{28}, tandis que l'inverse est observé entre les diastéranes et stéranes C_{29} (**Table 4.1.3**). Quoiqu'il en soit, les proportions relatives des stéranes du Toarcien et de l'Hettangien/Sinémurien indiquent un environnement marin restreint, de type estuaire ou baie (**Figure 4.1.5** ; Huang and Meinschein, 1979).

4.1.4 Maturité thermique des échantillons prélevés à l'affleurement

4.1.4.1 Résultats de pyrolyse Rock-Eval des échantillons mésozoïques et cénozoïques

Les valeurs de l'Indice Hydrogène (mgHC/gCOT) en fonction du T_{max} (°C) des échantillons prélevés à l'affleurement sont présentées dans la **Table 4.1.1** et la **Figure 4.1.1**. La plupart des échantillons ont des valeurs de T_{max} inférieures à 435 °C, à l'exception des échantillons de Pliensbachien et de l'échantillon de Muschelkalk. Pour le Pliensbachien, les valeurs de T_{max} se regroupent autour de 440 °C, pour des COT inférieurs à 1 % (**Table 4.1.1** et **Figure 4.1.1**). Des précautions sont à prendre ici concernant le paramètre T_{max} qui peut être affecté par des effets de matrice au cours de la pyrolyse Rock-Eval (Peters, 1986; Blaise et al., 2011), qui varie en fonction du type de kérogène et du taux de préservation de la matière organique (Böcker et al., 2017), en particulier pour des maturités thermiques pré-fenêtre à huile (Peters, 1986; Di-Giovanni et al., 1998).

4.1.4.2 Maturité thermique des échantillons cénozoïques

4.1.4.2.1 Résultats du Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (PRV ou %Ro) mesuré sur les échantillons cénozoïques

Toutes les mesures du PRV (%) sont listées dans la **Table 4.1.4**. Pour rappel, les échantillons d'âge cénozoïque concernent les Couches à Mélettes, les Schistes à Poissons et les Marnes à Foraminifères. Ces échantillons ont été prélevés à différents endroits dans le sud du Fossé Rhénan et sur sa bordure est (**Figure 3.1.1**). Les résultats du PRV des échantillons des Couches à Mélettes et des Schistes à Poissons indiquent des maturités pré-fenêtre à huile (<0.6 % PRV ; d'après Dembicki, 2009 et basé sur Tissot, 1984; Petersen and Hickey, 1987; Sweeney et al., 1987; Tissot et al., 1987), de 0.55 % et 0.42 % respectivement.

Pour ces niveaux de maturité, le PRV n'offre pas l'estimation de la maturité thermique la plus pertinente par comparaison avec certains rapports moléculaires (Mackenzie et al., 1988). Ainsi, les rapports moléculaires de maturité thermique utilisant les familles des hopanes et des stéranes (**Table 4.1.3** et **Table 4.1.4** ; **Figure 4.1.6**) ont été calculés sur la base des chromatogrammes d'ions *m/z*=191 et *m/z*=217 et des identifications optimisées par l'utilisation de la GC-MS/MS (**Figure 4.1.4**).

4.1.4.2.2 Choix des rapports moléculaires de maturité thermique

Les rapports spécifiques utilisés comprennent (**Table 4.1.3** et **Table 4.1.4**) : le rapport *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes ($R^*C_{29}H$) ; le rapport *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{30} hopanes ($R^*C_{30}H$) ; les rapports S/(S+R) pour les homohopanes C_{31} et C_{32} ($RC_{31}H$ et $RC_{32}H$) ; le rapport *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{29} stéranes ($R^*C_{29}S$) ; le rapport S/(S+R) 5*α*(H),14*α*(H),17*α*(H) C_{29} stéranes ($RC_{29}S$) ; le rapport *ββ*/(*ββ*+*αα*) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (R^*C_{27},C_{28},$C_{29}S$) ; le rapport S/(S+R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; et le rapport [diastéranes/(diastéranes+stéranes)] (Dia./Dia.+Reg.).

Concernant les rapports moléculaires utilisant la famille des hopanes (*m/z*=191) :

Les rapports *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes ($R^*C_{29}H$) et *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{30} hopanes ($R^*C_{30}H$) sont des indicateurs de maturité thermique, spécifiquement du stade immature à mature précoce. Ces rapports sont basés sur le fait que l'abondance des moretanes C_{29} et C_{30} (17*β*,21*α*(H)-moretanes) décroit en fonction de l'augmentation de la maturité thermique (Seifert and Moldowan, 1980) ; la valeur minimale de 5 % correspondant à la fin du stade de maturité précoce (Peters et al., 2005b). Les rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32} (isomérisation en C_{21} - $RC_{31}H$ et $RC_{32}H$) sont basés sur le principe que seule la configuration R est présente dans les organismes vivants et qu'elle est graduellement convertie au cours de la diagenèse en un mélange de configurations R et S (Peters et al., 2005b). Ce rapport augmente ainsi de 0 à une valeur d'équilibre d'environ 0.55-0.62 à l'entrée de la fenêtre à huile (Seifert and Moldowan, 1980; Zumberge, 1987; Marzi, 1992).

Concernant les rapports moléculaires utilisant la famille des stéranes (*m/z*=217) :

Les rapports S/(S+R) des *ααα* C_{29} stéranes ($RC_{29}S$) et des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (isomérisation en C_{20} - RC_{27},C_{28},$C_{29}S$) sont basés sur le même principe que les rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32}. En revanche, concernant les stéranes, ces rapports augmentent de 0 à une valeur d'équilibre d'environ 0.52-0.55 à l'entrée de la fenêtre à huile (Seifert and Moldowan, 1986). Toutefois, les proportions relatives des stéranes étant particulièrement sensibles aux variations des organo-faciès (Moldowan et al., 1986), à l'altération et à la biodégradation (Seifert et al., 1984), l'estimation de la maturité thermique utilisant les rapports des épimères des hopanes est en générale plus efficiente. Les rapports *ββ*/(*ββ*+*αα*) *ααα* C_{29} stéranes ($R^*C_{29}S$) et C_{27}, C_{28} et C_{29} stéranes (R^*C_{27},C_{28},$C_{29}S$) sont basés sur le principe que les isomérisations en C_{14} et C_{17} des configurations 20S et 20R augmentent dans leur rapport en fonction de l'augmentation de la maturité thermique, d'une valeur proche de 0 à une valeur d'équilibre d'environ 0.67-0.71 (Seifert and Moldowan, 1986). Ce rapport apparait relativement indépendant de la source de la matière organique et est spécifique au stade de maturité thermique allant de l'immaturité à la maturité (pic de la fenêtre à huile). Le rapport diastéranes/stéranes (Dia./Dia.+Reg.) est basé sur le fait que les diastéranes, une fois formés, sont plus stables que les stéranes. Le rapport augmente donc en fonction de la maturité thermique, du début de la fenêtre à huile au début du stade post-mature (Peters et al., 2005b), de 0 à 1. Ce rapport correspond ici à : [(total des C_{27}, C_{28}, C_{29} diastéranes)/(total des C_{27}, C_{28}, C_{29} diastéranes+total des C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes)]. Toutefois, ce rapport dépend également de la lithologie et du potentiel redox (Peters et al., 2005b).

Nom éch.	Formation stratigraphique	Maturation artificielle	PRV (%)	Hopanes (*m/z*=191)		Stéranes (*m/z*=217)				
				$RC_{31}H$ (%)	$RC_{32}H$ (%)	$RC_{29}S$ (%)	$R^*C_{29}S$ (%)	$RC_{27,28,29}S$ (%)	$R^*C_{27,28,29}S$ (%)	Dia./ (Dia.+Reg.) (%)
3Rs2	Couches à Mélettes (Rupélien)	-	0.55	44	51	16	28	19	34	29
3Rm	Schistes à Poissons (id.)	-	0.42	47	24	30	11	23	11	10
		330 °C	-	41	37	27	21	23	17	18
3Rs1	Marnes à Foraminifères (id.)	-	-	28	48	25	7	25	17	10
2T4	Toarcien	-	-	22	18	14	29	20	29	33
		330 °C	-	44	40	37	28	31	28	31
2T3	id.	-	-	22	17	8	24	15	24	29
2T2	id.	-	-	29	25	15	26	17	26	26
2T1	id.	-	0.40	27	26	10	23	13	22	24
		330 °C	-	46	48	39	30	33	32	30
		340 °C	-	48	53	51	39	38	49	36
		350 °C	-	50	56	65	51	40	62	46
2P7	Pliensbachien	-	-	24	14	14	27	23	31	36
2P5	id.	-	-	25	15	16	24	20	26	35
2P4	id.	-	-	25	15	17	24	22	29	31
2P3	id.	-	0.58	28	18	18	19	21	24	30
		330 °C	-	41	32	13	27	17	26	24
2P2	id.	-	-	25	15	14	23	20	27	33
2P1	id.	-	-	26	16	12	20	19	25	32
2P18	id.	-	-	37	21	24	21	22	25	23
2P13	id.	-	-	37	22	21	20	21	23	27
2P8	id.	-	-	36	22	20	22	20	25	25
2H	Hett./Sine.	-	0.63	44	35	22	28	25	29	44
		330 °C	-	40	34	18	26	22	24	39
		340 °C	-	43	39	25	26	28	30	44
		350 °C	-	48	46	65	51	33	39	54
2H2L	id.	-	-	48	46	24	26	26	26	42
2R1	Rhetien	-	-	57	49	26	17	-	-	-
2R2	id.	-	0.68	59	56	28	31	-	-	-
2K	Trias sup. (Keuper)	-	0.82	57	61	24	45	-	-	-
2M	Trias moy. (Muschelkalk)	-	-	60	58	45	43	-	-	-

Table 4.1.4: PRV (%) et maturité thermique mesurée par les rapports moléculaires calculés à partir des chromatogrammes d'ions m/z=191 et m/z=217 des échantillons de roche prélevés à l'affleurement et des échantillons de roche maturés artificiellement. *Abréviations : éch. : échantillon ; $RC_{31}H$ (%) : rapport S/(S+R) C_{31} homohopanes ; $RC_{32}H$ (%) : rapport S/(S+R) C_{32} homohopanes ; $RC_{29}S$ (%) : rapport S/(S+R) αα C_{29} stéranes ; $R^*C_{29}S$ (%) : rapport ββ/(ββ+αα) C_{29} stéranes ; $RC_{27,28,29}S$ (%) : rapport S/(S+R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; $R^*C_{27,28,29}S$ (%) : rapport ββ/(ββ+αα) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; Dia./(Dia.+Reg.) (%) : (Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29})/(Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}+Totalité des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}).*

4.1.4.2.1 Résultats des rapports moléculaires de maturité thermique des échantillons cénozoïques

Les valeurs des rapports moléculaires de maturité thermique calculés pour les niveaux stratigraphiques cénozoïques et liasiques sont listées dans la **Table 4.1.3** et la **Table 4.1.4**, et sont représentées sous forme de graphique en radar dans la **Figure 4.1.6** [l'augmentation de la maturité thermique étant croissante depuis le centre du radar vers les bordures, à l'exception des rapports moretanes/hopanes ($R^*C_{29}H$ et $R^*C_{30}H$)].

Concernant les formations stratigraphiques d'âge Cénozoïque, les valeurs des rapports $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ C_{29} hopanes ($R^*C_{29}H$) et $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ C_{30} hopanes ($R^*C_{30}H$) sont réparties dans une large gamme (**Table 4.1.3**). Les valeurs sont particulièrement élevées pour les Schistes à Poissons (≥ 50 % ; **Table 4.1.3**) et plus basses pour les Couches à Mélettes (**Table 4.1.3**). Les valeurs des rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32} ($RC_{31}H$ et $RC_{32}H$) sont inférieures à 55 %. Pour le rapport $RC_{31}H$, les valeurs varient peu (41-47 %), alors qu'elles varient considérablement concernant le rapport $RC_{32}H$. Celui-ci évolue inversement pour les Couches à Mélettes que pour les Schistes à Poissons et les Marnes à Foraminifères. Les valeurs du rapport S/(S+R) $\alpha\alpha\alpha$ C_{29} stéranes ($RC_{29}S$) et du rapport $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} stéranes ($R^*C_{29}S$) varient relativement peu et semblent être anti-corrélées. La même observation est faite concernant les rapports S/(S+R) C_{27}, C_{28} et C_{29} stéranes (RC_{27},C_{28},$C_{29}S$) et $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ stéranes C_{27}, C_{28}, C_{29} (R^*C_{27},C_{28},$C_{29}S$) ; les bornes inférieures et supérieures étant atteintes par les Couches à Mélettes.

Globalement, les valeurs des rapports moléculaires de maturité thermiques obtenues pour les Schistes à Poissons et pour les Marnes à Foraminifères sont très proches. Les Couches à Mélettes semblent avoir atteint un degré de maturité thermique légèrement plus élevé. Toutefois, aucune corrélation ne peut être faite ici avec l'histoire thermique et d'enfouissement qu'ont subi ces échantillons (points de collecte au sud du Fossé Rhénan ; **Figure 3.1.1** et **Annexe 1**). Quoiqu'il en soit, les résultats indiquent que les échantillons d'âge Cénozoïque prélevés dans le sud du Fossé Rhénan n'ont pas atteint la fenêtre à huile ($RC_{31}H$ et $RC_{32}H$ < 55%).

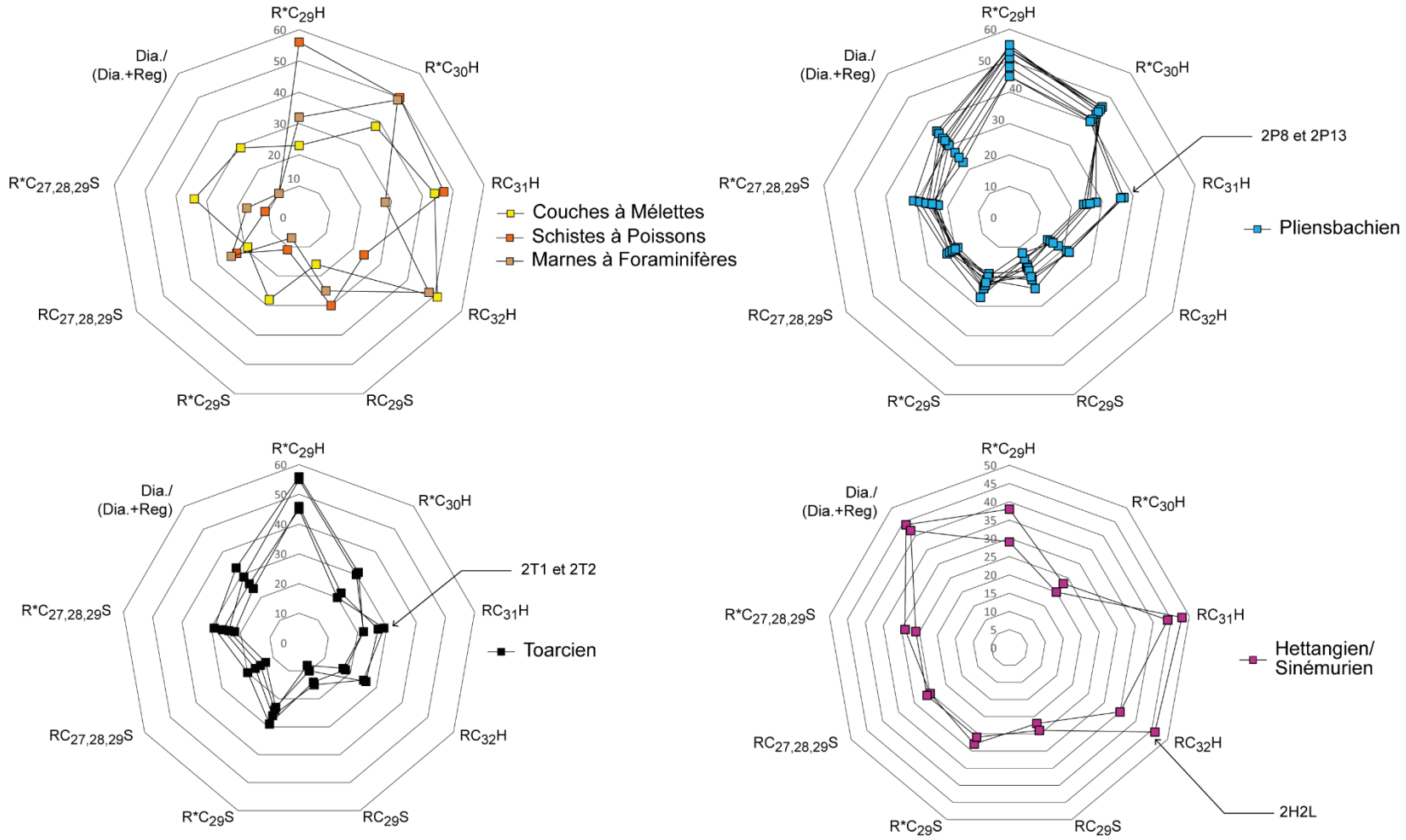


Figure 4.1.6: Valeurs des rapports moléculaires de maturité thermique calculées à partir des chromatogrammes d'ions m/z=191 et m/z=217 des échantillons de roches tertiaires et liasiques prélevés à l'affleurement. *Abréviations : R*C_{29}H (%) : rapport βα/(αβ+βα) C_{29} hopanes ; R*C_{30}H (%) :* rapport *βα/(αβ+βα) C_{30} hopanes ; RC_{31}H (%) : rapport S/(S+R) C_{31} homohopanes ; RC_{32}H (%) : rapport S/(S+R) C_{32} homohopanes ; RC_{29}S (%) : rapport S/(S+R) ααα C_{29} stéranes ; R*C_{29}S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) C_{29} stéranes ; $RC_{27,28,29}$S (%) : rapport S/(S+R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; R*$C_{27,28,29}$S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; Dia./(Dia.+Reg.) (%) : (Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29})/(Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}+Totalité des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}).*

4.1.4.3 Maturité thermique des échantillons mésozoïques du Champ de fractures de Saverne

4.1.4.3.1 Résultats du PRV (%) mesurés sur les échantillons du Champ de fractures de Saverne

Les valeurs du PRV (%) mesurées sur les échantillons prélevés dans le Champ de fractures de Saverne augmentent en fonction du niveau stratigraphique, de 0.40 % pour le Toarcien à 0.82 % pour l'échantillon de Muschelkalk (**Table 4.1.4**). Toutefois, les valeurs du PRV du Pliensbachien, de l'Hettangien/Sinémurien et du Trias supérieur sont centrées autour de 0.6 %, c'est-à-dire à l'entrée de la fenêtre à huile. Comme décrit précédemment (paragraphe **4.1.4.2.1**), pour un PRV≤ 0.6 %, l'utilisation des rapports moléculaires est nécessaire pour l'évaluation de la maturité thermique.

4.1.4.3.2 Résultats des rapports moléculaires de maturité thermique des échantillons du Champ de fractures de Saverne

Concernant les formations stratigraphiques d'âge Mézosoïque, les valeurs des rapports *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes (R*C_{29}H) et *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{30} hopanes (R*C_{30}H) du Toarcien au Trias moyen sont réparties dans une large gamme (**Table 4.1.3**), mais sont très proches au sein d'une même formation, excepté pour le Toarcien (R*C_{30}H< R*C_{29}H). Seuls les échantillons du Keuper et du Muschelkalk (Trias supérieur et moyen) ont des valeurs relativement faibles (≤20 %). Les valeurs des rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32} augmentent respectivement de 22 à 60 % et de 18 à 61 % en fonction de l'âge stratigraphique, du Toarcien au Muschelkalk (RC_{31}H et RC_{32}H ; **Table 4.1.4**). Toutefois, les résultats du même rapport calculé pour les homohopanes C_{32} montrent un écart entre la Formation d'Argiles de Levallois (Rhétien) et le Muschelkalk. Concernant la famille des stéranes, les valeurs du rapport *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{29} stéranes (R*C_{29}S) ne montrent pas de corrélation avec la profondeur, bien que les maxima soient atteints dans le Trias (**Table 4.1.4**). En revanche, les valeurs du rapport S/(S+R) *ααα* C_{29} stéranes (RC_{29}S) varient relativement peu et augmentent en fonction de l'âge stratigraphique, du Toarcien (8 à 15 %) au Trias moyen (45 % ; **Table 4.1.4**). Les rapports sur les stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} n'ont pas été calculés pour le Trias en raison d'un faible rapport signal/bruit lié à une faible teneur en biomarqueurs. Les valeurs des rapports S/(S+R) C_{27}, C_{28} et C_{29} stéranes (RC_{27},C_{28},C_{29}S) et *ββ*/(*ββ*+*αα*) stéranes C_{27}, C_{28}, C_{29} (R*C_{27},C_{28},C_{29}S) varient dans une très faible gamme (autour de 20-30 %). Pour finir, les valeurs des rapports diastéranes/stéranes [Dia./(Dia.+Reg.)] varient pour le Toarcien et le Pliensbachien dans une gamme autour de 30 %, tandis que l'Hettangien/Sinémurien indique des valeurs légèrement plus élevées (>40 %).

Dans le Champ de fractures de Saverne, la maturité thermique augmente globalement en fonction de l'âge stratigraphique (**Table 4.1.4**). Les résultats des rapports moléculaires indiquent que tous les échantillons sont immatures (RC_{31}H et RC_{32}H < 55-62 %) à l'exception du Muschelkalk qui a atteint la fenêtre à huile (RC_{31}H > 55% et RC_{32}H < 62 %) et qui renvoie au stade de maturité précoce (R*C_{29}H et R*C_{30}H > 5 % ; RC_{29}S < 55 % ; R*C_{29}S < 70 %).

4.1.5 Validation des marqueurs de maturité thermique mesurés dans les puits de calibration avec la littérature

Cinq puits pétroliers et géothermiques ont été échantillonnés dans le but d'évaluer la maturité thermique atteinte par les formations stratigraphiques dans le sous-bassin de Pechelbronn. Les résultats de pyrolyse Rock-Eval et du PRV (%) sont inventoriés dans l'**Annexe 5**. La conformité du paramètre T_{max} (°C) Rock-Eval a été vérifiée sur la base des pyrogrammes ; les résultats non fiables sont indiqués par « N.f. » dans l'**Annexe 5**. Les résultats Rock-Eval conformes ont été comparés aux résultats publiés, dans le but de valider leur représentativité le long des profils des puits. La comparaison entre les T_{max} Rock-Eval (°C) du puits GPK-1 déjà publiés (Espitalié et al., 1988a) avec les résultats de cette étude est représentée dans un diagramme en boîte (**Figure 4.1.7**).

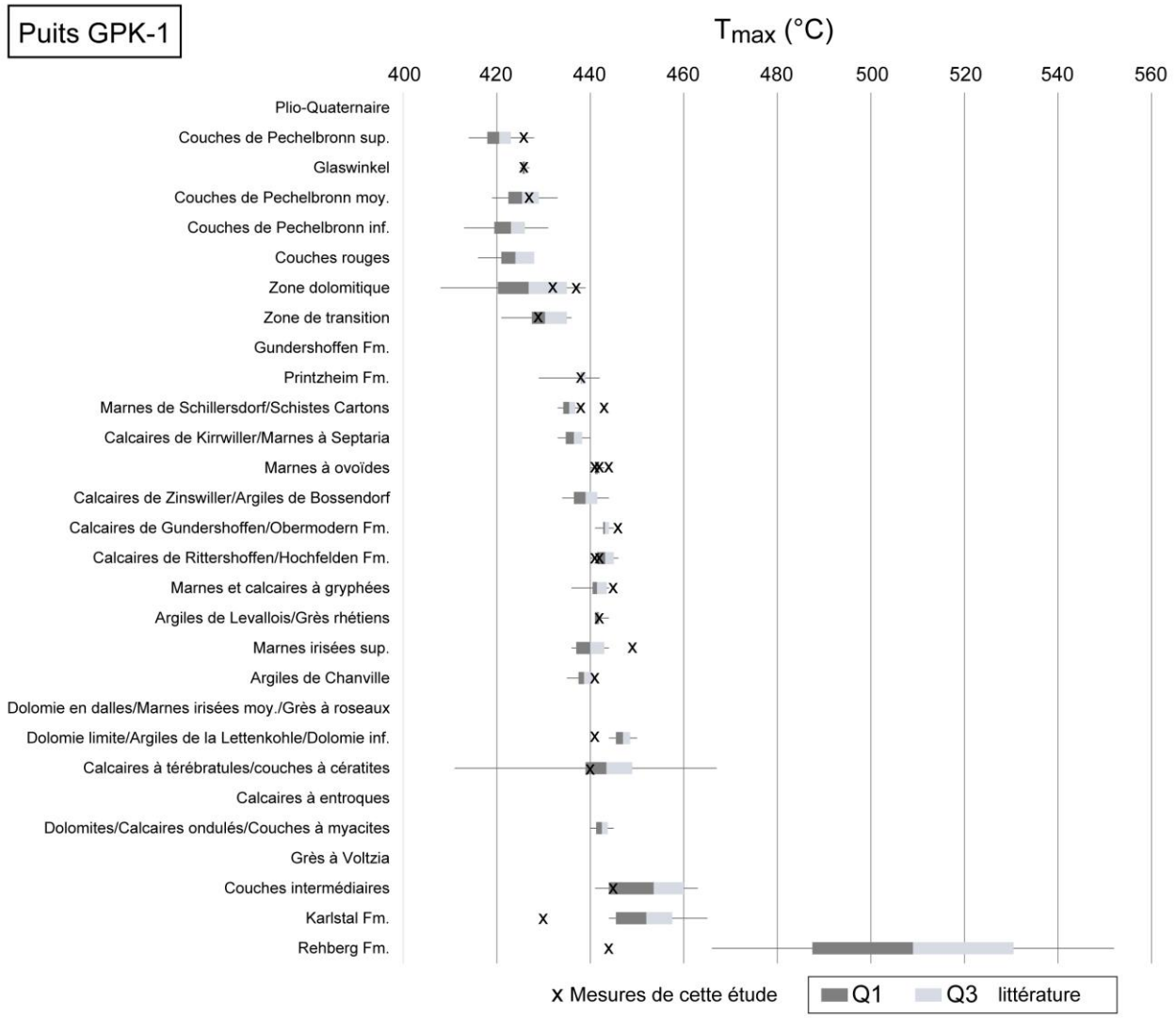


Figure 4.1.7: Comparaison des valeurs T_{max} Rock-Eval (°C) mesurées le long du profil du puits GPK-1 (Espitalié et al., 1988a) avec les valeurs mesurées pour cette étude (croix noires).

Les valeurs T_{max} (°C) mesurées dans le puits GPK-1 pour cette étude sont globalement comprises dans la gamme de celles déjà publiées (Espitalié et al., 1988a), à l'exception des formations de Karlstal et de Rehberg (**Figure 4.1.7**). Pour ces formations, la pauvreté en matière organique est principalement responsable des variations du paramètre T_{max}. Dans l'ensemble, les résultats Rock-Eval de la collection des échantillons prélevés dans les puits de calibration sont représentatifs des formations et des ensembles lithostratigraphiques étudiés. Les évolutions de T_{max} en fonction de la profondeur mesurées dans les puits de calibration sont présentées dans le chapitre **6** (paragraphe **6.5.1**).

4.2 Caractérisation des huiles de Pechelbronn

4.2.1 Niveau de préservation

Les signatures moléculaires des fractions aliphatiques des huiles du secteur de Pechelbronn sont représentées dans l'**Annexe 6**. L'analyse des huiles par chromatographie (acquisition en mode Fullscan) indique que certaines ont des distributions s'échelonnant de *n*C_{15} à *n*C_{34} (**Figure 4.2.1**) avec un mode centré sur *n*C_{16}-*n*C_{17}. Il s'agit des échantillons : PZ1, 108, 1684, 2962/2021, 3103, 3349, 3068, PZ2, Compet, Hoelschloch, Maison forestière, 2962/1927 et Oberlauterbach (exemple des huiles PZ1 et Oberlauterbach dans la **Figure 4.2.1** ; **Annexe 6**).

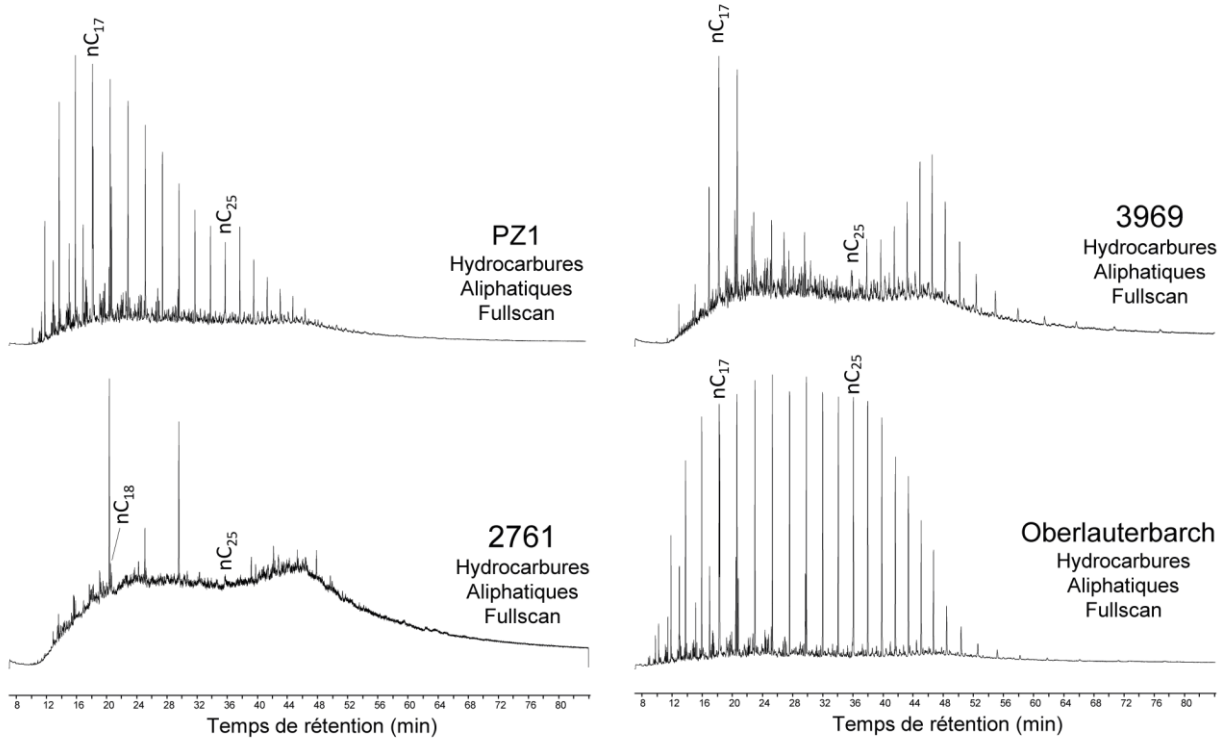


Figure 4.2.1: Chromatogrammes d'hydrocarbures aliphatiques (GC-MS en mode courant ionique total) des huiles PZ1, 2761, 3969 et Oberlauterbach.

Toutes les huiles ayant un mode centré sur nC$_{16}$-nC$_{17}$ sont dominées par le Pr et le Ph, à l'exception de l'huile d'Oberlauterbach, dont l'empreinte moléculaire est dominée par les *n*-alcanes de nC$_{23}$ à nC$_{25}$. Certaines huiles ne présentent qu'en partie les *n*-alcanes et certains isoprénoïdes acycliques, comme le pristane et le phytane, et correspondent à : PZ3, 3969, 459, EtangVert, Walbourg, Gunstett et Château (exemple de l'huile 3969 dans la **Figure 4.2.1** ; **Annexe 6**). En revanche, les signatures moléculaires des huiles restantes (OPS4, 2761, 3059, PZ7, Clémenceau et Kutzenhausen) sont marquées par des rapports signal/bruit faibles et indiquent qu'elles n'ont pas préservé les *n*-alcanes et les isoprénoïdes acycliques (exemple de l'huile 2761 dans la **Figure 4.2.1** ; **Annexe 6**). Les fractions légères des hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes C$_5$-C$_{15}$; **Annexe 6**) et des hydrocarbures aromatiques (le benzène, les alkylbenzènes et le naphtalène ; **Annexe 7**) sont absentes dans toutes les huiles de la collection.

Les paramètres globaux Pr/nC$_{17}$, Ph/nC$_{18}$ et Pr/Ph sont utilisés en premier lieu pour caractériser les huiles qui ont préservé au moins partiellement la famille des *n*-alcanes, le Pr et le Ph (**Table 4.2.1**). Les rapports Pr/nC$_{17}$ en fonction de Ph/nC$_{18}$ des huiles sont représentés dans la **Figure 4.1.3**. Les résultats indiquent que les huiles sont associées à un milieu de dépôt faiblement oxydant à modérément réducteur, avec un kérogène mixte de type II/III. Pour l'huile d'Oberlauterbach, les rapports Pr/nC$_{17}$ en fonction de Ph/nC$_{18}$ et Pr/Ph (2.8) indiquent un kérogène de type III associé à un milieu de dépôt significativement oxydant (**Table 4.2.1** et **Figure 4.1.3**). Les huiles Château, Kutzenhausen, Walbourg, Gunstett et EtangVert se trouvent sur une même droite, avec un rapport Ph/nC$_{18}$ qui augmente progressivement (**Figure 4.1.3**). Les huiles qui n'ont pas préservé les *n*-alcanes, le Pr et le Ph ne sont pas représentées sur la **Figure 4.1.3**. Ainsi, selon le niveau de préservation en *n*-alcanes et en isoprénoïdes acycliques, trois groupes d'huiles peuvent être mis en évidence en fonction de leur niveau de biodégradation. Les huiles bien préservées correspondent à : PZ1, 108, 1684, 2962/2021, 3103, 3349, 3068, PZ2, Compet, Hoelschloch, Maison forestière, 2962/1927 et Oberlauterbach (**Annexe 6**). Les huiles légèrement biodégradées (d'après Wenger et al., 2001) correspondent à : PZ3, 3969, 459, EtangVert, Walbourg, Gunstett et Château (**Annexe 6**). Pour finir, les huiles qui renvoient à un niveau de biodégradation faible à modéré (d'après Wenger et al., 2001) correspondent à : OPS4, 2761, 3059, PZ7, Clémenceau et Kutzenhausen (**Annexe 6**).

Les niveaux de biodégradation des huiles ne peuvent être reliés à des types d'ouvrage spécifiques (cuves de rétention en tête de forage pétrolier, en tête de piézomètre ou résurgences associées aux puits pétroliers fuyards) ou à des types de faciès ou des profondeurs de réservoirs différents (données inconnues). On peut suggérer que les niveaux de biodégradation dépendent principalement ici du temps de résidence des huiles en surface.

4.2.2 Caractéristiques moléculaires des huiles de Pechelbronn

4.2.2.1 Utilisation de la famille des *n*-alcanes pour caractériser les huiles bien préservées

Les paramètres globaux CPI et LHCPI sont utilisés également pour caractériser les huiles qui ont préservées au moins partiellement la famille des *n*-alcanes, le Pr et le Ph. Le rapport LHCPI (*Low vs. High Carbon Preference Index*) est utilisé notamment dans l'étude de Bruss (2000) pour l'identification des différentes familles d'huiles du Fossé Rhénan. Il est calculé ici en [(nC$_{15}$+nC$_{17}$+nC$_{19}$)/(nC$_{27}$+nC$_{29}$+nC$_{31}$)] (**Table 4.2.1**), d'après Littke et al. (1998).

Huile non/peu biodégradée	PZ1	3969	PZ3	108	1684	2962	3103	3349	PZ2	3068	Kutzn.	2962/ 1927	Château	Ober.	Surb.	Gun.	Wal.	Hoe.	ETV1	Cmpt
Max. *n*-alcane	C_{16-18}	$C_{légers}$	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{14-17}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{23-25}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}	C_{16-18}
CPI(2)	0.95	1.01	0.88	0.94	0.96	0.96	0.98	0.94	0.94	0.95	0.69	0.96	0.87	1.62	0.96	0.89	0.78	0.94	0.79	0.91
Dominance *n*-alcanes	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non	≈paire	non	non	impaire	non	non	non	non	non	non
Pr/Ph	1.4	1.1	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	1.2	1.4	1.3	1.4	1.2	1.1	2.8	1.3	1.3	1.4	1.3	1.5	1.4
Pr/nC_{17}	0.7	5.3	1.1	0.8	0.6	0.7	1.3	0.8	1.2	0.7	3.2	0.7	2.2	1.1	0.7	7.8	5.2	0.9	8.7	1.2
Ph/nC_{18}	0.6	21.4	1.0	0.7	0.6	0.6	1.2	0.7	1.0	0.6	3.4	0.7	2.0	0.4	0.6	5.6	4.2	0.8	5.6	1.0
LHCPI	6.21	0.70	4.56	3.27	5.75	8.25	6.92	3.56	4.53	4.63	8.96	5.86	2.42	1.26	3.86	3.17	5.71	4.72	4.36	5.14
Ts/(Ts+Tm)	0.54	0.50	0.45	0.48	0.50	0.44	0.45	0.54	0.48	0.55	0.52	0.47	0.34	0.42	0.41	0.43	0.40	0.42	0.47	0.35
C_{30}*/(C_{29}Ts)	0.45	0.65	0.48	0.38	0.50	0.53	0.46	0.41	0.47	0.58	0.56	0.48	0.44	0.92	0.55	0.56	0.43	0.48	0.44	0.39
I. Homohopane	0.10	0.11	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.05	0.07	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10
I. Terpanes tetra./tri.	0.20	0.28	0.18	0.18	0.17	0.18	0.19	0.17	0.17	0.17	0.20	0.19	0.20	0.45	0.18	0.13	0.13	0.14	0.13	0.14
C_{27}/C_{29} stéranes	0.59	0.66	0.49	0.49	0.58	0.54	0.74	0.66	0.54	0.56	0.59	0.47	0.48	0.51	0.52	0.59	0.63	0.57	0.76	0.63
I.Gammacérane	0.10	0.08	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.12	0.13	0.10	0.11	0.09	0.12	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09

Table 4.2.1: Paramètres moléculaires sélectionnés pour caractériser les échantillons d'huile peu ou non biodégradés. *Les valeurs des rapports de biomarqueur ont été calculées à partir des chromatogrammes en phase gazeuse m/z=57, m/z=191 et m/z=217 (aires des pics). Abréviations : Kutzn. : Kutzenhausen ; Ober. : Oberlauterbach ; Surb. : Surbourg ; Gun. : Gunstett ; Wal. : Walbourg ; Hoe. : Hoelschloch ; ETV1 : EtangVert ; Cmpt : Compet ; Max. : maximum ; I. : Indice.*

Les signatures moléculaires des huiles bien préservées sont dominées dans l'ensemble par les nC_{16}-nC_{18} et ne montrent pas de prédominance des *n*-alcanes pairs ou impairs (CPI≈1 ; **Table 4.2.1**). Trois des huiles se démarquent de cet ensemble : 3969, Kutzenhausen et Oberlauterbach. Le schéma de distribution de la signature moléculaire de l'huile 3969 paraît bimodale, toutefois la valeur du rapport LHCPI est inférieur à 1 et le maximum principal se trouve dans la gamme des *n*-alcanes légers, de nC_{16} à nC_{18} (**Table 4.2.1** et **Figure 4.2.1**). Comme pour les autres huiles bien préservées, aucune prédominance en *n*-alcane n'est mise en évidence (CPI≈1 ; **Table 4.2.1**). De ce fait, l'huile 3969 semble tout à fait comparable aux autres huiles bien préservées. L'huile de Kutzenhausen est caractérisée par un maximum en *n*-alcanes au niveau des nC_{14}-nC_{17} (**Annexe 6**) et une prédominance des *n*-alcanes pairs (CPI<1 ; **Table 4.2.1**). Pour finir, la signature moléculaire qui se distingue de toutes les autres correspond à l'huile d'Oberlauterbach. Les *n*-alcanes de cette huile sont légèrement dominés par les impairs (CPI>1 ; **Table 4.2.1**) et leur maximum est situé au niveau des nC_{23}-nC_{25} (**Figure 4.2.1**). Par la suite, l'huile d'Oberlauterbach est traitée indépendamment des autres huiles.

4.2.2.2 Choix des indicateurs paléo-environnementaux utilisant les familles des hopanes et des stéranes pour la caractérisation des huiles

L'observation des chromatogrammes d'ions *m/z*=191 et *m/z*=217 révèle que les familles des hopanes et des stéranes n'ont pas été affectées par la biodégradation (**Annexe 6**). Les rapports moléculaires utilisant les familles des hopanes et des stéranes employés par Bruss (2000) comme indicateurs environnementaux ont été exploités dans cette étude. Ces rapports moléculaires correspondent : au rapport du (terpane tétracyclique C_{24})/(terpane tricyclique C_{23}) ; au rapport (C_{30}*)/(C_{29}Ts) ; le rapport Ts/Tm ; à l'indice des homohopanes ; au rapport des stéranes C_{27}/C_{29} ; et à l'indice gammacérane. L'indice oléanane n'a pas été calculé en raison de son absence ou des difficultés rencontrées pour son identification.

Le rapport relatif des terpanes tétracycliques par rapport aux terpanes tricycliques augmente dans les roches-mères carbonatées à évaporitiques (Connan et al., 1986). Les homologues dominants des séries des terpanes tétra- et tricycliques correspondent aux C_{24}-tétra. et C_{23}-tri. Le rapport de l'un par rapport à l'autre est calculé ici en [C_{24}-tétra./(C_{24}-tétra.)+(C_{23}-tri.)]. Le rapport (C_{30}*)/(C_{29}Ts) [précisément 17*α*(H)-diahopane/18*α*(H)-30-nornéohopane] est basé sur le fait que la quantité relative en C_{30}* par rapport au C_{29}Ts augmente pour des roches-mères argileuses déposées en conditions oxiques à suboxiques (Peters et al., 2005b; et les références associées). L'indice des homohopanes est basé sur le principe que la prédominance des C_{35} homohopanes par rapport à ses homologues de plus faible poids moléculaires (C_{31}-C_{34}) reflète un environnement de dépôt fortement réducteur de la roche-mère (Peters and Moldowan, 1991). La distribution relative des C_{35} homohopanes par rapport aux C_{31}-C_{34} homohopanes (configurations S et R) est calculée par C_{35}/(C_{31}-C_{35}). Le rapport des stéranes C_{27}/C_{29} est basé sur le principe que les stéranes C_{27} et C_{29} sont respectivement liés à des sources marines et terrestres. Ce rapport est ici calculé par le rapport des stéranes [C_{27} *αββ* (R+S)/C_{29} *αββ* (R+S)]. L'indice gammacérane est particulièrement spécifique à la stratification de la colonne d'eau (Damsté et al., 1995), généralement due à l'hypersalinité de la roche-mère pendant son dépôt, c'est-à-dire spécifiquement aux roches-mères carbonatées ou évaporitiques (Mello et al., 1988). Dans cette étude, le rapport gammacérane correspond au rapport gammacérane/(gammacérane+C_{30} hopane). Seul le rapport Ts/(Ts+Tm), calculé entre le 18*α*(H)-trisnoréhopane (Ts) et le 17*α*(H)-trisnorhopane (Tm), dépend à la fois du faciès (Moldowan et al., 1986; Rullkötter and Marzi, 1988) et de la maturation thermique (Seifert and Moldowan, 1978). L'ensemble des résultats est présenté dans la **Table 4.2.1**.

4.2.3 Résultats des indicateurs paléo-environnementaux des huiles de Pechelbronn

Les distributions des hopanes des huiles sont dominées par le C_{30} hopane et l'abondance relative des hopanes C_{29}, C_{30} et C_{31} est répartie comme suit : C_{30}>C_{31}>C_{29} ; la proportion relative en hopane C_{29} étant toujours bien plus faible (15-29 % ; **Table 4.2.1**). Concernant les stéranes, leurs proportions relatives indiquent un environnement marin restreint pour la majorité des huiles alors que certaines renvoient à un environnement plutôt terrestre (**Figure 4.1.5**). Pour toutes les huiles, la distribution des stéranes est dominée par les diastéranes, en particulier les isomères 5*α*(H),14*β*(H),17*α*(H)-(20S) des diastéranes C_{27} et C_{29}. L'abondance relative en diastéranes est supérieure aux stéranes (rapport diastéranes/stéranes>50 % ; **Table 4.2.1**), excepté pour l'huile OPS4. La distribution de leurs abondances relatives correspond à : C_{29}>C_{28}≈C_{27} (**Table 4.1.4**).

Toutes les huiles sont caractérisées par des valeurs Ts/Tm inférieures à 1 (0.34-0.55), des indices en homohopanes compris entre 0.07 et 0.11 et des valeurs de C_{30}*/C_{29}Ts comprises entre 0.38 et 0.65 (**Table 4.2.1**). La diminution progressive de la hauteur des pics des homohopanes C_{31} à C_{35}, la présence significative de C_{30}* et l'abondance presque équivalente du Ts par rapport au Tm (moyenne ≈ 45 %) indiquent que la roche-mère associée est argileuse et s'est déposée dans un environnement anoxique. Pour l'ensemble des huiles, cela se confirme également par la présence de gammacérane en faible proportion (0.08 et 0.12). La présence de gammacérane et l'absence (supposée) simultanée d'oléanane renvoie à une roche-mère d'âge pré-Crétacé. Pour finir, toutes les huiles montrent un enrichissement relatif en terpanes tricycliques (rapport compris entre 0.13 et 0.20 ; **Table 4.2.1**), ce qui indique un apport important en matière organique d'origine marine.

L'huile d'Oberlauterbach est caractérisée par une valeur Ts/Tm inférieure à 1 (0.42), un indice en homohopanes particulièrement faible (0.05) et une valeur de C_{30}*/C_{29}Ts proche de 1 (0.92 ; **Table 4.2.1**). La diminution progressive de la hauteur des pics des homohopanes C_{31} à C_{35}, la présence particulièrement élevée en C_{30}* et la proportion du Ts par rapport au Tm indiquent que la roche-mère associée est argileuse et s'est déposée dans des conditions oxiques à suboxiques. Aussi, l'enrichissement relatif en terpanes tricycliques (0.45) indique que la roche-mère à l'origine de l'huile d'Oberlauterbach semble être enrichie en apport terrigène.

4.2.4 Résultats des rapports moléculaires de maturité thermique des huiles de Pechelbronn

Les rapports moléculaires de maturité thermique définis pour les roches-mères ont été employés également pour les huiles. Les valeurs calculées sur les huiles de Pechelbronn sont listées dans la **Table 4.2.2**. Les valeurs des rapports *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes (R*C_{29}H) et *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{30} hopanes (R*C_{30}H) varient peu (6-17 % ; **Table 4.2.2**), tout comme pour les rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32}, dont les moyennes sont de 49 % et 59 %, respectivement. Concernant la famille des stéranes, les moyennes des valeurs calculées pour les rapports *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{29} stéranes (R*C_{29}S) et C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (R*C_{27},$C_{28,}C_{29}$S) sont de 50 % et 52 %, respectivement. Pour les rapports S/(S+R) *ααα* C_{29} stéranes (RC_{29}S) et C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (RC_{27},$C_{28,}C_{29}$S), les moyennes sont de 44 % et 40 %, respectivement. Pour finir, les valeurs du rapport diastéranes/stéranes [Dia./(Dia.+Reg.)] sont très proches et leur moyenne est de 57 %.

Toutes les valeurs calculées sont très proches, ce qui indique que les huiles présentent un degré de maturité similaire. Cela confirme que la distribution graduelle des huiles sur la **Figure 4.1.3** reflète l'évolution de leur niveau de biodégradation (exemple des huiles Château, Kutzenhausen, Walbourg, Gunstett et EtangVert). Les résultats des rapports moléculaires indiquent que les huiles se trouvent dans le stade de maturité précoce (RC_{31}H < 55 % < RC_{32}H ; R*C_{29}H et R*C_{30}H > 5 % ; RC_{29}S < 55 % ; R*C_{29}S < 70 %).

Nom Huiles	Hopanes (*m/z*=191)							Stéranes (*m/z*=217)										
	C_{29} H (%)	C_{30} H (%)	C_{31} H (%)	R*C_{29}H (%)	R*C_{30}H (%)	RC_{31}H (%)	RC_{32}H (%)	C_{27} diaS (%)	C_{28} diaS (%)	C_{29} diaS (%)	C_{27} S (%)	C_{28} S (%)	C_{29} S (%)	RC_{29}S (%)	R*C_{29}S (%)	$RC_{27,28,29}$S (%)	R*$C_{27,28,29}$S (%)	Dia./ Reg. (%)
PZ1	18	44	38	9	12	49	59	31	29	41	32	30	49	49	52	43	53	57
3969	17	44	39	8	13	44	59	36	27	37	34	23	52	46	48	42	50	61
PZ3	17	45	38	11	13	48	58	32	29	38	28	32	51	44	53	39	54	56
108	17	46	38	12	14	50	59	34	25	41	31	24	56	47	48	39	46	55
1684	18	45	37	10	12	49	59	32	30	38	31	25	53	38	46	38	49	57
2962	21	48	31	17	9	49	58	32	31	37	34	23	53	43	48	38	46	59
3103	17	46	37	11	12	49	58	30	30	41	32	31	44	39	43	38	48	57
3349	15	44	41	8	11	50	59	32	28	40	35	26	48	49	52	43	53	58
PZ2	18	44	38	9	12	49	59	33	28	39	30	28	52	44	52	40	53	57
3068	18	45	38	10	11	48	59	33	24	43	28	35	47	41	55	40	58	58
Kutzn.	18	44	38	16	15	46	58	31	28	41	32	31	47	44	55	39	55	59
2962/ 1927	17	45	38	14	13	49	57	31	29	41	28	29	54	46	50	39	51	55
Château	22	41	37	9	12	50	59	30	32	38	28	31	51	34	50	41	52	55
Ober.	25	44	31	12	17	54	59	27	29	44	27	26	58	34	53	35	53	59
Surb.	19	45	36	16	17	48	58	31	30	40	27	33	49	37	50	34	52	56
Gun.	18	44	38	9	12	49	59	31	26	42	31	30	49	47	48	42	50	57
Wal.	18	46	37	11	12	50	59	31	30	39	31	30	48	48	49	42	52	60
Hoe.	17	45	37	10	12	50	60	34	25	41	30	30	50	46	51	41	53	58
ETV1	17	45	38	10	11	50	59	31	27	42	34	29	45	44	45	41	48	60
Cmpt	18	46	36	10	12	51	59	32	28	40	30	29	49	43	43	40	47	57
Clémnc.	17	44	38	11	12	49	58	32	25	43	27	31	52	42	50	38	52	55
3059	18	44	37	13	15	47	57	30	29	41	32	29	49	42	53	39	53	58
PZ7	17	44	38	9	11	49	59	31	31	39	25	32	55	47	52	40	56	57
2761	18	44	38	13	15	47	58	32	27	41	29	31	50	44	54	40	54	56
OPS4	29	38	32	6	10	56	59	31	33	36	34	35	40	48	52	42	51	46
459	17	44	38	11	12	48	58	32	30	37	29	31	50	46	53	41	54	57

Table 4.2.2: Concentrations relatives en hopanes C_{29}, C_{30}, C_{31} (m/z=191) et en stéranes C_{27}, C_{28}, C_{29} (m/z=217) et rapports moléculaires de maturité thermique calculés pour tous les échantillons d'huile. *Abréviations : Kutzn. : Kutzenhausen ; Ober. : Oberlauterbach ; Surb. : Surbourg ; Gun. : Gunstett ; Wal. : Walbourg ; Hoe. : Hoelschloch ; ETV1 : EtangVert ; Cmpt : Compet ; Clémnc. : Clémenceau ; C_{29} H (%) : Hopane C_{29}/(Hopanes $C_{29,C30,C31}$) ; C_{30} H (%) : Hopane C_{30}/(Hopanes $C_{29,C30,C31}$) ; C_{31} H (%) : Hopane C_{31}/(Hopanes $C_{29,C30,C31}$) ; C_{27} diaS (%) : (Total diastéranes C_{27})/(Total diastéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{28} diaS (%) : (Total diastéranes C_{28})/ (Total diastéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{29} diaS (%) : (Total diastéranes C_{29})/(Total diastéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{27} S (%) : (Total stéranes C_{27})/(Total stéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{28} S (%) : (Total stéranes C_{28})/(Total stéranes $C_{27,C28,C29}$) ; C_{29} S (%) : (Total stéranes C_{29})/(Total stéranes $C_{27,C28,C29}$) ; R*C_{29}H (%) : rapport βα/(αβ+βα) C_{29} hopanes ; R*C_{30}H (%) :* rapport *βα/(αβ+βα) C_{30} hopanes ; RC_{31}H (%) : rapport S/(S+R) C_{31} homohopanes ; RC_{32}H (%) : rapport S/(S+R) C_{32} homohopanes ; RC_{29}S (%) : rapport S/(S+R) ααα C_{29} stéranes ; R*C_{29}S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) C_{29} stéranes ; $RC_{27,28,29}$S (%) : rapport S/(S+R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; R*$C_{27,28,29}$S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; Dia./(Dia.+Reg.) (%) : (Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29})/(Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}+Totalité des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}).*

4.3 Maturations artificielles des échantillons immatures de Toarcien et d'Hettangien/Sinémurien

4.3.1 Résultats de pyrolyse Rock-Eval après maturation artificielle des roches-mères

Les échantillons des niveaux roches-mères ont été soumis à la maturation artificielle par pyrolyse confinée en capsules d'or (330°C ; paragraphe **3.10.2.2**), dans le but de faciliter les corrélations huiles/roches-mères (**Annexe 8**). Les résultats obtenus sont inventoriés dans la **Table 4.1.1**, la **Table 4.1.3** et la **Table 4.1.4**. Comme la base du Toarcien et l'Hettangien/Sinémurien ont des signatures moléculaires très similaires, leurs échantillons dont le TOC (%) est le plus élevé (2T1-Toarcien et 2H-Hettangien/Sinémurien) ont été pyrolysés aux températures 330, 340 et 350°C. Les résultats Rock-Eval de l'échantillon de Toarcien indiquent que le pic S1, le T_{max} et l'IH décroissent en fonction de l'augmentation de la température, respectivement de 0.19 à 0.02 mgHC/g de roche, de 424 à 449 °C et de 733 à 180 mgHC/gCOT (**Table 4.1.1**). La même observation est faite pour l'Hettangien/Sinémurien dont le pic S1, le T_{max} et l'IH décroissent en fonction de l'augmentation de la température, respectivement de 0.21 à 0 mgHC/g de roche, de 422 à 448 °C et de 505 à 90 mgHC/gCOT (**Table 4.1.1**). L'échantillon de Toarcien pyrolysé à 350°C possède des valeurs de S1 et S2 (mgHC/g de roche) qui indiquent que l'échantillon comporte toujours un potentiel pétrolier intéressant (« potentiel pétrolier bon » ; **Figure 4.1.1**c).

4.3.2 Caractéristiques moléculaires des roches-mères après maturation artificielle

4.3.2.1 Résultats de l'analyse par TD-MDGC des roches-mères après maturation artificielle

Les résultats d'analyse de TD-MDGC indiquent qu'au cours de la maturation artificielle, le Toarcien (échantillon 2T1) et l'Hettangien/Sinémurien (échantillon 2H) ont généré des gaz (méthane au pentane), des hydrocarbures légers (C_{5+}) et des composés aromatiques légers (**Figure 4.3.1**). Les composés aromatiques légers tels que le benzène, le toluène, le naphtalène et les diméthyl-benzènes ont pu être identifiés, à partir d'un mélange étalon et par comparaison avec la signature moléculaire d'une huile qui a été injectée en GC-MS avec une méthode adaptée aux composés légers (comparaison non montrée ici).

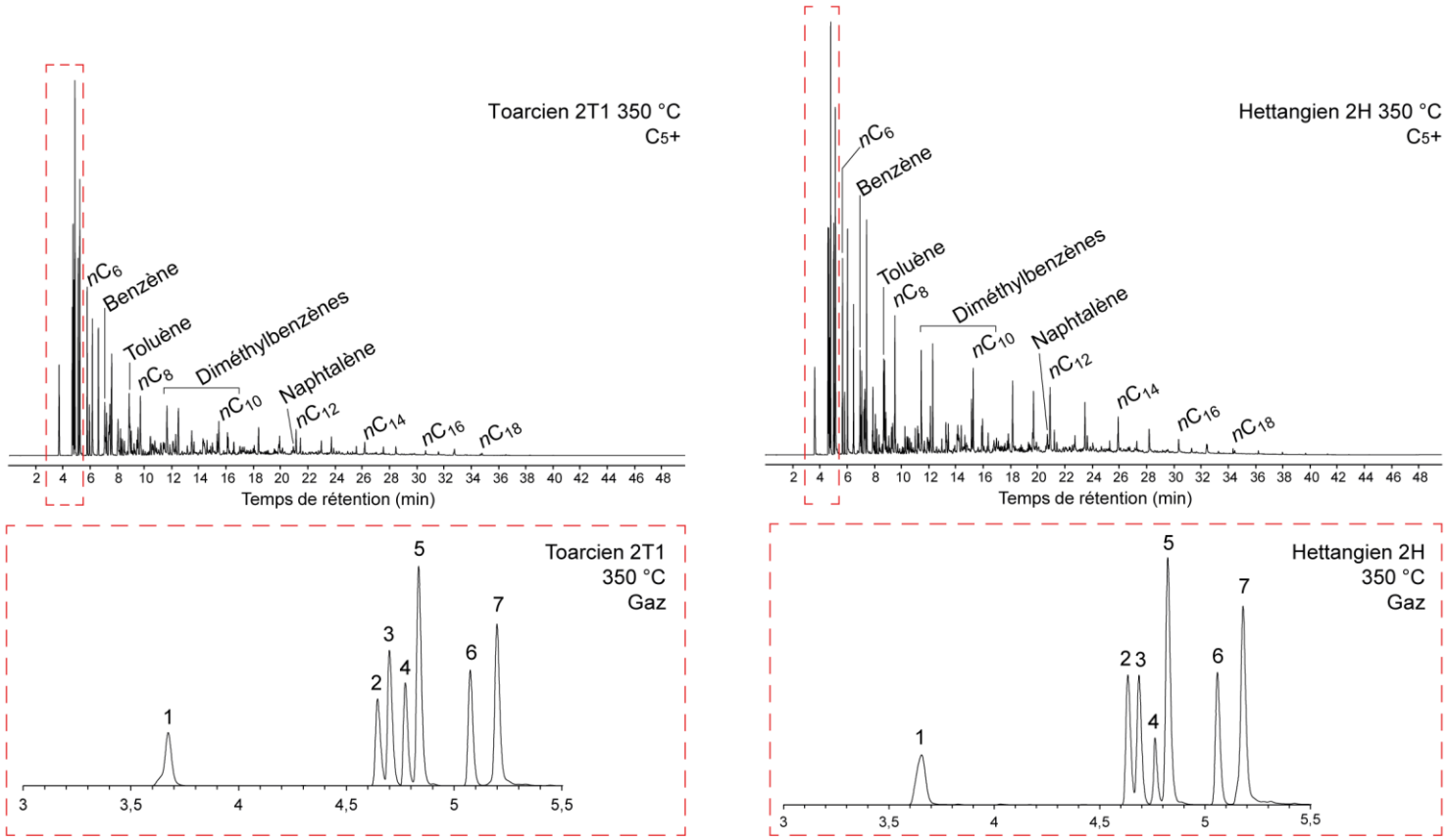


Figure 4.3.1: Chromatogrammes en courant ionique total (FID) des échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) pyrolysés à 350°C, montrant les hydrocarbures légers (nC_{5+}) et les gaz générés (en bas, en pointillés rouges). *Identification des pics : 1 : méthane ; 2 : éthane ; 3 : propane ; 4 : isobutane ; 5 : butane ; 6 : isopentane ; 7 : pentane.*

Les gaz et la fraction légère des hydrocarbures qui ont été générés par les roches-mères ont été quantifiés à partir des calibrations décrites dans le paragraphe **3.11.2**. Les résultats sont présentés dans la **Table 4.3.1**, en mg/g de roche et en mg/gTOC. Les quantifications indiquent qu'après maturation artificielle à 350°C, le Toarcien (2T1) a généré plus de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5^+) que l'Hettangien/Sinémurien (2H) (**Table 4.3.1**), respectivement 15.09 mg/g de roche (gaz et C_5^+) contre 4.45 mg/g de roche pour l'Hettangien/Sinémurien. Plus spécifiquement, le Toarcien (2T1) a généré 2.93 mgGaz/g de roche et 12.16 mgHC(C_5^+)/g de roche, tandis que l'Hettangien/Sinémurien (2H) a généré 0.603 mgGaz/g de roche et 3.85 mgHC(C_5^+)/g de roche.

	Méthane		Ethane		Propane		Iso--butane		Butane		Iso--pentane		Pentane		ΣGaz		ΣC_5^+		ΣGaz+ C_5^+	
	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC	mg/g roche	mg/g TOC
Toarcien (2T1)	0.424	5.276	0.567	7.055	0.776	9.667	0.569	7.080	0.591	7.365	0.302	3.766	0.477	5.938	2.926	36.44	12.16	151.4	15.09	187.8
Hett./ Siné. (2H)	0.102	3.511	0.162	5.590	0.143	4.938	0.062	2.136	0.134	4.609	0.068	2.347	0.243	8.366	0.603	20.78	3.848	132.7	4.451	153.5

Table 4.3.1: Quantité de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5^+) générée par le Toarcien (2T1) et l'Hettangien/Sinémurien (2H) après maturation artificielle (350°C, 450 bars, 24h), calculée sur la base des calibrations établies (paragraphe 3.11.2). *Abréviation : Hett./Siné. : Hettangien/Sinémurien.*

Ces résultats impliquent donc que les maturations artificielles des roches-mères amenée au niveau d'une maturité compatible avec les observations effectuées dans le bassin de Pechelbronn ont généré du gaz et des hydrocarbures légers C_5^+. Or ces derniers n'ont jamais été identifiés dans le gisement. Leur absence est donc liée à une perte dont la nature est discutée dans le chapitre **6**, dédié à la reconstitution du scénario géologique qui prend en compte la migration des fluides.

4.3.2.2 Résultats d'analyse en GC-MS des roches-mères après maturation artificielle

Les chromatogrammes des fractions aliphatiques des échantillons de Toarcien et d'Hettangien/Sinémurien après maturation artificielle sont fortement dominés par le Pr et le Ph et les distributions des *n*-alcanes C_{15}-C_{34} présentent un mode à *n*C_{16}-*n*C_{17} (**Annexe 8**). Les rapports Pr/*n*C_{17} en fonction de Ph/*n*C_{18} décroissent en fonction de l'augmentation de la température, en particulier entre l'échantillon de Toarcien initial et la première température de pyrolyse (330°C) (**Figure 4.1.3**). Au contraire, les valeurs Pr/Ph augmentent en fonction de la première température de pyrolyse, de manière significative pour l'échantillon de Toarcien, passant de 0.6 (initial) à 1.7 (330°C) (**Table 4.1.1**). Pour le Toarcien et l'Hettangien/Sinémurien, les valeurs Pr/Ph atteintes à 350 °C convergent autour de 1.5 (**Table 4.1.1**).

La distribution des hopanes des échantillons de Toarcien et d'Hettangien/Sinémurien après maturation artificielle est dominée par le C_{30} hopane, excepté pour l'échantillon d'Hettangien pyrolysé à 350 °C, dont la distribution est dominée par le C_{29} hopane (**Figure 4.3.2**). La proportion du C_{29} hopane semble augmenter plus rapidement à 350 °C qu'aux températures inférieures (**Table 4.1.3**). Après maturation artificielle, les deux principales roches-mères manifestent une distribution relative en hopanes C_{29}, C_{30} et C_{31} répartie comme suit : C_{30}>C_{31}>C_{29} (**Table 4.1.3**).

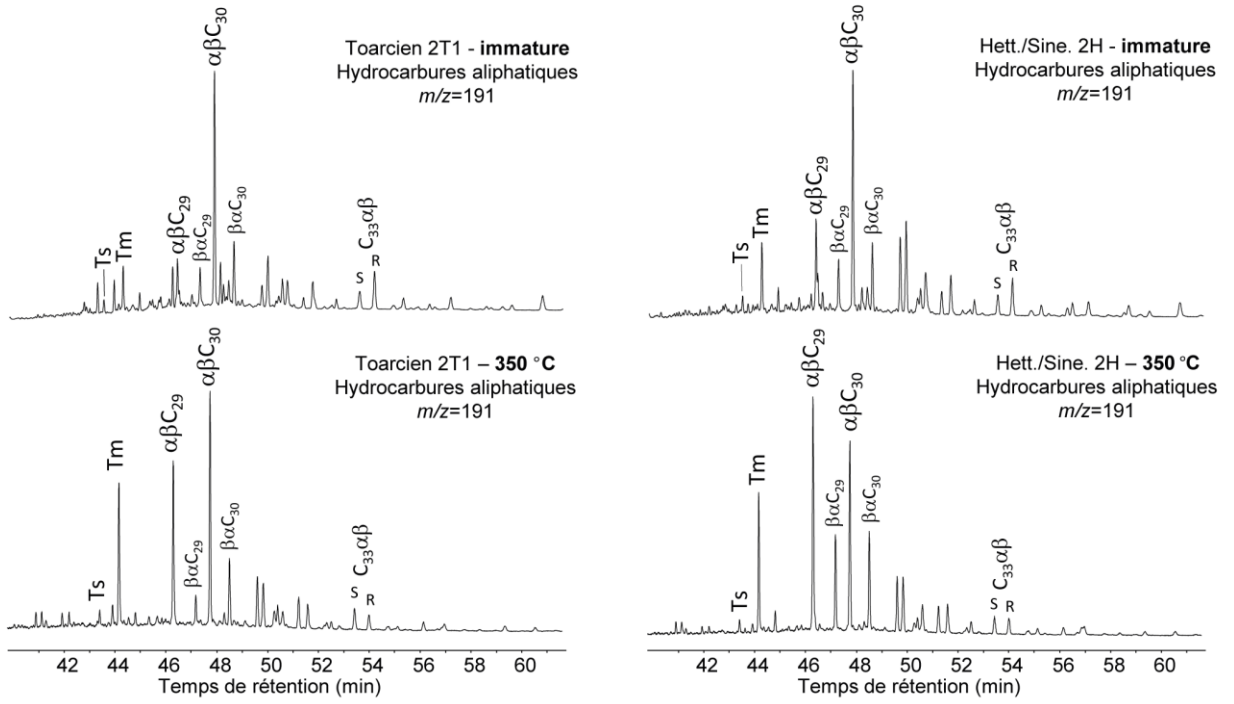


Figure 4.3.2: Chromatogrammes d'ions (m/z=191), centrés sur les biomarqueurs de la famille des hopanes des échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) immatures (en haut) et pyrolysés à 350°C (en bas).

Les signatures moléculaires du Toarcien et d'Hettangien/Sinémurien dévoilent qu'au cours de la maturation artificielle, la proportion en terpanes tricycliques et tétracycliques et la proportion en Tm par rapport au Ts augmentent significativement (**Figure 4.3.2**). De plus, l'augmentation des températures de pyrolyse pour le Toarcien est responsable 1) de l'augmentation de la proportion des isomères ***αβ*** par rapport aux ***βα*** et 2) de l'augmentation des configurations S par rapport aux R des homohopanes C_{31} et C_{32} (**Annexe 8**). Globalement, les signatures moléculaires du Toarcien et de l'Hettangien/Sinémurien pyrolysés à 350°C se distinguent par 1) la proportion du C_{29} hopane par rapport au C_{30} hopane et 2) la proportion de $C_{27}\beta$ par rapport aux Ts et Tm (**Figure 4.3.2**).

La distribution des stéranes des échantillons semble être progressivement dominée par les isomères 5*α*(H),14*β*(H),17*α*(H)-(20S) des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} en fonction de l'augmentation de la température de pyrolyse (**Figure 4.3.3**). Cette observation a déjà été décrite dans le Bassin de Paris, par exemple par Lichtfouse et al. (1994). Le rapport diastéranes/stéranes augmente également en fonction de l'augmentation des températures de pyrolyse (**Table 4.1.4** ; Peters et al., 1990). L'écart dans la proportion des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} entre l'échantillon d'Hettangien/Sinémurien initial et pyrolysé à 330 °C est significativement important, comparé aux autres températures de pyrolyse et à l'échantillon de Toarcien (**Table 4.1.4** et **Figure 4.3.4**). Pour les deux niveaux roches-mères, l'abondance relative en stéranes C_{29} décroît en fonction de l'augmentation de la température, tandis que l'abondance en stéranes C_{28} augmente (**Table 4.1.4** et **Figure 4.3.4**). Concernant les stéranes C_{27}, leur proportion semble augmenter avec la température à 330°C, puis décroître progressivement aux températures 340 et 350 °C (**Table 4.1.4**). Pour les deux roches-mères pyrolysées à 350 °C, l'abondance relative des stéranes correspond à C_{28}>C_{29}>C_{27} ; l'abondance relative en C_{28} étant particulièrement élevée pour le Toarcien (**Figure 4.3.4**).

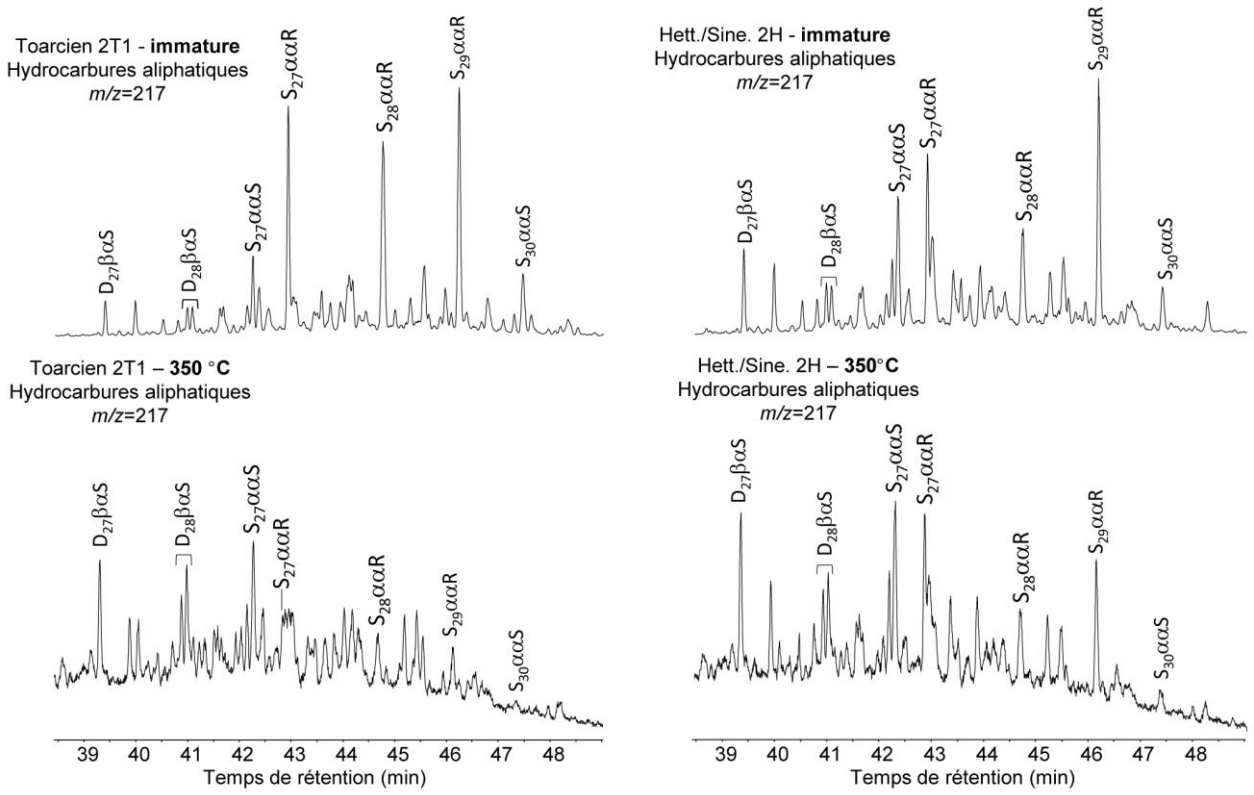


Figure 4.3.3 : Chromatogrammes d'ions (m/z=191), centrés sur les biomarqueurs de la famille des stéranes des échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) immatures (en haut) et pyrolysés à 350°C (en bas).

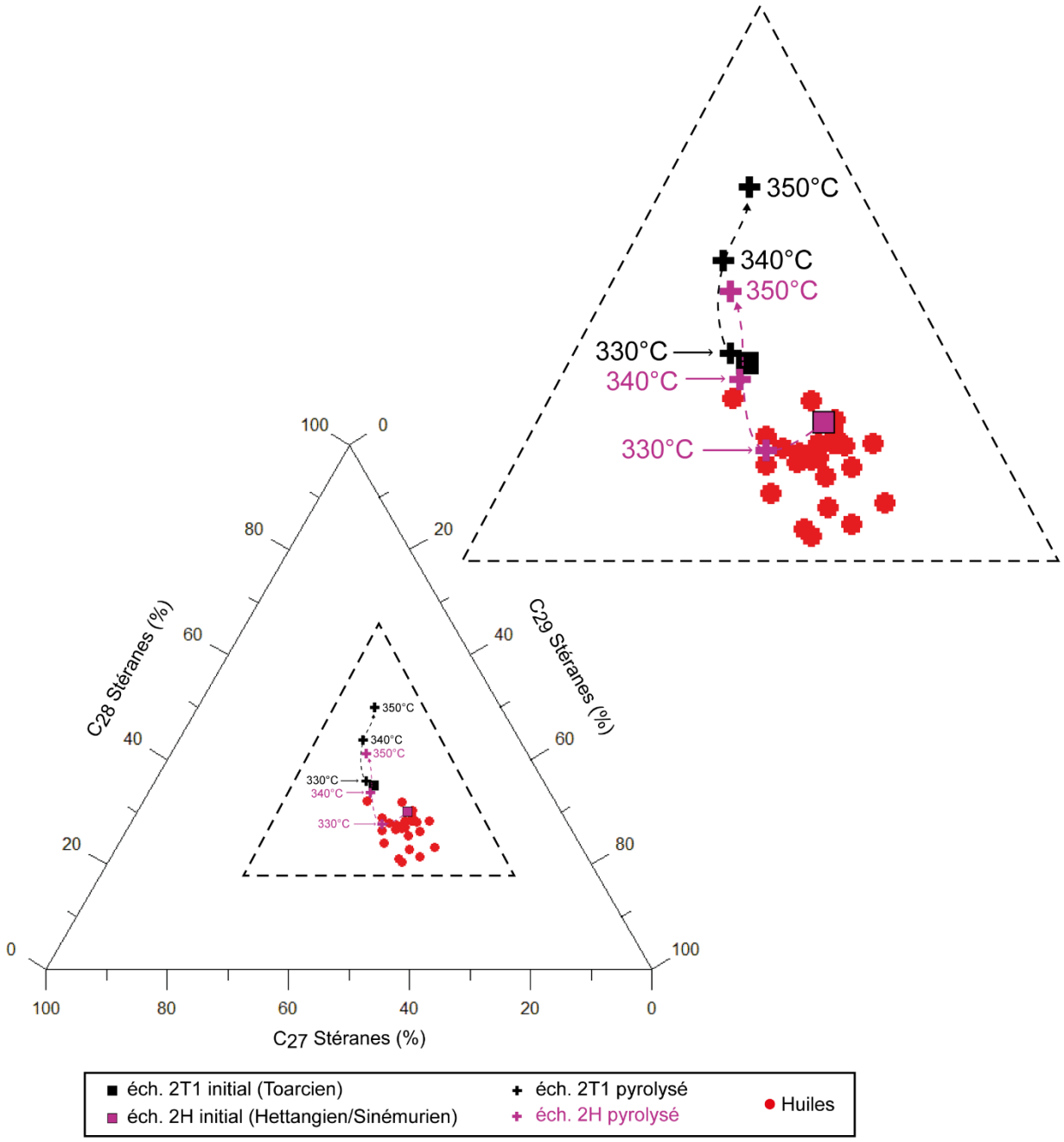


Figure 4.3.4 : Diagramme ternaire représentant les proportions relatives en stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (%) calculées à partir des chromatogrammes d'ions (m/z=217) des échantillons d'huile représentés par des ronds rouges, des échantillons de Toarcien (2T1, carrés noirs) et d'Hettangien (2H, carrés violets) immatures et pyrolysés à 330, 340 et 350 °C (croix).

4.3.3 Degré de maturité thermique atteint par les roches-mères après maturation artificielle à 350°C

Les rapports moléculaires de maturité thermique définis pour les roches-mères immatures ont été employés également pour les échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) après maturation artificielle à 350 °C (**Table 4.1.4** et **Figure 4.3.5**).

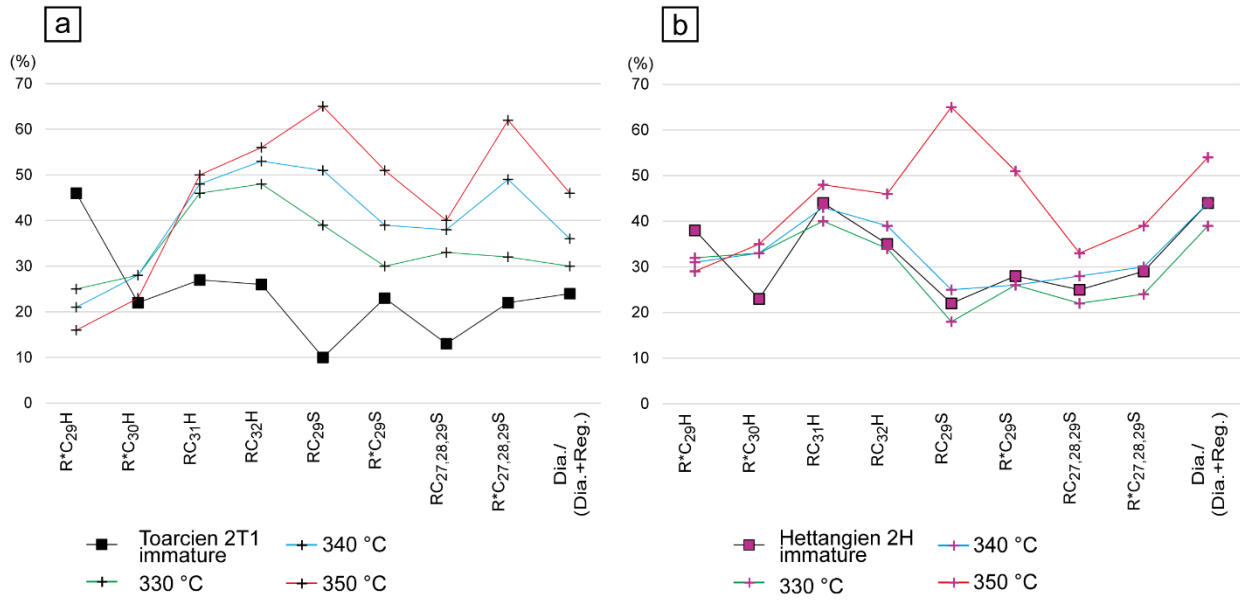


Figure 4.3.5 : Représentation des indices moléculaires de maturité thermique (%) calculés pour les échantillons immatures des roches-mères et pour leurs produits de pyrolyse à 330, 340 et 350 °C. *a. Résultats calculés pour le Toarcien (échantillon 2T1). B. Résultats calculés pour l'Hettangien/Sinémurien (échantillon 2H). Abréviations : R*C_{29}H (%) : rapport βα/(αβ+βα) C_{29} hopanes ; R*C_{30}H (%) :* rapport *βα/(αβ+βα) C_{30} hopanes ; RC_{31}H (%) : rapport S/(S+R) C_{31} homohopanes ; RC_{32}H (%) : rapport S/(S+R) C_{32} homohopanes ; RC_{29}S (%) : rapport S/(S+R) ααα C_{29} stéranes ; R*C_{29}S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) C_{29} stéranes ; R$C_{27,28,29}$S (%) : rapport S/(S+R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; R*$C_{27,28,29}$S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; Dia./(Dia.+Reg.) (%) : (Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29})/(Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}+Totalité des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}).*

Après maturation artificielle du Toarcien (2T1) à 350 °C (**Figure 4.3.5**), les rapports *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes (R*C_{29}H) et *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{30} hopanes (R*C_{30}H) ont atteint 16 % et 23 %, respectivement. Les valeurs des rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32} correspondent respectivement à 50 et 56 %. Concernant la famille des stéranes, les valeurs calculées pour les rapports *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{29} stéranes (R*C_{29}S) et C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (R*C_{27},C_{28},C_{29}S) sont de 51 % et 62 %, respectivement. Pour les rapports S/(S+R) *ααα* C_{29} stéranes (RC_{29}S) et C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (RC_{27},C_{28},C_{29}S), les valeurs correspondent à 65 % et 40 %, respectivement. Pour finir, la valeur du rapport diastéranes/stéranes [Dia./(Dia.+Reg.)] est de 46 %.

Après maturation artificielle de l'Hettangien/Sinémurien à 350 °C (**Figure 4.3.5**), les rapports *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes (R*C_{29}H) et *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{30} hopanes (R*C_{30}H) ont atteint respectivement 29 % et 35 %. Les valeurs des rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} et C_{32} correspondent à 48 et 46 %, respectivement. Concernant la famille des stéranes, les valeurs calculées pour les rapports *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{29} stéranes (R*C_{29}S) et S/(S+R) *ααα* C_{29} stéranes (RC_{29}S) sont identiques à celles obtenus pour le Toarcien. En revanche, les valeurs des rapports *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (R*C_{27},C_{28},C_{29}S) et S/(S+R) C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (RC_{27},C_{28},C_{29}S) sont plus faibles que pour le Toarcien et correspondent à 39 % et 33 %, respectivement. Toutefois, la valeur du rapport

diastéranes/stéranes [Dia./(Dia.+Reg.)] est plus élevée que pour le Toarcien et correspond à 54 %.

Dans l'ensemble, les valeurs des rapports moléculaires de maturité thermique indiquent que le Toarcien a atteint un degré de maturité thermique plus évolué que l'Hettangien/Sinémurien, bien que l'échantillon initial soit moins mature (paragraphe **4.1.4.3.2**). Les résultats des rapports moléculaires indiquent que le Toarcien après maturation artificielle à 350 °C a atteint la fenêtre à huile ($RC_{31}H$ < 55 % < $RC_{32}H$) et se trouve probablement au niveau du pic de génération d'huile ($RC_{29}S$ > 55 % ; 25 % < $R^*C_{29}S$ < 70 %). L'évaluation de la maturité thermique de l'Hettangien/Sinémurien pyrolysé à 350 °C est gênée par le recoupement des valeurs. Les rapports moléculaires calculés sur les hopanes indiquent que l'échantillon est immature ($R^*C_{29}H$ et $R^*C_{30}H$ > 5 % ; $RC_{31}H$ et $RC_{32}H$ < 55 %), toutefois les rapports utilisant les familles des stéranes indiquent que l'échantillon se trouve dans un stade de maturité précoce, voire au niveau du pic de génération d'huile, comme pour le Toarcien ($RC_{29}S$ > 55 % ; 25 % < $R^*C_{29}S$ < 70 % ; Diastéranes/Stéranes > 50 %).

4.3.4 Estimation de la quantité d'hydrocarbures générés et perdus dans le sous-bassin de Pechelbronn

Les échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) ont globalement atteint le pic de génération d'huile après maturation artificielle à 350°C. Ainsi, la diminution de la valeur du potentiel pétrolier S2 (mg/g de roche) après maturation artificielle doit permettre d'estimer un minimum de génération d'hydrocarbures par les roches-mères mésozoïques dans le sous-bassin de Pechelbronn, en considérant qu'elles ont partout atteint ce degré de maturité thermique. Le potentiel pétrolier consommé est calculé par la différence entre $S2_0$ (initial) et $S2_{350°C}$ (produit de la pyrolyse) (**Table 4.1.1**). Ainsi :

Potentiel pétrolier consommé (PPc) pour le Toarcien (2T1) (**Table 4.1.1**) :

$$PPc : S2_0 - S2_{350°C} = 58.85 - 5.71 = 53.14 \text{ mg/g de roche}$$

PPc pour l'Hettangien/Sinémurien (2H) (**Table 4.1.1**) :

$$PPc : S2_0 - S2_{350°C} = 14.65 - 1.46 = 13.19 \text{ mg/g de roche}$$

Une fraction des hydrocarbures générés correspond aux hydrocarbures C_{15}^+, préservés dans les huiles du sous-bassin de Pechelbronn, et une fraction correspond aux hydrocarbures légers (gaz et C_5-C_{15}). Les résultats d'analyse par TD-MDGC montrent que les Schistes Cartons du Toarcien (2T1 pyrolysé à 350°C) produisent une quantité de gaz et d'hydrocarbures C_5^+ de 15.09 mg/g de roche, contre 4.451 mg/g de roche pour les Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien (2H pyrolysé à 350°C) (**Table 4.3.1**). La différence entre le potentiel pétrolier consommé calculé et la quantité de matière de l'ensemble des gaz et des hydrocarbures C_5^+ permet d'obtenir la quantité d'hydrocarbures C_{15}^+ qui ont été générés, puis d'estimer le pourcentage de chacune des fractions d'hydrocarbures qui ont été produites.

Quantité d'hydrocarbures C_{15}^{+} générés par le Toarcien (2T1) :

HC légers (C_5-C_{15}) : 15.09 mg/g de roche (**Table 4.3.1**)
HC (C_{15}^{+}) : $PPc - HC\ légers = 53.14 - 15.09 = 38.05$ mg/g de roche

Quantité d'hydrocarbures C_{15}^{+} générés par l'Hettangien/Sinémurien (2H):

HC légers (C_5-C_{15}) : 4.451 mg/g de roche (**Table 4.3.1**)
HC (C_{15}^{+}) : $PPc - HC\ légers = 13.19 - 4.451 = 8.739$ mg/g de roche

Pour estimer le potentiel de génération de pétrole pour une formation donnée, le « potentiel cumulé d'hydrocarbures » (Tissot et al., 1980) est utilisé, aussi appelé l'Indice Potentiel de la Roche-mère, en anglais *Source Potential Index* (SPI). Ce potentiel dépend de la quantité de kérogène contenue par la formation, de sa qualité et de sa maturité thermique. Ce potentiel peut être calculé de la façon suivante, d'après Demaison and Huizinga (1991) :

$$SPI = \frac{h*(\overline{S_1+S_2})*\rho}{1000}\ (t/m^2)$$

h : Hauteur nette de la roche-mère (m)
ρ : Densité de la roche-mère (t/m^3)
$\overline{S_1 + S_2}$: Potentiel génétique moyen (kg/tonne de roche)

Ici, le SPI initial (SPI_0) et le SPI « final » ($SPI_{350°C}$; après maturation artificielle des roches-mères à 350°C) sont calculés et la différence entre les deux correspond à la quantité d'hydrocarbures qui a été générée en t/m². Concernant les Schistes Cartons, les paramètres sont remplacés ici par h= 9 m (Ménillet et al., 2015) et ρ=2.20 t/m^3 (Song et al., 2015). L'épaisseur moyenne des Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien équivaut à environ 21 m (moyenne basée sur Ménillet et al., 2015; Aichholzer et al., 2016; Duringer et al., 2019). La formation étant constituée d'au moins 50% d'argiles, la hauteur nette de la roche-mère est considérée comme étant égale à 10.5 m. De même que pour le Toarcien, la densité de l'Hettangien/Sinémurien utilisée correspond à ρ=2.20 t/m^3 (Song et al., 2015). Ainsi :

Quantité d'hydrocarbures générés par le Toarcien (2T1) en t/m² (**Table 4.1.1**):

$$SPI_0 = \frac{h*(\overline{S_1+S_2})*\rho}{1000} = \frac{9*(\overline{58.85+0.19})*2.20}{1000} = 1.169\ t/m^2$$

$$SPI_{350°C} = \frac{9*(\overline{5.71+0.02})*2.20}{1000} = 0.113\ t/m^2$$

$$SPI_0 - SPI_{350°C} = 1.169 - 0.113 = 1.056\ t/m^2$$

Quantité d'hydrocarbures générés par l'Hettangien/Sinémurien (2H) en t/m² (**Table 4.1.1**):

$$SPI_0 = \frac{h*(\overline{S_1+S_2})*\rho}{1000} = \frac{10.5*(\overline{14.65+0.21})*2.20}{1000} = 0.343 \text{ t/m}^2$$

$$SPI_{350°C} = \frac{9*(\overline{1.46+0})*2.20}{1000} = 0.034 \text{ t/m}^2$$

$$SPI_0 - SPI_{350°C} = 0.343 - 0.034 = 0.309 \text{ t/m}^2$$

Les SPI résultants calculés pour les deux roches-mères indiquent que les Schistes Cartons du Toarcien ont pu générer plus de trois fois plus d'hydrocarbures que les Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien. Pour estimer la quantité d'hydrocarbures générés par ces roches-mères dans le sous-bassin de Pechelbronn, sa superficie a été estimée comme environ égale à 434.55 km², à partir des outils disponibles sur le Géoportail (https://www.geoportail.gouv.fr/). Les quantités d'hydrocarbures produites par les Schistes Cartons (Toarcien) et par les Marnes et Calcaires à Gryphées (Hettangien/Sinémurien) ont été rapportées à la superficie du sous-bassin. Tous les résultats calculés se trouvent dans la **Table 4.3.2** (en %) et sont basés notamment sur les résultats de TD-MDGC (**Table 4.1.1**).

D'après les résultats obtenus, les roches-mères mésozoïques principales (Schistes Cartons et Marnes et Calcaires à Gryphées) ont généré à elles seules plus de 400 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^+ et environ 175 millions de tonne de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5-C_{15}) (**Table 4.3.2**). Les roches-mères ont d'abord été décrite comme ayant de bonnes capacités d'expulsion (Cooles et al., 1986). Toutefois leur efficacité d'expulsion n'est pas égale à 100 %, en particulier pour les roches-mères argileuses très riches en matière organique (« black shales », qui peuvent alors être considérées comme des réservoirs d'hydrocarbures non conventionnels).

	%poids de chacune des fractions par rapport au PPc				Quantité d'HC générés SPI_0-$SPI_{350°C}$				Quantité d'HC générés dans le sous-bassin de Pechelbronn			
	ΣGaz (%)	ΣC_5^+ (%)	ΣGaz + C_5^+ (%)	ΣC_{15}^+ (%)	ΣGaz (t/m²)	ΣC_5^+ (t/m²)	ΣGaz + C_5^+ (t/m²)	ΣC_{15}^+ (t/m²)	ΣGaz (10^6 t)	ΣC_5^+ (10^6 t)	ΣGaz + C_5^+ (10^6 t)	ΣC_{15}^+ (10^6 t)
Toarcien (2T1)	5.5	22.9	28.4	71.6	0.058	0.242	0.300	0.756	25.2	105	130	328
Hett./Siné. (2H)	4.6	29.2	33.8	66.2	0.014	0.090	0.104	0.205	6.08	39.1	45.2	89.1

Table 4.3.2: Quantité moyennée des hydrocarbures générés par les roches-mères mésozoïques pour un degré de maturité thermique équivalent au pic de génération d'huile (maturation artificielle à 350°C), rapportée à l'ensemble du sous-bassin de Pechelbronn.

Bien que les Schistes Cartons du Toarcien aient été étudiés en détail, en particulier dans la zone du synclinal de Hils (Allemagne), leurs rendements d'expulsion relativement élevés (86 % à 0.9 %Ro ; Rullkötter et al., 1988) peuvent être le résultat d'un système de micro et macro-fractures connectées permettant l'expulsion des hydrocarbures (Leythaeuser et al., 1988; Littke et al., 1988). Dans le Bassin de Paris, les efficacités d'expulsion des roches-mères de l'Hettangien-Sinémurien et des Schistes Cartons du Toarcien calculées à partir des données Rock-Eval (Burrus et al., 1993 et les références associées) sont de 80% et 10%, respectivement.

Etant donné la grande variabilité de la capacité d'expulsion de ces roches-mères, la quantité d'hydrocarbures générés dans le sous-bassin de Pechelbronn est corrigée pour des valeurs de 10%, 50% et 80% (**Table 4.3.3**).

	Quantité d'hydrocarbures générés dans le sous-bassin de Pechelbronn											
	10% d'expulsion				50% d'expulsion				80% d'expulsion			
	ΣGaz (10^6 t)	ΣC_5^+ (10^6 t)	ΣGaz + C_5^+ (10^6 t)	ΣC_{15}^+ (10^6 t)	ΣGaz (10^6 t)	ΣC_5^+ (10^6 t)	ΣGaz + C_5^+ (10^6 t)	ΣC_{15}^+ (10^6 t)	ΣGaz (10^6 t)	ΣC_5^+ (10^6 t)	ΣGaz + C_5^+ (10^6 t)	ΣC_{15}^+ (10^6 t)
Toarcien (2T1)	2.52	10.5	13.0	32.8	12.6	52.5	65	164	20.16	84	104	262.4
Hett./Siné. (2H)	0.608	3.91	4.52	8.91	3.04	19.55	22.6	44.55	4.864	31.28	36.16	71.28

Table 4.3.3: Quantité d'hydrocarbures générés dans le sous-bassin de Pechelbronn par les Schistes Cartons du Toarcien et les Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien pour des capacités d'expulsion de 10%, 50% et 80%. *Abréviation : Hett./Siné. : Hettangien/Sinémurien.*

Les Schistes Cartons du Toarcien ont généré en moyenne, respectivement pour des capacités d'expulsion de 10% et de 80%, entre 33 et 262 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^+ et entre 13 et 20 millions de tonnes de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5 à C_{15}) (**Table 4.3.3**). En considérant les mêmes capacités d'expulsion, les Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien ont généré en moyenne entre 9 et 71 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^+ et entre 4.5 et 36 millions de tonnes de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5-C_{15}), respectivement (**Table 4.3.3**).

Bien que le Toarcien (échantillon 2T1) ait généré par maturation artificielle davantage d'hydrocarbures (meilleur potentiel pétrolier) que l'Hettangien/Sinémurien (échantillon 2H), les capacités d'expulsion de l'Hettangien/Sinémurien semblent être plus importantes (Burrus et al., 1993). En considérant les capacités d'expulsion proposées par Burrus et al. (1993) et un degré de maturité thermique équivalent au pic de génération d'huile, l'Hettangien/Sinémurien aurait généré davantage d'hydrocarbures que le Toarcien. Toujours selon ces hypothèses, un peu plus de 100 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^+ ont pu être expulsés des roches-mères mésozoïques. Cela implique que 49 millions de tonnes de gaz et d'hydrocarbures légers ont été expulsés par les roches-mères et perdus dans le sous-bassin de Pechelbronn, contre environ 126 millions de tonnes (Gaz+C_5^+) potentiellement stockés dans les roches-mères. Jusqu'à la fin des années 60, environ 3.3 millions de tonnes de pétrole brut ont été produits en Alsace (Ploethner, 1988). Le taux de récupération du pétrole présent dans un réservoir est généralement d'environ 30%, ce qui signifie que seulement 10% du pétrole théoriquement généré et expulsé dans le sous-bassin de Pechelbronn a été extrait (c'est-à-dire en admettant que tout le pétrole expulsé ait migré et ait été piégé dans les réservoirs).

4.4 Comparaison des signatures moléculaires du pyrobitume naturel avec le pyrobitume artificiel obtenues par PY-GC-MS-TMAH

Un échantillon de matière organique solide insoluble dans le DCM a été prélevé dans une fracture ouverte du Muschelkalk traversé par le puits GPK-1 (Soultz-sous-Forêts ; paragraphe **3.1.1.2**). Les propriétés de cet échantillon correspondent à la définition du pyrobitume. L'étude paragénétique du remplissage de la fracture montre que le pyrobitume est la dernière phase formée et se distingue donc nettement des inclusions fluides à hydrocarbures piégées dans le quartz (M. Bahnan Alexy ; communication personnelle). Une hypothèse est que ce pyrobitume soit le produit d'altération du pétrole avec les eaux hydrothermales ayant circulé dans la fracture. Afin de tester cette éventualité, l'échantillon d'huile le plus léger étudié dans cette thèse (Maison Forestière, Surbourg) a été chauffé en présence d'eau (pyrolyse hydrous) à : 1) 350°C pendant 1 semaine et 2) 365°C pendant 37 jours (paragraphe **3.12**). La température utilisée est plus élevée que dans le milieu naturel afin d'accélérer le processus. Parmi les produits de réaction, on observe la formation de pyrobitume.

Les signatures moléculaires de l'échantillon artificiel produit après maturation à 350 °C pendant 1 semaine et celui produit à 365 °C pendant 37 jours révèlent des différences. Les signatures moléculaires de l'échantillon naturel et de l'échantillon artificiel issu de la maturation de l'huile pendant 1 semaine à 350 °C (PY-GC-MS-TMAH) montrent des similitudes en modes fullscan et *m/z*=57. Ces similitudes correspondent en particulier à des distributions bimodales dominées par les *n*-alcanes présentant un maximum situé entre nC_{18} et nC_{22} (**Figure 4.4.1**). A l'inverse, la signature moléculaire de l'échantillon artificiel issu de la maturation de l'huile à 365 °C pendant 37 jours est très pauvre en hydrocarbures lourds et en *n*-alcanes (**Figure 4.4.1**), en particulier en *n*-alcanes lourds. Il apparaît donc que les conditions de maturation artificielle choisies pour cette dernière expérimentation sont trop intenses (37 jours à 365°C ; paragraphe **3.12**) pour parfaitement représenter l'échantillon naturel. Toutefois, seul le pyrobitume artificiel le plus mature (365 °C) est dominé par des composés aromatiques et des acides carboxyliques (**Figure 4.4.1**). La littérature indique que la proportion d'hydrocarbures aromatiques dans les pyrobitumes augmente par rapport aux aliphatiques avec le degré de maturité thermique (Brown and Ladner, 1960; Brown et al., 1960; Curiale, 1986; Carr and Williamson, 1990; Wilson, 2000). Ainsi, bien que l'échantillon artificiel peu mature (350 °C pendant 1 semaine) possède une signature moléculaire plus proche de l'échantillon naturel, son absence en composés aromatiques et carboxyliques conduit à l'écarter de l'analyse comparative qui suit. En revanche, l'échantillon artificiel mature (365 °C pendant 37 jours) possède les mêmes séries de composés que l'échantillon naturel (**Figure 4.4.1**).

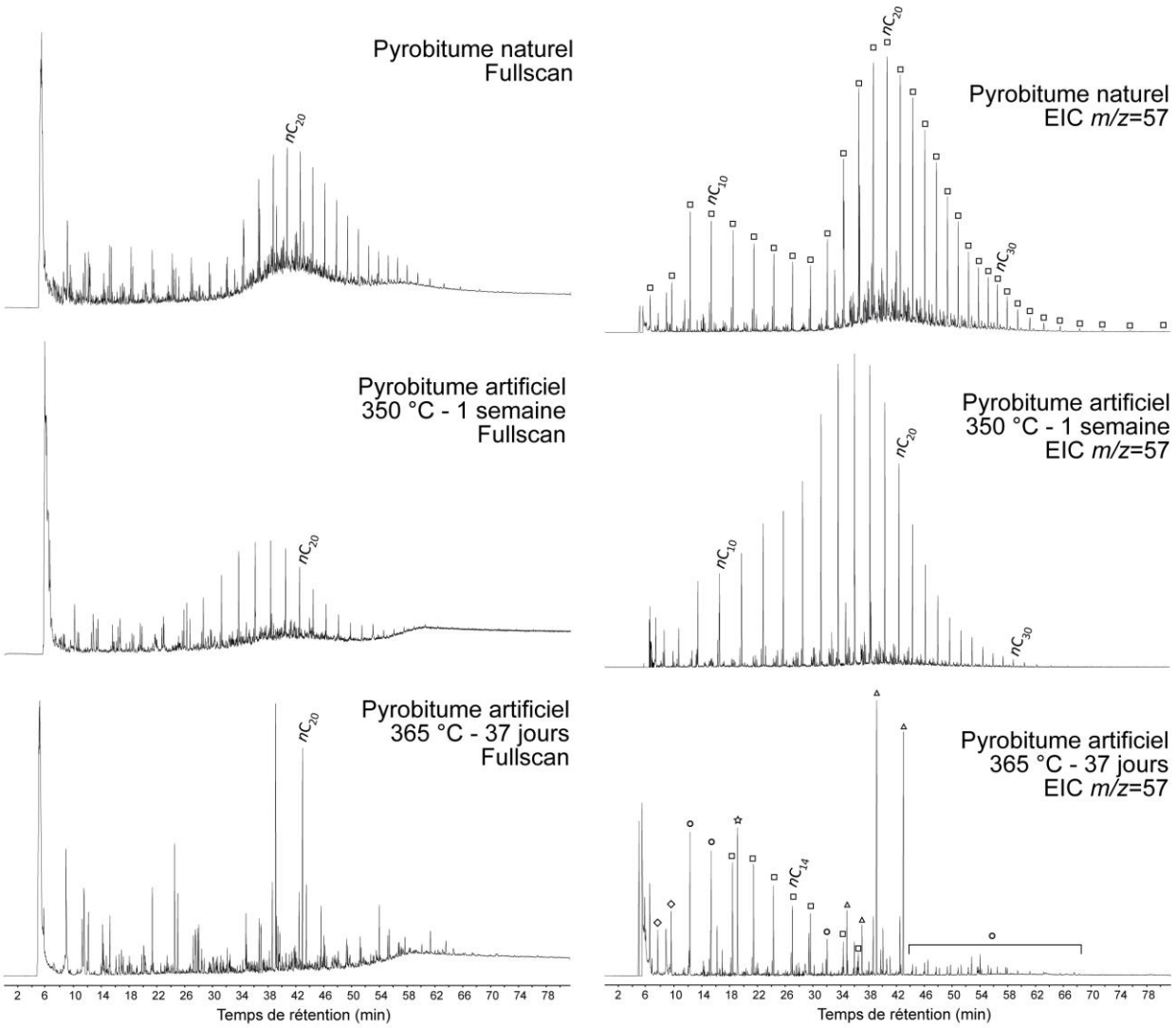


Figure 4.4.1: PY-GC-MS-TMAH en courant ionique total (à gauche) et chromatogramme d'ion (m/z=57 ; à droite) du pyrobitume naturel (en haut) et des pyrobitumes artificiels (au milieu et en bas). *Identification: losanges : alcènes ; cercles : composés aromatiques ; carrés : n-alcanes ; étoiles : alcools ; triangles : acides carboxyliques.*

L'observation des signatures moléculaires de l'échantillon artificiel mature (365 °C pendant 37 jours) et de l'échantillon naturel révèle :

- La même gamme moléculaire de composés aliphatiques, avec notamment un profil de distribution des aliphatiques légers similaire (*n*-alcanes < nC_{15} ; **Figure 4.4.1**). La prédominance des *n*-alcanes C_{16}^{+} est une conséquence du plus faible degré de maturité thermique de l'échantillon naturel.

- La même série de composés aromatiques (**Figure 4.4.2**), représentés notamment par les familles dominantes suivantes : benzène et alkyl-benzènes, naphtalène et alkyl-naphtalènes, phénanthrène et alkyl-phénanthrènes, ainsi que des composés de plus haut poids moléculaire (**Figure 4.4.2**). Cependant, les différences d'abondances relatives entre les familles d'aromatiques (notamment le rapport lourds/légers) sont à attribuer au degré de maturité thermique.

- La présence d'acides carboxyliques (C_{14}-C_{18}), avec une forte prédominance des acides alcanoïques C_{16} et C_{18} (**Figure 4.4.3**).

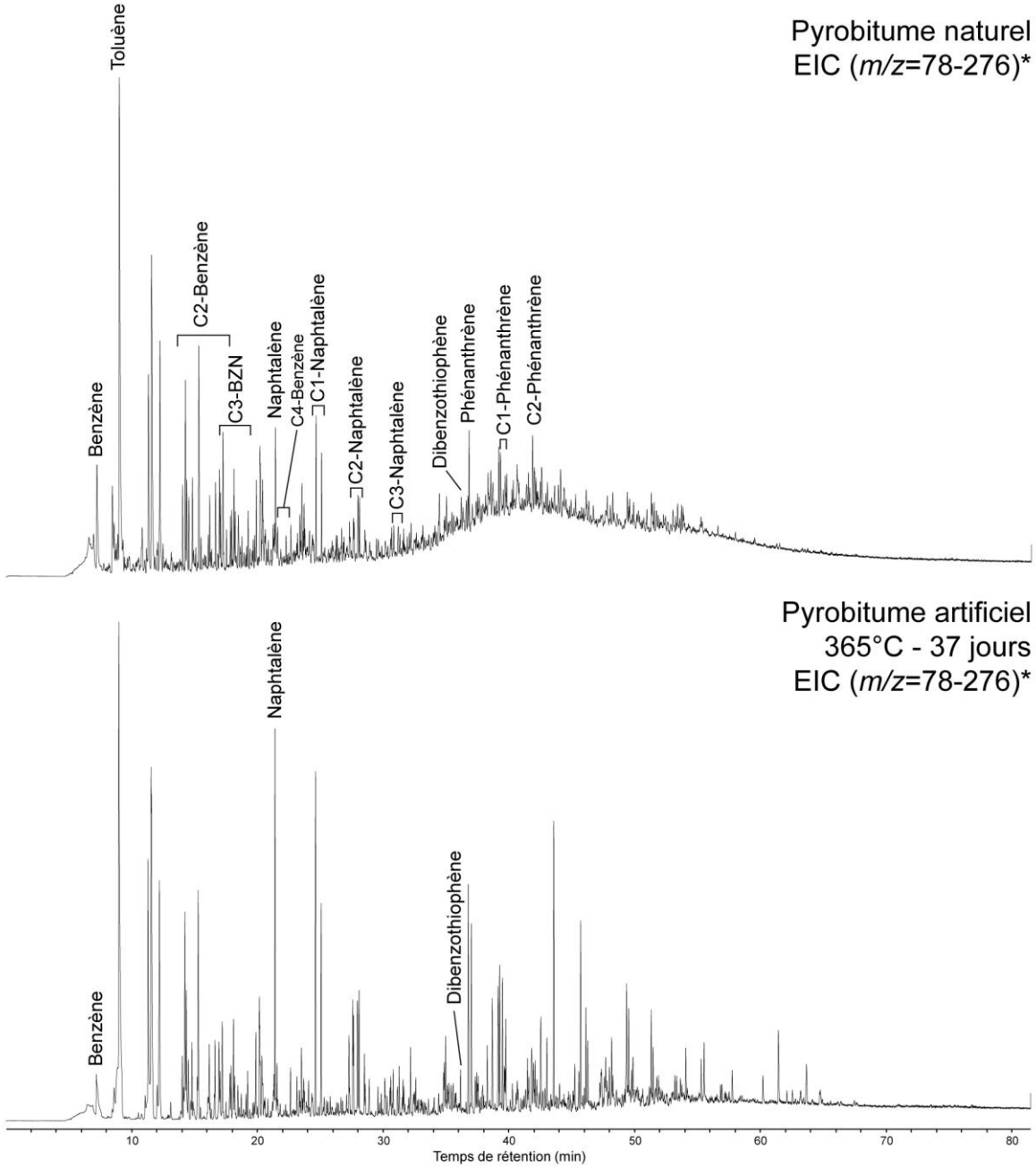


Figure 4.4.2: Chromatogrammes d'ions (m/z=78-276)* des échantillons de pyrobitume naturel (en haut) et de pyrobitume artificiel (en bas) obtenus après analyse par Py-GC-MS-TMAH. *: ions m/z=78, 91, 105, 119, 133 (Benzène à C4-Benzène) ; m/z=128, 142, 156, 170, 184 (Naphtalène à C4-Naphtalène) ; m/z=178, 192, 206, 220 (Phénanthrène/Anthracène à C3-Phénanthrène) ; m/z=168, 182, 196, 210 (Dibenzofurane à C3-Dibenzofurane) ; m/z=166, 180, 194 (Fluorène à C2-Fluorène) ; m/z=202, 216, 230, 244 (Pyrène/Fluoranthène à C3-Pyrène) ; m/z=228, 242, 256, 270 (Chrysène à C3-Chrysène) ; m/z=253, 231, 245 (Stéranes mono-aromatiques à C1-Stéranes tri-aromatiques) ; m/z=84, 98, 112, 126 (Thiophène à C3-Thiophène) ; m/z=134, 148, 162, 176 (Benzothiophène à C3-Benzothiophène) ; m/z=184, 198, 212, 226 (Dibenzothiophène à C3-Dibenzothiophène) ; m/z=234, 248, 262, 276 (BenzoNaphtoThiophène à C3-BenzoNaphtoThiophène) ; m/z=94, 108, 122, 136 (Phénol à C3-Phénol) ; m/z=117, 131, 145 (Indole à C2-Indole) ; et m/z=116, 130, 144, 158 (Indène à C3-Indène). Abréviation : BZN : Benzène.*

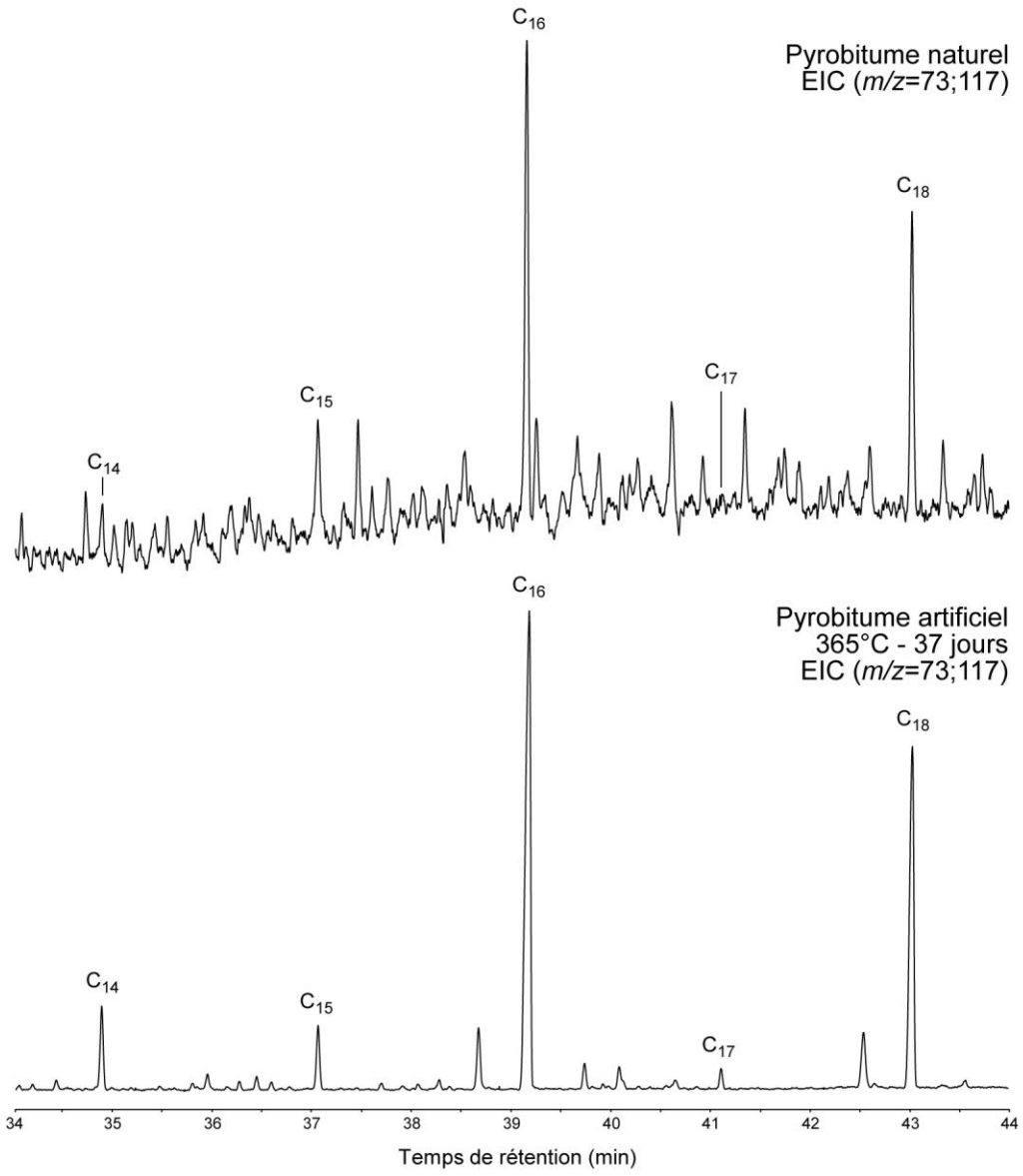


Figure 4.4.3: Chromatogrammes d'ions (m/z=73 et m/z=117) des échantillons de pyrobitume naturel (en haut) et de pyrobitume artificiel (en bas) analysés par Py-GC-MS-TMAH, centrés sur les acides carboxyliques C_{14} à C_{18}.

La présence d'acides carboxyliques dans les analyses de pyrobitume indique que l'oxygène est impliqué dans la formation de ce dernier. En effet, le pétrole initial utilisé pour les expériences est pauvre en oxygène (%O=0.32 ; Mahdaoui et al., 2015). Il a été démontré dans la littérature que la pyrolyse de pétrole en présence d'eau conduisait à la formation de CO_2 et d'acides organiques, ainsi qu'à l'oxydation des résines et des asphaltènes (Lewan and Fisher, 1994; Stalker et al., 1994; Michels et al., 1996; Leif and Simoneit, 2000). L'interaction entre l'eau et ces dernières conduit à une réticulation des unités asphalténiques et à la formation de pyrobitume (Michels et al., 1996). La comparaison des données expérimentales avec la composition du pyrobitume naturel permet ainsi d'établir un lien génétique entre les acides organiques présents dans la structure du solide organique et une altération hydrothermale.

Ledésert et al. (1996) décrivent de la matière organique présente dans des fractures du socle granitique du forage EPS-1 de Soultz-sous-Forêts. Elle est présentée comme exclusivement en association avec de l'argile (tosudite) issue de l'altération hydrothermale des feldspaths (Bartier et al., 2008), et observable comme des plages sombres en lames minces. Les auteurs ne précisent pas si la matière organique observée en lame mince était solide ou liquide. Cependant, les images présentées dans l'article semblent indiquer de grandes plages de matière organique. Il est peu probable que de la matière organique liquide puisse être préservée de cette façon lors de la confection d'une lame mince. Il est alors possible que ces plages de matière organique soit du pyrobitume.

Ledésert et al. (1996) avaient utilisé l'extraction au solvant organique pour décrire la composition de la matière organique. Cependant, l'extraction au solvant (décrit comme étant d'un faible rendement) ne permet pas l'analyse du solide. L'analyse de l'extrait organique révèle la présence d'une série à distribution bimodale d'alcanes de la gamme nC$_{15}$-nC$_{29}$ avec un mode à nC$_{18}$-nC$_{19}$ et nC$_{24}$-nC$_{25}$, des composés aromatiques dominées par les alkylbenzènes, ainsi qu'une distribution d'acides carboxylique de la gamme C$_9$-C$_{32}$ avec une forte prédominance des acides alcanoïques C$_{16}$ et C$_{18}$. Ces caractéristiques moléculaires sont très semblables à ce qui est observé par les analyses PY-GC-MS (TMAH) sur le pyrobitume étudié ici.

Ledésert et al. (1996) soulignent l'incompatibilité de la présence d'acides alcanoïques avec un fluide aqueux à 150 °C comme observé à Soultz-sous-Forêts. Les auteurs interprètent ainsi ces caractéristiques comme héritées d'une matière organique très immature qui aurait été lessivée des niveaux sédimentaires tertiaires peu enfouis par les eaux des boucles hydrothermales, puis entraînées vers le socle granitique. Pour expliquer les distributions de *n*-alcanes et d'acides organiques, ces auteurs considèrent un mélange probable entre des alcanes dérivés de pétrole et des produits de décarboxylation. Ils décrivent des composés aromatiques, notamment des alkylbenzènes, dont l'abondance serait expliquée par une reconcentration par solubilisation dans la phase aqueuse. Enfin, la présence d'acides organiques par oxydation d'alcanes dérivés d'un pétrole est exclue dans la mesure où ce type d'altération générerait une série d'acides alcanoïques de distribution similaire à celle des alcanes du pétrole altéré (ce qui n'est pas observé).

Les caractéristiques physiques et chimiques du pyrobitume naturel prélevé dans une fracture de carbonates du Muschelkalk et du pyrobitume obtenu après pyrolyse en présence d'eau liquide à 365°C pendant 37 jours sont similaires (au degré de maturité thermique près). Les deux pyrobitumes sont insolubles dans le DCM, sont constitués des mêmes composés aliphatiques, aromatiques et acides organiques. Grâce à l'expérience de pyrolyse, la présence de ces derniers est attribuée à l'interaction chimique avec l'eau. Ces résultats lèvent l'incompatibilité de la présence d'acides alcanoïques en présence d'un fluide chaud tel que relevé par Ledésert et al. (1996). L'expérience montre aussi que la série d'acides alcanoïques obtenue ne ressemble pas à celle des alcanes précurseurs présents dans le pétrole. Enfin, la présence et l'abondance des composés aromatiques dépendent du degré d'altération hydrothermale de l'huile.

Le pyrobitume naturel peut donc être le résultat de l'altération d'un pétrole par des eaux hydrothermales, ce qui est une possibilité alternative à celle proposée par Ledésert et al. (1996) quant à l'origine des pyrobitumes présents dans les fractures.

4.5 Corrélations huiles/roches-mères

4.5.1 Comparaison des maturités thermiques des huiles et des roches-mères après maturation artificielle à 350°C

La comparaison des chromatogrammes d'ions *m/z*=191 d'une huile bien préservée (exemple de PZ1) avec le Toarcien et l'Hettangien/Sinémurien pyrolysés à 350 °C suggère que la maturité atteinte par les huiles est plus proche de celle du Toarcien ; en particulier concernant l'abondance relative de l'hopane C_{29} par rapport à l'hopane C_{30}, ainsi qu'au regard des proportions des configurations S par rapport aux R des homohopanes C_{31} à C_{35}. (**Figure 4.5.1**).

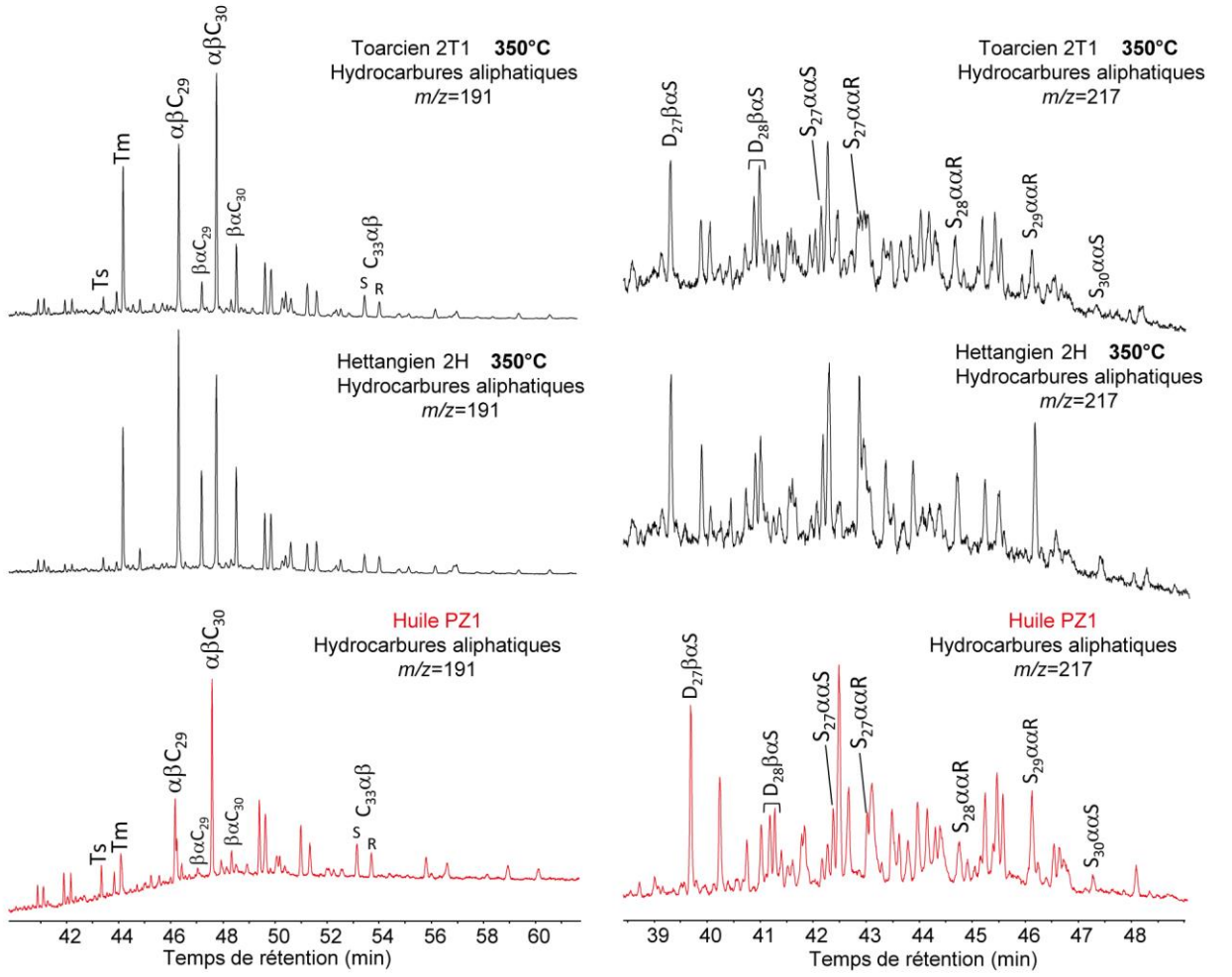


Figure 4.5.1: Chromatogrammes d'ions (m/z=191 et m/z=217), centrés sur les biomarqueurs de la famille des hopanes (à gauche) et des stéranes (à droite) des échantillons de Toarcien (2T1) et d'Hettangien/Sinémurien (2H) pyrolysés à 350°C et de l'échantillon d'huile bien préservée PZ1 (en rouge, en bas).

Toutefois, les comparaisons des chromatogrammes d'ion *m/z*=217 ne permettent pas de soutenir cette hypothèse (**Figure 4.5.1**). Pour ces raisons, la moyenne des rapports moléculaires de maturité thermique est calculée pour les huiles et est comparée aux valeurs du Toarcien et de l'Hettangien/Sinémurien pyrolysés à 350 °C (**Figure 4.5.2**). Les valeurs des rapports *βα*/(*αβ*+*βα*) C_{29} hopanes (R*C_{29}H) et C_{30} hopanes (R*C_{30}H) et du rapport S/(S+R) *ααα* C_{29} stéranes (RC_{29}S) des huiles sont plus faibles que celles obtenues pour les roches-mères mésozoïques après maturation artificielle à 350 °C, mais sont plus proches du Toarcien. Les valeurs du rapport S/(S+R) des homohopanes C_{32} (RC_{32}H) et du rapport diastéranes/stéranes des huiles sont légèrement plus élevées que pour les maturations artificielles. Pour les rapports *ββ*/(*ββ*+*αα*) et S/(S+R) des C_{27}, C_{28}, C_{29} stéranes (R*C_{27},C_{28},C_{29}S et RC_{27},C_{28},C_{29}S, respectivement), les valeurs obtenues pour les huiles et pour les roches-mères pyrolysées se trouvent dans la même gamme, mais sont plus proches du Toarcien. Pour finir, les valeurs des rapports S/(S+R) des homohopanes C_{31} (RC_{31}H) et *ββ*/(*ββ*+*αα*) C_{29} stéranes (R*C_{29}S) sont identiques.

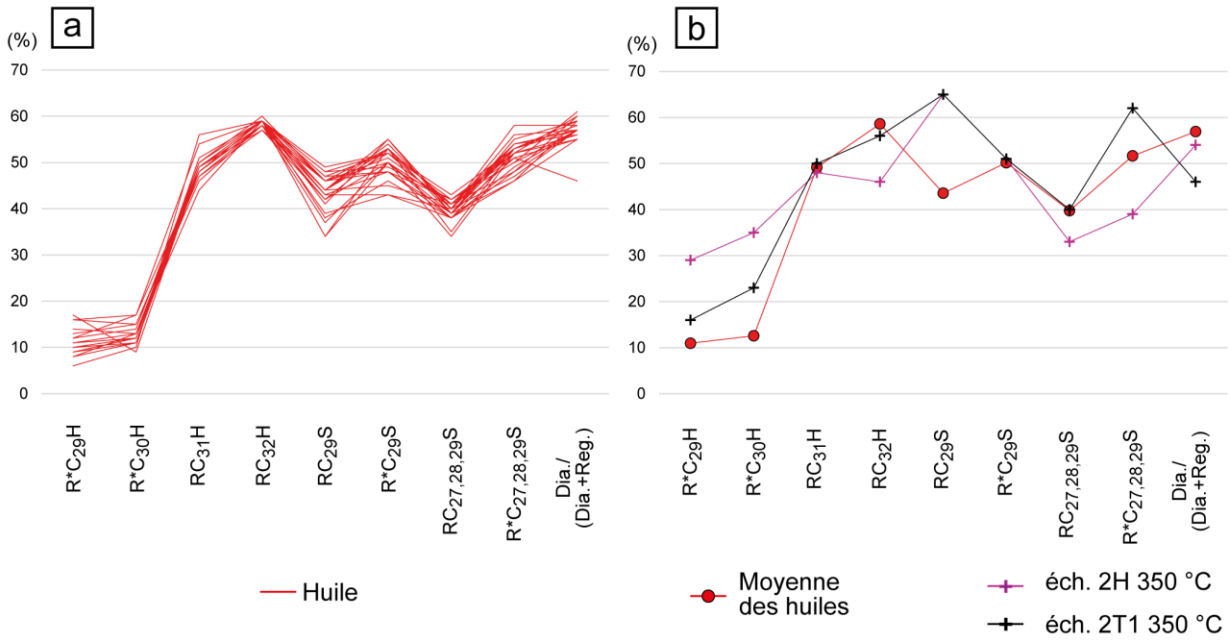


Figure 4.5.2: Représentation des indices moléculaires de maturité thermique calculés (%) pour les huiles et les échantillons des niveaux roches-mères pyrolysés à 350 °C. *a. Résultats calculés sur l'ensemble des huiles. b. Moyenne des résultats calculés sur les huiles (courbe rouge) et résultats calculés pour l'échantillon de Toarcien (2T1 ; courbe noire) et l'échantillon d'Hettangien/Sinémurien (2H ; courbe violette) pyrolysés à 350 °C. Abréviations : R*C_{29}H (%) : rapport βα/(αβ+βα) C_{29} hopanes ; R*C_{30}H (%) :* rapport *βα/(αβ+βα) C_{30} hopanes ; RC_{31}H (%) : rapport S/(S+R) C_{31} homohopane ; RC_{32}H (%) : rapport S/(S+R) C_{32} homohopanes ; RC_{29}S (%) : rapport S/(S+R) ααα C_{29} stéranes ; R*C_{29}S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) C_{29} stéranes ; $RC_{27,28,29}$S (%) : rapport S/(S+R) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; R*$C_{27,28,29}$S (%) : rapport ββ/(ββ+αα) des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} ; Dia./(Dia.+Reg.) (%) : (Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29})/(Totalité des diastéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}+Totalité des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29}).*

Globalement, les valeurs des rapports moléculaires de maturité thermique indiquent que les huiles ont atteint un stade de maturité thermique qui se rapproche davantage de celui atteint par le Toarcien après maturation artificielle à 350 °C (pic de génération d'huile).

4.5.2 Comparaison des caractéristiques moléculaires des huiles aves les roches-mères

Les signatures moléculaires des huiles du secteur de Pechelbronn indiquent qu'elles proviennent d'une roche-mère argileuse marine déposée dans un environnement anoxique d'âge pré-Crétacé (paragraphe **4.2.3**). Seule l'huile d'Oberlauterbach, prélevée au nord-est du secteur, provient d'une roche-mère argileuse marine déposée dans un environnement oxique à suboxique, avec une contribution en apport terrigène (paragraphe **4.2.3**). L'analyse géochimique des roches-mères confirme que les huiles du secteur de Pechelbronn ont une relation génétique commune avec les roches-mères liasiques. Bien que les signatures moléculaires des niveaux roches-mères liasiques soient proches, les rapports Pr/*n*C_{17} et Ph/*n*C_{18} (**Figure 4.1.3**) et les distributions des stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} (**Figure 4.3.4**) des huiles semblent plus proches de l'Hettangien/Sinémurien après maturation artificielle (au degré thermique près ; **Figure 4.5.2**). Cela peut suggérer que les huiles correspondent à un mélange, mais avec des caractéristiques plus influencées par l'Hettangien/Sinémurien que par le Toarcien.

Ces conclusions sont comparées à l'étude de Bruss (2000), qui a identifié quatre familles d'huile et qui a proposé les corrélations huiles/roches-mères principales du Fossé Rhénan. Les paramètres globaux et les rapports moléculaires employés par Bruss (2000), qui ont pu être identifiés et calculés dans cette étude, ont été synthétisés dans la **Table 4.5.1**. La comparaison des résultats des rapports moléculaires employés par l'auteur avec ceux de cette étude indique que les huiles appartiennent au type C (**Table 4.2.1** et **Table 4.5.1**). D'après cet auteur ainsi que Böcker et al. (2017), les huiles de type C proviennent d'une roche-mère principalement silico-clastique, déposée dans un environnement de dépôt marin présentant des conditions d'anoxie spécifiques et des kérogènes constitués principalement d'algues marines. D'après ces mêmes auteurs et les références associées, les huiles de type C ont été générées par le Lias ε, c'est-à-dire les Schistes Cartons du Toarcien et le Lias α (Hettangien/Sinémurien). Ainsi, l'analyse par géochimie organique des échantillons de cette étude et leurs interprétations sont comparables aux corrélations huiles/roches-mères proposées notamment par Bruss (2000) et Böcker et al. (2017).

Famille d'huile	Type A	Type B	Type C	Type D	Mélange	Synthèse des huiles de cette étude*
Environnement de dépôt des roches-mères	Evaporitique-hyper salin	Deltaïque	Marin anoxique	Marin suboxique	-	-
Max. *n*-alcanes	C_{16}-C_{24}	C_{23}-C_{25}	C_{15}-C_{17}	C_{15}-C_{23}	bimodale	C_{16}-C_{18}
Dominance *n*-alcanes	Paire	Impaire	Aucune	Légèrement impaire	Aucune	Aucune
Pr/Ph	<0.4	3.4-3.7 (5.5)	1.3-1.6	1.5-2.5	1.8-2.5	1.1-1.5
Pr/*n*-C_{17}	0.6-1.3	1.3 (0.4)	0.4-1.2	0.9-1.4	0.5-0.9	0.6-8.7
Ph/*n*-C_{18}	1.9-3.2	0.4 (0.05)	0.3-0.6	0.4-0.9	0.3-0.4	0.6-5.6
LHCPI	1.2-1.5	0.8-1 (0.7)	2.9-3.8	1.4-2.9	1.1-4	0.70-8.96
Ts/(Ts+Tm)	0.2-0.3	0.3-0.5 (0.2)	0.4-0.6	0.3-0.55	0.3-0.55	0.34-0.55
C_{30}*/(C_{29}Ts)	0	0.4-0.7 (0.7)	0.5-0.8	0.1-0.5	0.4-0.9	0.38-0.65
Indice Homohopane	0.2	0.06-0.08 (0.03)	0.06-0.13	0.1	0.06-0.1	0.07-0.11
Indice des terpanes tetra/tricyclique	0.4-0.5	>0.5 (0.8)	0.2-0.3	0.3	0.3-0.4	0.13-0.20
Rapport C_{27}/C_{29} stéranes	0.5-0.8	0.5 (0.2)	0.7-0.85	0.8-1.1	0.5-0.8	0.47-0.76
Indice gammacérane	0.2-0.4	0	0.09-0.16	0	0.11-0.14	0.08-0.12

Table 4.5.1: Les types d'huile identifiés dans le Fossé Rhénan et les environnements de dépôt des roches-mères affiliées (modifiée d'après Bruss, 2000). ** exceptée l'huile d'Oberlauterbach.*

Aussi, la comparaison des paramètres géochimiques employés par Bruss (2000) avec les résultats de l'huile d'Oberlauterbach, indique qu'elle appartient au type B (**Table 4.2.1** et **Table 4.5.1**). D'après l'auteur, les huiles de type B proviennent d'une roche-mère dont le faciès est fortement influencé par les plantes terrestres. Dans cette étude, aucune roche-mère de ce type n'a été analysée. D'après Rückheim (1989) et Hillebrand and Leythaeuser (1992), les roches-mères ayant généré les huiles de type B correspondent précisément aux charbons et aux schistes bitumineux des Couches de Pechelbronn Inférieures et de l'Eocène moyen et supérieur (par exemple, les Lignites de Bouxwiller et les Marnes Vertes à Limnées).

4.6 Conclusion aux analyses de géochimie organique

Les Schistes à Poissons (Rupélien, Oligocène), les Schistes Cartons (Toarcien) et la formation des Marnes et Calcaires à Gryphées (Hettangien/Sinémurien) présentent les caractéristiques compatibles avec la définition de roche-mère. L'analyse comparative des signatures moléculaires des huiles de Pechelbronn indique qu'elles ont une origine commune, excepté l'huile d'Oberlauterbach (provient du Champ pétrolier de Schelmenberg, à l'est du sous-bassin de Pechelbronn ; **Figure 3.1.2**). Les analyses moléculaires indiquent que toutes les huiles du secteur de Pechelbronn sont d'origine liasique (Schistes Cartons du Toarcien et Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien), comme l'avaient déjà proposé certains auteurs (Ploethner, 1988; Blümel et al., 1989; Richard, 1994; Bruss, 2000; Böcker et al., 2017). En revanche, l'huile d'Oberlauterbach trouve son origine dans les roches-mères d'âge Eocène, comme l'avait déjà proposé Richard (1994). Une des caractéristiques majeures et communes des huiles de la collection est l'absence d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques légers. Le bilan compositionnel des hydrocarbures obtenus par maturation artificielle indique que le gaz et les hydrocarbures légers (C_5-C_{15}) sont bien générés par les roches-mères au niveau de maturité atteinte dans le sous-bassin de Pechelbronn. Leur absence dans les réservoirs pétroliers est donc liée à une perte lors de la migration secondaire, dont les circonstances sont discutées à la suite de la reconstitution de l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin (chapitre **6**).

Toutes les huiles du sous-bassin de Pechelbronn ont atteint le même degré de maturité thermique, ce qui atteste d'une histoire de genèse homogène (fonctionnement d'une même « cuisine pétrolière »). Leurs différences moléculaires, excepté pour l'huile d'Oberlauterbach, renvoient à des niveaux de biodégradation différents, probablement en lien avec leur temps de résidence en surface (cuve de rétention en tête de puits, résurgences). En considérant les capacités d'expulsion proposées par Burrus et al. (1993) et un degré de maturité thermique équivalent au pic de génération d'huile, un peu plus de 100 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^+ ont été générés par les roches-mères mésozoïques (Toarcien et Hettangien/Sinémurien) dans le sous-bassin de Pechelbronn et environ 49 millions de tonnes de gaz et d'hydrocarbures légers ont été perdus. Les résultats de calcul indiquent qu'à ce jour, seulement 10% du pétrole théoriquement généré et expulsé dans le sous-bassin de Pechelbronn a été extrait. Toutefois, il est clair que tout le pétrole généré n'a pas migré et été piégé dans les réservoirs de Pechelbronn. De surcroît, l'analyse comparative du pyrobitume naturel avec le pyrobitume artificiel révèle qu'une partie du pétrole peut avoir été altéré par le passage des fluides hydrothermaux.

Ainsi, les différentes techniques analytiques utilisées ont permis d'identifier et de caractériser les niveaux roches-mères, de caractériser les huiles du secteur, de proposer des corrélations huiles/roches-mères et d'identifier les processus d'altérations associées (pertes par migration, altération hydrothermale). Ces altérations ont lieu au niveau des drains de migration (circulations hydrothermales), au sein de la colonne sédimentaire (hydrostratigraphie, boucles hydrothermales convectives) et en surface, à des moments différents de l'histoire géologique (âge de la genèse/migration des hydrocarbures, du mouvement des fluides hydrothermaux, du transfert vers la surface). Le scénario prenant en compte ces divers aspects est construit plus loin, dans le chapitre **6**.

Chapitre 5

Evolution de l'histoire thermique et d'enfouissement de la période pré- à early-rift du Fossé Rhénan

(modélisations thermiques de bassin en 1D)

Sommaire

5 EVOLUTION DE L'HISTOIRE THERMIQUE ET D'ENFOUISSEMENT DE LA PERIODE PRE- A EARLY-RIFT DU FOSSE RHENAN (MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 1D) 151

5.1 INTRODUCTION 154

5.2 GEOLOGICAL BACKGROUND OF THE URG 155

5.2.1 General geological features of the URG 155
5.2.2 The Saverne Fracture Field 155
5.2.3 Pre-rift and early-rift tectono-sedimentary history of the URG and the surrounding areas 157

5.3 SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES 160

5.4 MODELLING PROCEDURES 162

5.4.1 Synthetic lithostratigraphy column based on the GRT-1 geothermal well 162
5.4.2 Boundary conditions 162
5.4.3 Biomarker kinetic parameters 163
5.4.4 Thermal simulations strategies 163

5.5 RESULTS 167

5.5.1 Geochemical characteristics of source rock samples 167
5.5.2 Thermal maturity of rock samples 167
5.5.3 Pre-rift modelling: Results of the strategies No.1 and No.2 172
5.5.4 Early-rift modelling: Results of the strategy No.3 172

5.6 DISCUSSION 176

5.6.1 The Saverne Fracture Field source rocks 176
5.6.2 Thermal maturity recorded for the Saverne Fracture Field rock samples 176
5.6.3 Estimation of the maximum cumulative thickness of Jurassic/Cretaceous eroded sediments 176
5.6.4 Assignment of the estimated maximum cumulative thickness to the Upper Jurassic and/or Cretaceous 177
5.6.5 Consideration of the burial and thermal histories of the early-rift period 178

5.7 CONCLUSION 179

5 Evolution de l'histoire thermique et d'enfouissement de la période pré- à early-rift du Fossé Rhénan (Modélisations thermiques de bassin en 1D)

Ce chapitre est la transcription d'une publication soumise et acceptée dans le journal scientifique Marine and Petroleum Geology. Seule la première page de l'article est présentée dans la page suivante.

Résumé français :

Les Schistes Cartons du Toarcien et la formation d'Hettangien/Sinémurien sont les deux principales roches-mères mésozoïques du Fossé rhénan (URG). Leurs maturités thermiques sont mesurées et utilisées pour reconstruire l'histoire thermique de l'URG. Cependant, la maturité thermique de ces roches mères a été influencée par : 1) l'histoire de l'enfouissement pré-rift, qui comprend un hiatus de 120 Ma du Jurassique supérieur au Paléocène ; 2) l'histoire de l'enfouissement syn- et post-rift ; et 3) les gradients géothermiques élevés actuels et les cellules convectives hydrothermales associées. Dans cette étude, le champ de fractures de Saverne est considéré comme l'analogue pré-rift de l'URG et témoigne donc de l'histoire thermique pré-rift. Il a été isolé du graben lors de son ouverture, c'est-à-dire au Priabonien, et contient les mêmes roches mésozoïques qui, contrairement à l'URG, affleurent actuellement. Comme les roches-mères du champ de fractures de Saverne n'ont pas été enfouies comme dans l'URG, leurs maturités thermiques devraient être la conséquence de l'enfouissement Jurassique supérieur/Crétacé uniquement. Les résultats de géochimie organique indiquent qu'elles ont une maturité thermique pré-fenêtre à huile. La calibration du modèle thermique du champ de fractures de Saverne pour la période pré-rift de l'URG nous permet d'estimer que pendant le hiatus Jurassique supérieur/Crétacé, l'enfouissement additionnel n'a pas dépassé environ 300 m. Les sédiments additionnels ne peuvent pas être attribués spécifiquement au Jurassique supérieur ou au Crétacé. Toutefois, les résultats des simulations indiquent que si des sédiments crétacés ont été déposés, ils ont dû être préservés jusqu'au Paléocène, et leur épaisseur cumulée maximale a dû être de 100 m, tout au plus. En outre, la modélisation thermique indique que lors de la période early-rift de l'URG, les sédiments mésozoïques auraient pu être à nouveau enfouis par environ 250 m de sédiments cénozoïques, avec un effet négligeable de la signature thermique pré-rift. Ces contraintes géochimiques et géologiques sont essentielles pour la poursuite de la modélisation thermique de l'URG. En effet, de telles contraintes sur l'histoire thermique pré-rift devraient permettre une évaluation future de l'impact de l'enfouissement syn-rift et des cellules convectives hydrothermales actuelles sur la maturité thermique des roches-mères mésozoïques.

Marine and Petroleum Geology 151 (2023) 106202

Contents lists available at ScienceDirect

Marine and Petroleum Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpetgeo

Pre- to early-rift thermal conditions of the Upper Rhine Graben using geological and organic geochemical controls

Laurie Tchang-Tchong [a,b,*], Raymond Michels [a], Laurent Beccaletto [c], Claire Bossennec [d], Catherine Lorgeoux [a], Pierre Faure [b]

[a] Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, UMR 7359, Nancy, France
[b] Université de Lorraine, CNRS, LIEC, UMR 7360, Nancy, France
[c] BRGM, F-45060, Orléans, France
[d] Institute of Applied Geosciences, Geothermal Science and Technology, Technische Universität Darmstadt, Schnittspahnstraße 9, 64287, Darmstadt, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:
Upper Rhine Graben
Basin thermal modelling
Paleoburial
Pre-rift
Cretaceous hiatus
Toarcian Posidonia Shale
Homohopanes
Steranes

ABSTRACT

The Toarcian Posidonia Shale and Hettangian/Sinemurian Formation are the two main Mesozoic source rocks of the Upper Rhine Graben (URG). Their thermal maturities are measured and used to reconstruct the thermal history of the URG. However, the thermal maturity of these source rocks was impacted by: 1) the pre-rift burial history which includes a 120 My hiatus from Upper Jurassic to the Paleocene; 2) the syn- and post-rift burial histories; and 3) the current high geothermal gradients and associated hydrothermal convective cells. In this study, the Saverne Fracture Field is considered the pre-rift analogue of the URG and therefore bears witness to the pre-rift thermal history. It was isolated from the graben upon its opening, i.e. in the Priabonian, and contains the same Mesozoic rocks, which, in contrast to the URG, are currently outcropping. As the source rocks in the Saverne Fracture Field were not buried as in the URG, their thermal maturities should be a consequence of the Upper Jurassic/Cretaceous burial only. Organic geochemistry results indicate that they are of pre-oil window thermal maturity. Calibration of the Saverne Fracture Field thermal model for the pre-rift period of the URG allows us to estimate that during the Upper Jurassic/Cretaceous hiatus additional burial did not exceed about 300 m. The additional sediments cannot be attributed specifically to the Upper Jurassic or Cretaceous. However, simulation results indicate that if Cretaceous sediments were deposited, they had to be preserved until the Paleocene, and their maximum cumulative thickness must have been at most 100 m. In addition, thermal modelling indicates that during the very first onset of the URG, Mesozoic sediments could have been buried again by about 250 m of Cenozoic sediments, with negligible effect of the pre-rift thermal signature. These geochemical and geological constraints are key input for further URG thermal modelling. Indeed, such constraints on the pre-rift therma history should allow future assessment of the syn-rift burial and recent hydrothermal convective cells impact on the Mesozoic source rocks maturity.

1. Introduction

The Upper Rhine Graben (URG) is a Cenozoic intracontinental rift with significant local thermal anomalies. Historically, it was the focus for research on hydrocarbon resources and more recently on deep geothermal energy (e.g., Frey et al., 2022a, 2022b). This is precisely the case for the Pechelbronn sub-basin, located in the western central part of the URG, which was mentioned as early as the end of the 15th century for its hydrocarbon resources (Schwarz, 2021) and hosts a geothermal field studied since the end of the 19th century (Gérard and Kappelmeyer, 1987). Deep geothermal energy is a key renewable energy (e.g., Frey et al., 2022a) that raises other strategic challenges, such as the extraction of lithium from geothermal brines (e.g., Fries et al., 2022; Sanjuan et al., 2022). As a result, understanding and evaluating the diagenesis, porosity and permeability properties of geothermal reservoirs is of major importance. The evolution of these properties is controlled by burial and the thermal history of the basin (Schmoker and Gautier, 1988; Schmoker and Hester, 1989; Kupecz et al., 1997). In addition, the same control factors are involved in evaluating petroleum systems, which depend on burial, time and temperature (e.g., Philippi, 1965; Welte, 1966; Bajor

* Corresponding author. Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, UMR, 7359, France.
E-mail address: laurie.tchang-tchong@univ-lorraine.fr (L. Tchang-Tchong).

https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2023.106202
Received 22 November 2022; Received in revised form 9 February 2023; Accepted 25 February 2023
Available online 28 February 2023
0264-8172/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Pre- to early-rift thermal conditions of the Upper Rhine Graben using geological and organic geochemical controls

Laurie Tchang-Tchong[1,2], Raymond Michels[1], Laurent Beccaletto[3], Claire Bossennec[4], Catherine Lorgeoux[1], Pierre Faure[2]

[1] Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, UMR 7359, France
[2] Université de Lorraine, CNRS, LIEC, UMR 7360, France
[3] BRGM, F-45060 Orléans, France
[4] Institute of Applied Geosciences, Geothermal Science and Technology, Technische Universität Darmstadt, Schnittspahnstraße 9, 64287 Darmstadt, Germany

Abstract

The Toarcian Posidonia Shale and Hettangian/Sinemurian Formation are the two main Mesozoic source rocks of the Upper Rhine Graben (URG). Their thermal maturities are measured and used to reconstruct the thermal history of the URG. However, the thermal maturity of these source rocks was impacted by: 1) the pre-rift burial history which includes a 120 My hiatus from Upper Jurassic to the Paleocene; 2) the syn- and post-rift burial histories; and 3) the current high geothermal gradients and associated hydrothermal convective cells. In this study, the Saverne Fracture Field is considered the pre-rift analogue of the URG and therefore bears witness to the pre-rift thermal history. It was isolated from the graben upon its opening, i.e. in the Priabonian, and contains the same Mesozoic rocks, which, in contrast to the URG, are currently outcropping. As the source rocks in the Saverne Fracture Field were not buried as in the URG, their thermal maturities should be a consequence of the Upper Jurassic/Cretaceous burial only. Organic geochemistry results indicate that they are of pre-oil window thermal maturity. Calibration of the Saverne Fracture Field thermal model for the pre-rift period of the URG allows us to estimate that during the Upper Jurassic/Cretaceous hiatus additional burial did not exceed about 300 m. The additional sediments cannot be attributed specifically to the Upper Jurassic or Cretaceous. However, simulation results indicate that if Cretaceous sediments were deposited, they had to be preserved until the Paleocene, and their maximum cumulative thickness must have been at most 100 m. In addition, thermal modelling indicates that during the very first onset of the URG, Mesozoic sediments could have been buried again by about 250 m of Cenozoic sediments, with negligible effect of the pre-rift thermal signature. These geochemical and geological constraints are key input for further URG thermal modelling. Indeed, such constraints on the pre-rift thermal history should allow future assessment of the syn-rift burial and recent hydrothermal convective cells impact on the Mesozoic source rocks maturity.

Keywords

Upper Rhine Graben, basin thermal modelling, paleoburial, pre-rift, Cretaceous hiatus, Toarcian Posidonia Shale, homohopanes, steranes

5.1 Introduction

The Upper Rhine Graben (URG) is a Cenozoic intracontinental rift with significant local thermal anomalies. Historically, it was the focus for research on hydrocarbon resources and more recently on deep geothermal energy (e.g., Frey et al., 2022a, 2022b). This is precisely the case for the Pechelbronn sub-basin, located in the western central part of the URG, which was mentioned as early as the end of the 15th century for its hydrocarbon resources (Schwarz, 2021) and hosts a geothermal field studied since the end of the 19th century (Gérard and Kappelmeyer, 1987). Deep geothermal energy is a key renewable energy (e.g., Frey et al., 2022a) that raises other strategic challenges, such as the extraction of lithium from geothermal brines (e.g., Fries et al., 2022; Sanjuan et al., 2022). As a result, understanding and evaluating the diagenesis, porosity and permeability properties of geothermal reservoirs is of major importance. The evolution of these properties is controlled by burial and the thermal history of the basin (Schmoker and Gautier, 1988; Schmoker and Hester, 1989; Kupecz et al., 1997). In addition, the same control factors are involved in evaluating petroleum systems, which depend on burial, time and temperature (e.g., Philippi, 1965; Welte, 1966; Bajor et al., 1969). Consequently, because the URG is one of the main targets of geothermal projects in Central Europe (Frey et al., 2022a), it is essential to reconstruct the evolution of its burial and thermal history. Generally, thermal maturity assessment of organic matter allows calibration of the burial and thermal reconstructions. As the primary source rocks of the URG are of Liassic age (Böcker and Littke, 2016, and references therein), they experienced the burial history of the eastern Paris Basin prior to that of the URG (i.e., prior to the Priabonian). Their maturities can be at least attributed to three superimposed unknowns of burial and thermal conditions: 1) the sedimentation hiatus of more than 120 My from the Upper Jurassic to the Paleocene (Schnaebele, 1948; Ziegler, 1990; Ménillet et al., 2015); 2) the syn- and post-rift burial histories (Schumacher, 2002; Buchmann and Connolly, 2007; and the references therein); and 3) the current high geothermal gradients and associated hydrothermal convective cells (e.g., Kohl et al., 2000; Baillieux et al., 2013). Thus, to reconstruct the full burial and thermal history of the basin, the part related to the Upper Jurassic/Paleocene hiatus must be resolved first.

The Saverne Fracture Field is adjacent to the Pechelbronn sub-basin and is part of the current western margin of the URG (**Figure 5.2.1** ; Genre, 1981; Sissingh, 2006). The Saverne Fracture Field has been isolated from the URG since its opening (Ménillet et al., 1979, 2015; Genre, 1981) and Liassic source rocks are preserved as outcrops today (Chantraine et al., 1996). Their thermal maturities acquired during the Upper Jurassic to Paleocene (represented today by a stratigraphic hiatus) have not been affected by the syn- and post-rift burial histories and the current high geothermal gradients and associated hydrothermal convective cells. The Saverne Fracture Field thus provides the opportunity to evaluate the maximum burial depth reached by the Mesozoic pre-rift sediments during Upper Jurassic/Cretaceous times, prior to the onset of the URG rifting.

In this study, the thermal maturity data measured on outcropping Mesozoic rock samples from the Saverne Fracture Field are used to calibrate thermal basin models to estimate the maximum burial depth reached before the development of the URG *sensu stricto*, i.e. before the Priabonian. By analogy, this provides geological and geochemical conditions of the URG pre-rift thermal history. The work proposes burial models based on: 1) a bibliographical synthesis of the tectono-sedimentary history of the URG, in particular its pre-rift period; 2) the characterization and assessment of the thermal maturity of the organic matter contained in Mesozoic rocks; and 3) the integration of the results into the PetroMod© Software to calibrate the URG pre-rift thermal history, by adjusting the paleoburial.

5.2 Geological background of the URG

5.2.1 General geological features of the URG

The URG belongs to the European Cenozoic Rift System (ECRIS), a 1100 km long rift system initiated in the Eocene and extending from the North Sea to the Western Mediterranean (Dèzes et al., 2004). The NNE/SSW trending URG extends over 300 km from the Rhenish Massif to the north to the Jura Mountains and its current geometry corresponds to a set of asymmetrical and antithetical half-grabens, connected by transfer zones inherited from Paleozoic basement structures (Schumacher, 2002; Derer, 2003; Roussé, 2006; Hinsken et al., 2007; Grimmer et al., 2017). It is limited to the west by the Vosges Mountains, the eastern Paris Basin and the Saverne Fracture Field, and to the east by the corresponding units of the Black Forest, Odenwald and Franconian Platform. The present-day URG is limited by the Western and Eastern Main Border Faults. Its opening and development were controlled by the Pyrenean and Alpine orogen dynamics (Schumacher, 2002; Dèzes et al., 2004), resulting in a polyphase tectonic rift evolution and related syn- to post-rift sedimentation (Laubscher, 1987; Sissingh, 1998, 2006; Schumacher, 2002).

5.2.2 The Saverne Fracture Field

This study focuses on the western central part of the URG, corresponding to the Saverne Fracture Field and the easterly adjacent Pechelbronn sub-basin whithin the Haguenau block as defined by the GeORG project (**Figure 5.2.1**c; Équipe du projet GeORG, 2013). The Saverne Fracture Field is a crescent-shaped 90 km long and up to 20 km wide highly-faulted structure located between the URG and the eastern Paris Basin (**Figure 5.2.1**b and c). The Paris Basin and the Franconian Platform are intracratonic basin systems, where up to 2 to 3 km of sediments accumulated during Triassic and Jurassic (Ziegler and Dèzes, 2005, and references therein). The sedimentary deposits in these basins were eroded to the Lower Triassic (Buntsandstein), while preserved in the Saverne Fracture Field which contains both pre-rift sediments from Lower Triassic to Bajocian formations and Middle Eocene early-rift sediments (**Figure 5.2.1**b and c; Ménillet et al., 1979, 2015; Chantraine et al., 1996).

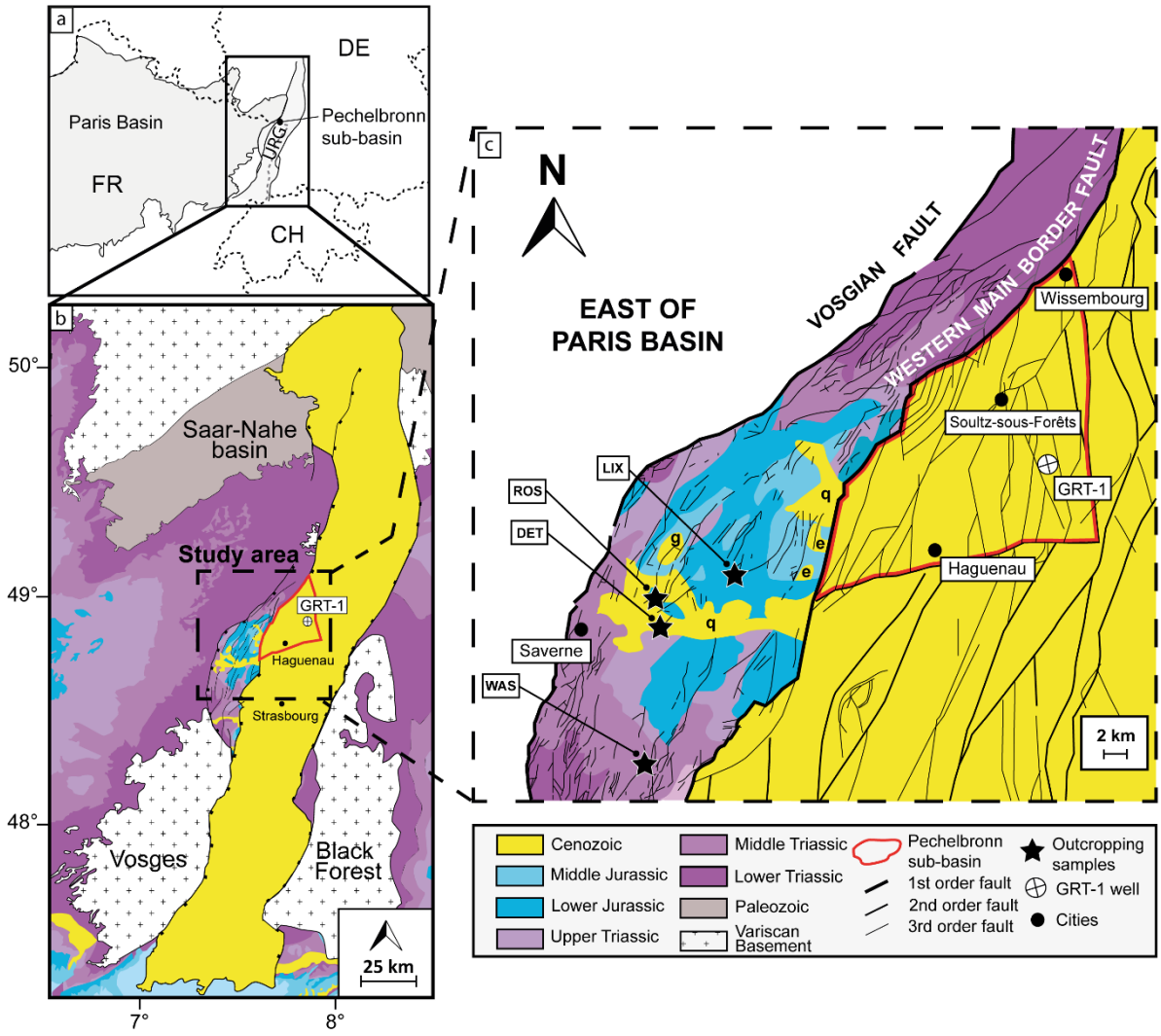


Figure 5.2.1: Location of studied area. *a. Simplified map of the borders between France, Germany, Switzerland with east Paris Basin, the URG and location of the Pechelbronn sub-basin. b. Simplified geological map of the URG surroundings with limits of the study area and Pechelbronn sub-basin. Location of the geothermal GRT-1 well (crossed circle). c. Zoom on the study area represented by a schematic structural map with the outcropping formations of the Saverne Fracture Field. Black stars: sampling locations. q: Plio-Quaternary; g: Oligocene; e: Eocene; LIX: Lixhausen quarry; ROS: Rosenwiller; DET: Dettwiller; WAS: Wasselonne quarry. Based on Équipe du projet GeORG (2013) and the geological map of France 1/1 000 000, BRGM.*

5.2.3 Pre-rift and early-rift tectono-sedimentary history of the URG and the surrounding areas

The oldest rocks in the area are known in the Vosges, the Black Forest and Odenwald massifs and are related to the pre- and syn-Variscan orogeny (Edel and Fluck, 1989; Lardeaux et al., 2014). During the latest Carboniferous-early Permian, the area of the future URG, the Saverne Fracture Field, the eastern Paris Basin and the Franconian Platform experienced disruption and collapse of the Variscan orogen (Schumacher, 2002; Ziegler and Dèzes, 2005). Uppermost Carboniferous to Lower Permian continental clastics were deposited in vast fault-controlled basins, such as the Lorraine-Saar-Nahe and the Kraichgau basins, known either at outcrops or identified beneath the Mesozoic cover of the Paris and Germanic basins (Boigk and Schöneich, 1970; Donsimoni, 1981; Scheck-Wenderoth et al., 2008).

From the Late Permian until at least the mid-Jurassic, this area underwent post-orogenic thermal subsidence (Cloethingh and Ziegler, 2007). This tectonic regime led to the formation of the Paris Basin and Franconian Platform, both belonging to the same epicontinental paleogeographic domain, namely the southern part of the Central Europe Basin System located north of the passive northern margin of the Alpine Tethys (Ziegler, 1990; Geyer et al., 1991; Bourquin et al., 2006; Scheck-Wenderoth et al., 2008). The area experienced a limited geological evolution, only determined by eustatic sea-level changes, low-grade regional subsidence and diffuse crustal stretching (Ziegler and Dèzes, 2005; Scheck-Wenderoth et al., 2008).

The first Mesozoic deposits are represented mainly by the fluvial Buntsandstein sandstones (Bourquin and Guillocheau, 1996; Bourquin et al., 2006, 2009), grading into Middle Triassic claystones, limestones and dolostones (Muschelkalk facies) (**Figure 5.2.2** ; Ziegler, 1990; Ménillet et al., 2015). In the Late Triassic, the sedimentation evolved to evaporitic deposits (Keuper facies) due to marine regression from the Germanic Basin (Bourquin and Guillocheau, 1996; Bourquin et al., 2002). The Tethysian transgression at the Early Jurassic led to the deposition of carbonates and shales during Hettangian-Sinemurian, followed by thick shales from Pliensbachian to Aalenian (**Figure 5.2.2** ; Schnaebele, 1948; Schirardin, 1960; Mégnien, 1980). These Liassic deposits contain the main source rocks of the URG, also extending over the entire Central Europe Basin System (Littke et al., 2008). These formations were followed by Dogger carbonates until the Callovian-Oxfordian transgression, which was marked by marl deposits (Wetzel et al., 2003; Blaise et al., 2011; Landrein et al., 2013). The end of Jurassic is characterized by carbonate platform deposits of Upper Oxfordian, Kimmeridgian and Tithonian (Curnelle et Dubois, 1986; Landrein et al., 2013).

The eastern Paris Basin, the Saverne Fracture Field, the URG and the Franconian Platform do not show evidence of Cretaceous sedimentation (**Figure 5.2.1**). The absence of Cretaceous deposits may result from a combination of a low eustatic sea level during the Early Cretaceous (Scheck-Wenderoth et al., 2008) and the uplift of the "Rhenish Shield" (Cloos, 1939; Illies, 1975; Duringer, 1988; Geyer et al., 1991; Ziegler, 1994; Walter, 1995; Schumacher, 2002; Le Roux and Harmand, 2003; Timar-Geng et al., 2006; Bourgeois et al., 2007; Scheck-Wenderoth et al., 2008). The large uplifted domain involves notably the future URG (Schumacher, 2002) and the Saverne Fracture Field areas, which were then affected by the intraplate so-called "Laramide" compression during the late Cretaceous/Paleocene (Ziegler, 1987). This slight compressional phase led to moderate folding and southward tilting of the Mesozoic series in the whole area, triggering their erosion before syn-rift sedimentation (Sittler, 1967; Ziegler, 1990; Lutz and Cleintuar, 1999; Bourgeois et al., 2007; Grimmer et al., 2017). Indeed, in contrast to the central and western Paris Basin, most of the Malm and all of the Cretaceous deposits are not found in the URG beneath the syn-rift deposits (the youngest pre-rift sediments are Oxfordian-Kimmeridgian) (Wannesson, 1998).

The early-rift phase started in Middle Eocene (Lutetian) and is evidenced by volcanic activity (Schumacher, 2002; Lutz et al., 2013), e.g. the Basalte de Gundershoffen Formation in the study area (Ménillet et al., 2015; and references therein). The first Cenozoic sediments correspond to siderolitic formations and residual clays resulting from weathering of the Mesozoic carbonates (Sittler, 1965; Duringer, 1988; Schumacher, 2002; Duringer et al., 2019). These weathering products are locally associated with lignite-rich Lutetian lacustrine sediments, e.g. the Bouxwiller Formation in the Saverne Fracture Field and the URG (**Figure 5.2.1** and **Figure 5.2.2** ; Sittler, 1965; Ménillet et al., 2015; and references therein). This slight resumption of subsidence marks the early rifting phase and is characterized by the deposition of marly clays and calcareous formations of Bartonian age (Châteauneuf and Ménillet, 2014; Duringer et al., 2019). These sediments are sparsely recorded in the Saverne Fracture Field (Châteauneuf and Ménillet, 2014) and certainly correspond to the last sediments deposited before its isolation from the URG (Ménillet et al., 1979, 2015; Genre, 1981). The onset of the rifting was initiated following this period, probably at Priabonian (Duringer, 1988; Berger et al., 2005; Derer et al., 2005; Ménillet et al., 2015). During the early Oligocene, the URG was episodically flooded by marine ingressions, as reflected by the deposition of fossil-rich marine marls, referred as the Middle Pechelbronn layers in its central part (Martini and Reichenbacher, 2007). The Pechelbronn Gp. of Rupelian age (Early Oligocene) is made of siliciclastic and evaporitic rocks representing the syn-rift stage. The transition to the post-rift stage is then marked by the deposition of the Marnes à Foraminifères Formation at the base of the Série Grise (**Figure 5.2.2**), whose uniform facies and thickness throughout the URG testify to a general flooding from middle to late Rupelian (Oligocene) (Schumacher, 2002).

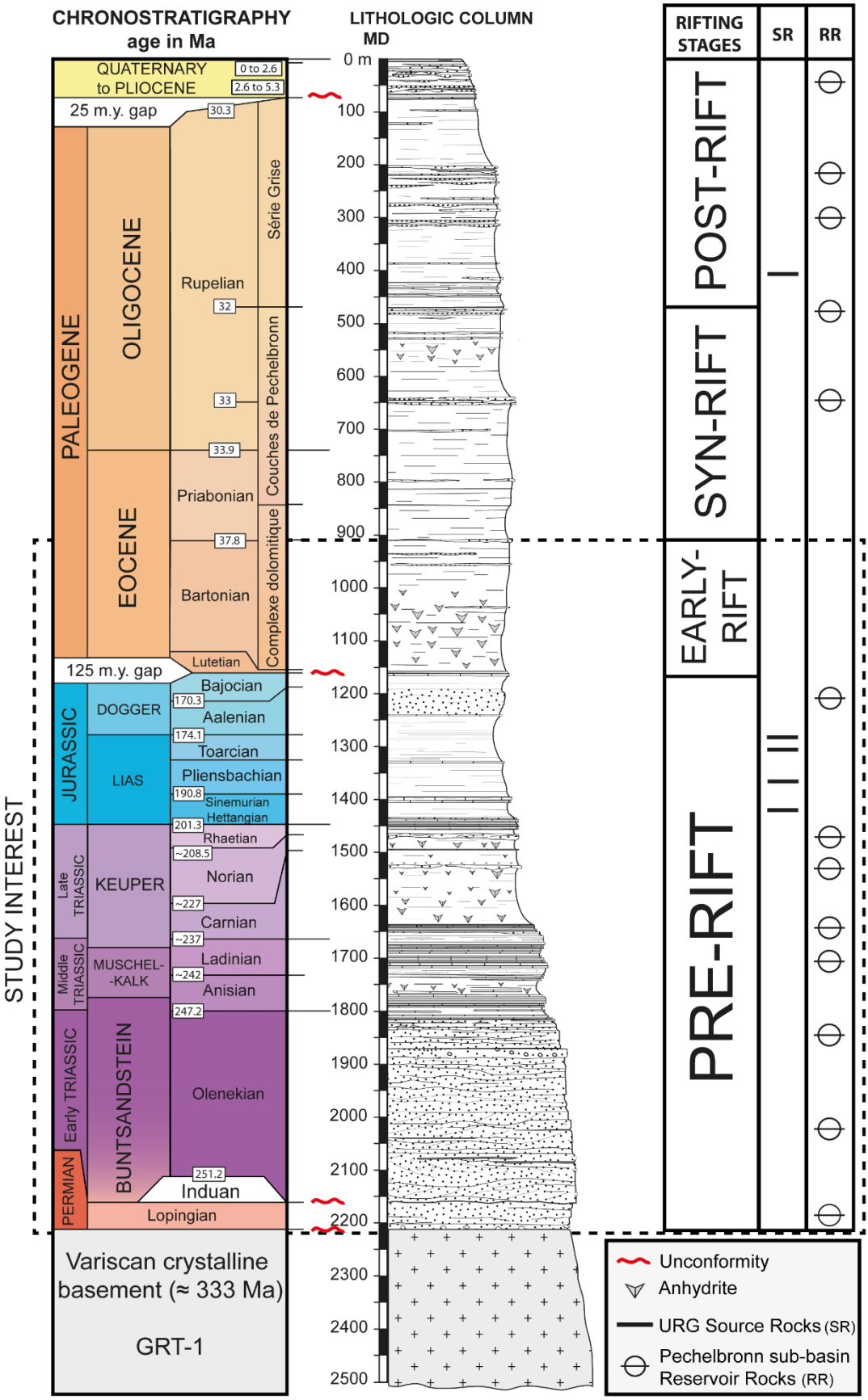


Figure 5.2.2: Chrono-lithostratigraphic log of GRT-1 well modified after Duringer et al. (2019) with the period of interest framed in black dotted lines. *The main source rocks of the central URG (SR) are identified according to Wannesson (1998), Böcker et al. (2017), and references therein. Main reservoirs (RR) of the Pechelbronn sub-basin are represented according to Schnaebele (1948), Wannesson (1998) and Bossennec (2019).*

5.3 Sampling and analytical procedures

Nineteen fresh outcrop rock samples collected along the Paris-Strasbourg high-speed train worksites (Toarcian, Pliensbachian, Hettangian/Sinemurian, Late and Middle Triassic – respectively Keuper and Muschelkalk facies - ages) and two quarries (Pliensbachian, Hettangian/Sinemurian and Middle Triassic - Muschelkalk facies - ages) in the Saverne Fracture Field (**Figure 5.2.1**c) were selected. The facies and stratigraphic level of the samples are presented in **Table 5.3.1**.

The rock samples were crushed, sieved (<180 µm mesh) and analyzed by Rock-Eval pyrolysis at the Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) laboratory (France) (**Table 5.3.1** ; analytical procedure described in Le Meur et al., 2021). Powered rock samples (20-30 g) were also extracted with dichloromethane (DCM) using an Accelerated Solvent Extractor (ASE 350, Dionex) at 100 bar and 130°C (Li et al., 2002; Hautevelle et al., 2006; Biache et al., 2015). The organic extracts were dried, weighed and taken up in hexane for the SARA fractionation method (analytical procedure described in Abuhelou et al., 2017). Using the automated ASPEC GX-274 (Gilson), fractionation was carried out using Strata CN cartridges (500 mg, 3 mL, Phenomenex) to which 1 g of activated silica was added. The aliphatic fractions were analyzed for biomarkers using an Agilent Technologies 8890 GC equipped with a silica DB5-MS column (60 m × 0.25 mm id × 0.25 µm film thickness) coupled to an Agilent Technologies Triple Quadrupole 7000/7010 MS operating in alternated full scan/single-ion monitoring (SIM) mode. The oven temperature was programmed as follows: 70 °C (held 2 min) to 130 °C at 15 °C/min, then 130 to 315 °C at 4 °C/min, and then 325 °C (held 25 min). The carrier gas was helium at 1.4 mL/min constant flow. The injection was set in splitless mode at 300 °C. Biomarkers were identified using GC-MS/MS and according to the literature.

Sample	Locality	Stratigraphic formation	Facies	Stage/ Age	Rock-Eval pyrolysis data						Biomarkers ratios				
					TOC (%)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/ g rock)	S2 (mg HC/ g rock)	HI (mg HC/ g TOC)	OI (mg HC/ g TOC)	RC_{30} (%)	RC_{31} (%)	RC_{32} (%)	RC_{29} (%)	R^*C_{29} (%)
2T4	ROS.	Couches à *Dactylioceras c.*	Laminated marl, clay-rich facies	Toarcian	3.39	432	0.02	15.96	471	13	31	22	18	14	29
2T3	id.	Schistes Cartons	id.	id.	3.21	432	0.02	16.31	508	15	30	22	17	8	24
2T2	id.	id.	Laminated marl, carbonate facies	id.	0.96	423	0.02	5.03	524	43	20	29	25	15	26
2T1	id.	id.	Laminated marl, organic-rich facies	id.	8.03	424	0.19	58.85	733	15	22	27	26	10	23
2P7	id.	Calcaire de Kirrwiller	Marls	Pliensbachian	0.66	439	0.01	0.66	100	11	46	24	14	14	27
2P5	id.	Marnes à *Septaria*	id.	id.	0.75	437	0.01	0.66	88	15	45	25	15	16	24
2P4	id.	id.	id.	id.	0.89	438	0.01	0.84	94	28	46	25	15	17	24
2P3	id.	id.	id.	id.	0.95	439	0.06	1.19	125	8	43	28	18	18	19
2P2	id.	id.	id.	id.	1.03	441	0.01	1.18	115	10	45	25	15	14	23
2P1	id.	id.	id.	id.	0.93	440	0.01	0.97	104	11	44	26	16	12	20
2P18	LIX.	Marnes à Ovoïdes	id.	id.	0.71	436	0.01	0.71	100	14	41	37	21	24	21
2P13	id.	id.	id.	id.	0.73	436	0.01	0.7	96	5	41	37	22	21	20
2P8	id.	id.	id.	id.	0.74	437	0.02	0.82	111	14	40	36	22	20	22
2H	DET.	Calcaires et marnes à Gryphées	id.	Hett./Sine.	2.9	422	0.21	14.65	505	22	23	44	35	22	28
2H2L	LIX.	id.	id.	Hett./Sine.	2.06	424	0.05	11.54	561	51	20	48	46	24	26
2R1	DET.	Argiles de Levallois	Oxidized siltstone	Rhetian	0.15	405	0.02	0.1	67	127	40	57	49	26	17
2R2	id.	Grès Rhétiens	Clayey siltstone	id.	0.81	431	0.01	0.53	65	4	41	59	56	28	31
2K	id.	Marnes Irisées Supérieures	Marls	Late Triassic	-	-	-	-	-	-	14	57	61	24	45
2M	WAS.	Couches à Cératites	Limestone	Middle Triassic	0.17	440	0.01	0.42	245	116	20	60	58	45	43

Table 5.3.1: Rock-Eval pyrolysis and molecular geochemistry results measured on outcrop samples from the Saverne Fracture Field. *Locality abbreviations: ROS: Rosenwiller; LIX: Lixhausen quarry; DET: Dettwiller; WAS: Wasselonne quarry. Rock-Eval pyrolysis parameters and biomarkers ratios abbreviations: HI: Hydrogen Index; OI: Oxygen Index; Biomarkers maturity parameters (Peters et al, 2005a, 2005b): RC_{30} (%): βα/(βα+αβ) C_{30} hopane; RC_{31} (%): 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane; RC_{32} (%): 22S/(22S+22R) C_{32} homohopane; RC_{29} (%): 20S/(20S+20R) C_{29} 5α(H),14α(H),17α(H) steranes; R^*C_{29} (%): ββ/(ββ+αα) C_{29} steranes.*

5.4 Modelling procedures

5.4.1 Synthetic lithostratigraphy column based on the GRT-1 geothermal well

The 1D thermal modelling was performed using the PetroMod© software, version 2022.1. Numerical and maturity modelling concepts were previously published by Waples et al. (1992a, 1992b), Poelchau et al. (1997) and Yalcin et al. (1997). The primary inputs are listed in **Table 5.4.1** and **Table 5.4.2**. The stratigraphic formations were based on the description of the geothermal well GRT-1 from (**Figure 5.2.2** ; Duringer et al., 2019). Stratigraphic ages were derived from the same publication and based on the international chrono-stratigraphic chart revised in 2019 (Cohen et al., 2013). The lithological mixes were derived from the explanatory note of the Haguenau geological map (Ménillet et al., 2015). The stratigraphic formations thicknesses are based on the measured depth (Duringer et al., 2019) as corrected for the slight well deviation (Baujard et al., 2017), providing the true vertical depth (Genter, personal communication). As visible in the GRT-1 well, the Bajocian was partially eroded to approximately 30 m of preserved rock. As deduced from Landrein et al. (2013), the thickness eroded was evaluated to 50 m and added into the burial model (bringing the total initial thickness to 80 m). Moreover, as the Bathonian and the Callovian units were deposited across the whole Jurassic carbonate platform, these formations were added to the synthetic stratigraphic column (**Table 5.4.1**), i.e. 50 m and 60 m, respectively (Böcker, 2015).

For all model strategies, organic thermal maturity markers were used to calibrate the thermal history (Burrus, 1986; Makhous and Galushkin, 2004; Hantschel and Kauerauf, 2009), considering fixed time-temperature couples. This assumption was made possible as time is determined from the lithostratigraphic description (Cohen et al., 2013; Duringer et al., 2019) and temperature from the boundary conditions (see subsection **5.4.2**). Input data were adjusted to fit the simulated and measured maturity markers values by adding or removing sediment thickness of Upper Jurassic and presumed Cretaceous age. After estimating the maximum thickness of sediments, modelling was conducted considering the onset of the URG at the late Eocene. Lutetian and Bartonian layers were added to the model after consideration of the associated Eocene thermal peak (**Table 5.4.2**).

5.4.2 Boundary conditions

To calculate the temperature gradient and resulting paleo-heat flow within a basin, model boundary conditions (heat convection, heat conduction and radiogenic heat production) have to be defined (Bruns et al., 2016). The software systematically calculated the radiogenic heat production in the sedimentary column according to the lithological mix. The sediment-water interface temperature (SWIT, in °C) and the paleo-water depth (PWD, in m) were used to estimate the temperature at the top of the sedimentary column through time. Finally, the evolution of the basal heat flow over time is based on Bossennec et al. (2021; see below).

In this study, the PWD data from the Permian to the Upper Jurassic (145 Ma) were derived from Blaise (2012). Its evolution varies between 0 m and 100 m accordingly to paleo-environments, e.g., 100 m corresponding to the Liassic clay-rich facies. PWD values were considered as 0 m, from the end of the Jurassic to the Paleocene, followed by the deposition of exclusively continental paleo-environments during Middle Eocene (Ménillet et al., 2015; Duringer et al., 2019). The SWIT was determined according to Bruss (2000), who compiled temperature data based on palynological and palynofacies studies of the URG from Stahmer (1980), Schuler (1990) and Sittler and Ollivier-Pierre (1994). Finally heat flow from Bossennec et al. (2021) were used. These authors estimated its value by calibrating the temperature derived from $\delta^{18}O$ measured in quartz overgrowths of URG Buntsandstein samples with burial temperature profiles modelled under OpenFlow© and based on Böcker (2015). For the pre-rift period, the following scenario was used: Heat flow of 65 mW/m² at the beginning of the

Permian, progressively increasing to 80 mW/m² at 180 Ma, decreasing to 73-72 mW/m² at the end of the Jurassic, and an almost constant value (≈ 70 mW/m²) until 90 Ma. With the URG opening, the heat flow increased to 100 mW/m² during the Paleocene from 60 to 50 Ma, and remained constant until the Priabonian.

5.4.3 Biomarker kinetic parameters

Organic matter (OM) deposited in sedimentary basins is transformed during geological history in response to burial, temperature and time (Philippi, 1965; Welte, 1966; Bajor et al., 1969). Constituents of the transformed OM, e.g. the biomarkers, record information about the thermal history of sedimentary basins. Biomarker reactions depend on time and temperature and are therefore characterized by their kinetic parameters (Seifert and Moldowan, 1980; Mackenzie and McKenzie, 1983; Gallagher and Evans, 1991; Marzi, 1992; Landais and Elie, 1999).

In this study, the kinetic parameters for the isomerization of hopanes at C_{22} (activation energy: 0.016 s^{-1}; pre-exponential factor: 91 kJ mol^{-1}) and steranes at C_{20} (activation energy: $6*10^{-3}$ s^{-1}; pre-exponential factor: 91 kJ mol^{-1}) from Mackenzie and McKenzie (1983) were used for calibration. Modelling was performed using the C_{31}-homohopanes and C_{29}-steranes S/(S+R) isomerization ratios.

5.4.4 Thermal simulations strategies

As conducted using PetroMod© software, burial and thermal modelling consisted of comparing the evolution of the C_{31}-homohopanes and C_{29}-steranes S/(S+R) isomerization ratios determined on the sample set (**Figure 5.5.4**) with simulated values as a function of depth. For the basin modelling of pre-rift and early-rift periods, a synthetic reference stratigraphic column was constructed (**Table 5.4.1**) between the top of the basement at 259.8 Ma to the Marnes et Calcaires d'Ettendorf Formation at 170 Ma (layer 47 Bajocian, in **Table 5.4.1**). A short Induan age hiatus follows the Permian deposits, then from the Grès Vosgien Gp. (250 Ma) to the Toarcian, the domain was gradually buried by thermal subsidence. After the Cimmerian tectonic phase (Toarcian-Aalenian limit) (Robin, 1995; Guillocheau et al., 2000), the Marnes et Calcaires d'Ettendorf Formation was deposited, indicating the development of carbonate platforms.

The first strategy (strategy No.1, **Table 5.5.1**) aimed to evaluate the maximum thickness of sediment deposited during the hiatus. Böcker (2015) speculated 400 m of Malm in his thermal model. Based on the literal interpretation of the literature, five simulations considered the deposition of 0 m, 100 m, 200 m, 300 m or 400 m of Malm followed by a hiatus period from 140 to 70 Ma. The simulation ended with the partial erosion of Bajocian and the complete erosion of Bathonian, Callovian and Malm during the Paleocene (from 60 to 50 Ma) (**Figure 5.5.4**a and b).

The second strategy (strategy No.2, **Table 5.5.1**) aimed to assign the estimated sediment thickness to a stratigraphic age, i.e. to the Jurassic or Cretaceous. In this perspective, a first simulation considered gradual sediment deposition from 160 to 70 Ma with 200 m of Malm and 100 m of continental to coastal facies sediments of Cretaceous age, followed by the partial erosion of Bajocian and the complete erosion (from 60 to 50 Ma) of Cretaceous, Malm, Callovian and Bathonian (red curve on **Figure 5.5.4**c and d). The second simulation considered the deposition of 300 m of Malm (from 160 to 145 Ma) followed by a hiatus period from 140 to 70 Ma, which ended with the partial erosion of Bajocian and the complete erosion of Malm, Callovian and Bathonian from 60 to 50 Ma (black curve on **Figure 5.5.4**c and d). The third simulation considered the deposition of 200 m of Malm followed by alternations of deposition and erosion episodes during Cretaceous. Maximum cumulative thickness

considered was 100 m (as to have an expected impact on biomarkers thermal maturity) before start of erosion at 60 Ma (green curve on **Figure 5.5.4**c and d).

The third strategy (strategy No.3, **Table 5.5.1**) considered the early-rift period (**Table 5.4.2**) as a sensitivity test on the simplest simulated pre-rift model (black curve on **Figure 5.5.4**c and d). This strategy considered the presence of Eocene deposits in the Saverne Fracture Field (**Figure 5.5.4**c) and its isolation from the URG at the beginning of Priabonian (**Figure 5.5.5**). This was tested with regard to the thickness of 253 m of Lutetian and Bartonian deposits from the GRT-1 well (**Figure 5.2.2** ; Duringer et al., 2019).

	PRE-RIFT MODEL						
	Stratigraphic formation	Modelled layer name	Age (Ma)	Thickness (m)	Eroded thickness (m)	Event type	Lithological Mix (%)
	-	63 Selandian	60	0	-(?) m	E	-
	-	62 Maastrichtian	to 70	0	(?)	H	-
	-	55 Berriasian	from 140				-
	-	54 Tithonian	145.1	0	(?)	D	-
	-	53 Tithonian	150	0	(?)	D	-
	-	52 Kimmeridgian	155	0	(?)	D	-
	-	51 Oxfordian	160	0	(?)	D	(?)
	Not differentiated	50 Callovian	165	0	60	D	Ml(50),Sh(20),Si(10),Sh(10),Ss(10)
	Not differentiated	49 Bathonian	167	0	50	D	Ml(35),Sh(25),Si(15),Li(10),Ss(10),Sh(5)
	Grande Oolithe	48 Bajocian	169	0	50	D	shLi(72),Sh(26),PY(2)
SYNTHETIC REFERENCE STRATIGRAPHIC COLUMN	Marnes et Calcaires d'Ettendorf	47 Bajocian	170	32	-	D	Li(90),Ml(10)
	Argiles Sableuses	46 Aalenian	171	4	-	D	Sh(85),Ss(15)
	Formation de Schalkendorf	45 Aalenian	172	39	-	D	Si(50),Ss(22),Sh(8),Li(8),Ml(8),PY(6)
	Formation de Gundershoffen	44 Aalenian	174	39	-	D	Sh(45),Si(15),Li(15),Ss(12),PY(5),GY,KAO,IL&CH(3 ea.)
	Formation de Printzheim	43 Toarcian	175	32	-	D	Ml(60),Si(25),bSh(10),PY(3),GY(2)
	Marnes de Schillersdorf	42 Toarcian	177.5	6	-	D	Ml(70),Li(15),AP(15)
	Couches à *Dactylioceras c.*	41 Toarcian	180	3	-	D	bSh(75),Li(25)
	Schistes carton	40 Toarcian	182	9	-	D	bSh(80),Ml(10),Li(10)
	Calcaire de Kirrwiller	39 Pliensbachian	183.5	1	-	D	Li(85),Ml(15)
	Marnes à *Septaria*	38 Pliensbachian	184.5	7	-	D	Ml(90),Li(35),PY(5)
	Marnes à Ovoïdes	37 Pliensbachian	185.5	52	-	D	id.
	Marnes feuilletées	36 Pliensbachian	186.5	5	-	D	id.
	Calcaire de Zinswiller	35 Pliensbachian	188.5	5	-	D	siLi(80),Ml(20)
	Formation de Bossendorf	34 Pliensbachian	189.5	4	-	D	Ml(100)
	Calcaire de Gundershoffen	33 Sinemurian	191.5	1	-	D	Li(88),Ml(12)
	Formation d'Obermodern	32 Sinemurian	195.5	29	-	D	siLi(80),Ss(5),Si(5),IL(4),PY&Ml(3 ea.)
	Calcaires et Marnes à Gryphées	31 Hettangian	199.5	21	-	D	Ml(40),Li(28),Sh(15),Si(15),KE(2)
	Argiles de Levallois	30 Rhaetian	202	9	-	D	Sh(72),Li(18),Si(5),IL&KAO(2.50 ea.)
	Grès Rhétiens	29 Rhaetian	205	9	-	D	Ss(40),Si(40),Sh(14),Co(5),PY(1)
	Argiles Bariolées dolomitiques	28 Norian	209	27	-	D	siLi(50),Ml(35),Do(15)
	Argiles de Chanville	27 Carnian	227.3	16	-	D	Sh(68),AN(20),Ss(10),Li(2)
	Dolomie de Beaumont	26 Carnian	229	5	-	D	Do(100)
	Argiles Bariolées Intermédiaires	25 Carnian	232	5	-	D	Ml(60),Li(15),Ss(9),Do(5),GY(3)
	Grès à Roseaux	24 Carnian	235	7	-	D	id.
	Marnes Irisées inférieures	23 Carnian	237	97	-	D	Id.
	Dolomie Limite	22 Ladinian	242	1	-	D	Do(100)
	Argiles de la Lettenkohle	21 Anisian	242.5	21	-	D	Sh(35),Si(25),Ss(20),Do(15),doSs(5)
	Dolomie inférieure	20 Anisian	243	11	-	D	Do(50),Sh(25),Si(15),DO(8),GL(2)
	Calcaire à Térébratules	19 Anisian	243.5	2	-	D	Li(80),shLi(20)
	Couches à Cératites	18 Anisian	244	38	-	D	shLi(60),Sh(20),Ml(20)
	Calcaire à Entroques	17 Anisian	244.5	9	-	D	Li(92),Ml(8)
	Dolomie à Lingules	16 Anisian	245	10	-	D	Do(45),Ml(25),Ch(20),CA&CHE(5 ea.)
	Marnes Bariolées	15 Anisian	245.5	37	-	D	AN(50),Ml(30),Do(20)
	Orb.-Schaumkalk-Wellenkalk	14 Anisian	246	14	-	D	shLi(32),Do(23),Sh(22.5),siSh(22.5)
	Wellenmergel-C. Térébratules	13 Anisian	246.5	16	-	D	Ss(26),Do(26),Si(26),DO(7),CA(5)
	Couches à *Myacites*	12 Anisian	247	11	-	D	Si(45),siSh(35),doSs(15), Ml(5)
	Grès Coquillier	11 Olenekian	247.3	8	-	D	doSs(75),Si(15),siSh(10)
	Grès à Voltzia (G. argileux)	10 Olenekian	247.4	9	-	D	Ss(35),shSs(35),Sh(30)
	Grès à Voltzia (G. à Meules)	9 Olenekian	247.5	9	-	D	id.
	Couches Intermédiaires	8 Olenekian	248	41	-	D	doSs(55),siSh(30),Si(10),Do(5)
	Poudingue de Sainte-Odile	7 Olenekian	248.5	20	-	D	Co(100)
	Couches de Karlstal	6 Olenekian	249	100	-	D	Ss(80),Co(20)
	Couches de Rehberg	5 Olenekian	249.5	79	-	D	Ss(60),Co(40)
	Couches de Trifels	4 Olenekian	250	91	-	D	Ss(50),Co(50)
	Gap of Induan	3 Induan	252	-	-	H	-
	Grès d'Annweiler	2 Changhsingian	253	41	-	D	shSs(80),ssSh(20)
	Grès Anté-Annweiler	1 Changhsingian	254	10	-	D	Ss(60),Co(30),Sh(10)
	Top basement	0 Wuchiapingian	259.8				

***Table 5.4.1: Input data for the pre-rift burial model of the URG**. Stratigraphic formations and thicknesses from Duringer et al. (2019); Ages in Ma based on the international chrono-stratigraphic chart (Cohen et al., 2013; 2019 revised); Lithological mixes based on the explanatory note of the Haguenau geological map (Ménillet et al., 2015). Abbreviations: E: Erosion; H: Hiatus; D: Deposition; C: Conglomerate; Ss: Sandstone; shSs: Shaly sandstone; doSs: Dolomitic sandstone; Si: Silstone; Sh: Shale; bSh: Black shale; ssSh: Sandy shale; siSh: Silty shale; Li: Limestone; siLi: Silty limestone; shLi: Shaly limestone; Ml: Marls; Do: Dolomite; MI: Mica; PY: Pyrite; GY: Gypsum; KAO: Kaolinite; IL: Illite; CH: Chlorite; AP: Apatite; KE: Kerogen; GL: Glauconite; CA: Calcite; CHE: Chert; DO: dolomite; AN: Anhydrite.*

	EARLY-RIFT MODEL						
	Stratigraphic formation	Modelled layer name	Age (Ma)	Thickness (m)	Eroded thickness (m)	Event type	Lithological Mix (%)
	Marnes Vertes à Limnées	66 Bartonian	39	92	0	D	Ml(70),Ss(12),Co(8),Do(8),AN(2)
	Marnes Calcaires Grises à Anhydrite	65 Bartonian	40	159	0	D	Ml(75),AN(25)
	Zone de transition	64 Lutetian	45	2	0	D	Ml(40),Sh(40),Li(15),PY(5)
	-	63 Selandian	60	-	-460	E	-
DISCUSSED STRATIGRAPHIC CONTRIBUTION	-	62 Maastrichtian	70	-	0	H	-
	-	61 Campanian	80	-	0	H	-
	-	60 Turonian	90	-	0	H	-
	-	59 Cenomanian	100	-	0	H	-
	-	58 Albian	110	-	0	H	-
	-	57 Aptian	120	-	0	H	-
	-	56 Hauterivian	130	-	0	H	-
	-	55 Berriasian	140	-	0	H	-
	-	54 Tithonian	145.1	0	75	D	Li(50),Ml(30),Sh(10),Si(10)
	-	53 Tithonian	150	0	75	D	Li(50),Ml(30),Sh(10),Si(10)
	-	52 Kimmeridgian	155	0	75	D	Li(50),Ml(30),Sh(10),Si(10)
	-	51 Oxfordian	160	0	75	D	Li(50),Ml(30),Sh(10),Si(10)
	Not differentiated	50 Callovian	165	0	60	D	Ml(50),Sh(20),Si(10),Sh(10),Ss(10)
	Not differentiated	49 Bathonian	167	0	50	D	Ml(35),Sh(25),Si(15),Li(10),Ss(10),Sh(5)
	Grande Oolithe	48 Bajocian	169	0	50	D	shLi(72),Sh(26),PY(2)
	INTEGRATION OF THE SYNTHETIC REFERENCE STRATIGRAPHIC COLUMN						

Table 5.4.2: Input data for the early-rift burial model of the URG. *Stratigraphic formations and thicknesses after Duringer et al. (2019); Ages in Ma are based on the international chrono-stratigraphic chart (Cohen et al., 2013; 2019 revised); Lithological mixes based on the explanatory note of the Haguenau geological map (Ménillet et al., 2015). Abbreviations: E: Erosion; H: Hiatus; D: Deposition; Co: Conglomerate; Ss: Sandstone; Si: Silstone; Sh: Shale; Li: Limestone; shLi: Shaly limestone; Ml: Marls; Do: Dolomite; PY: Pyrite; AN: Anhydrite*.

5.5 Results

5.5.1 Geochemical characteristics of source rock samples

The characteristics of the source rocks in this sample set can be summarized as follows: the Hettangian/Sinemurian Formation (Calcaire et marnes à Gryphées - Lias α; TOC range 2.06-2.9 %; HI range 505-561 mgHCs/gTOC) and the Toarcian Posidonia Shale (Schistes carton - Lias ε; TOC range 0.96-8.03 %; HI range 471-733 mgHCs/gTOC) (**Figure 5.5.1** ; Ronov, 1958; Tissot et al., 1974; Katz, 1995). Organic matter in these samples is well-preserved type II (marine) kerogen. For the other samples of Jurassic and Triassic ages, the TOC values are <1 % with HI values that do not exceed 125 mgHCs/TOC. An exception is the Muschelkalk limestone for which the HI= 245 mgHCs/gTOC.

Organic matter preservation was also examined using the molecular geochemistry of aliphatic and aromatic fractions determined by GC-MS, especially regarding rocks with low TOC contents. All samples showed well-preserved hydrocarbon distributions (**Figure 5.5.2** and **Figure 5.5.3** ; data not shown except for Toarcian and Hettangian/Sinemurian samples).

5.5.2 Thermal maturity of rock samples

Hydrogen Index values as a function of T_{max} (°C) are shown in **Figure 5.5.1**c. Most samples have T_{max} values below 435 °C and are immature (Peters, 1986). For the Pliensbachian samples, the values cluster around 440 °C and TOC values are lower than <1 %.

Biomarker maturity ratios using hopanes (**Figure 5.5.2** and **Table 5.3.1**) and steranes (**Figure 5.5.3** and **Table 5.3.1**) were calculated on *m/z* 191 and *m/z* 217 chromatograms. Specific ratios included: βα/(αβ+ βα) C_{30} hopanes ratio (C_{21} isomerization); S/(S+R) ratios for C_{31} and C_{32} homohopanes (C_{22} isomerization); ββ/(ββ+αα) C_{29} steranes ratio; and S/(S+R) C_{29} 5α(H),14α(H),17α(H) steranes ratio (C_{20} isomerization).

The βα/(αβ+βα) C_{30} hopanes ratios for these samples are distributed over a wide range within the same formation (**Table 5.3.1**). These results and those from the ββ/(ββ+αα) C_{29} steranes ratio do not show any correlation with depth. In contrast, 22S/(22S+22R) C_{31} and C_{32} homohopane ratios (**Table 5.3.1**) increase respectively from 22 to 60 % and 18 to 61 % following the stratigraphic age of the deposits (and hence paleo-depth) from Liassic to Muschelkalk (**Table 5.3.1** ; **Figure 5.5.4**). However, the C_{32} homohopane ratio results display a discrepancy between Argiles de Levallois Formation (Rhaetian) and Muschelkalk. The 20S/(20S+20R) C_{29} ααα steranes ratio increases from 14 to 45 %, from Liassic to Muschelkalk (**Table 5.3.1** ; **Figure 5.5.4**), following the stratigraphic age of the deposits.

Thermal maturity of the Lutetian sediments in the Saverne Fracture Field (for which no outcrops are currently available) could be estimated from Arpino (1973). The *m/z* 191 chromatogram of lignite from the Complexe Inférieur argileux de Bouxwiller Formation when compared with the Messel shale (e.g., Kimble et al., 1974; Sugden and Abbott, 2002; Adam and Schaeffer, personal communication) has a very low abundance of the C_{31} homohopane S-configuration compared to the R-configuration. The estimated 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane ratio (based on Arpino, 1973; Adam and Schaeffer, personal communication) is equal to 1.2 %.

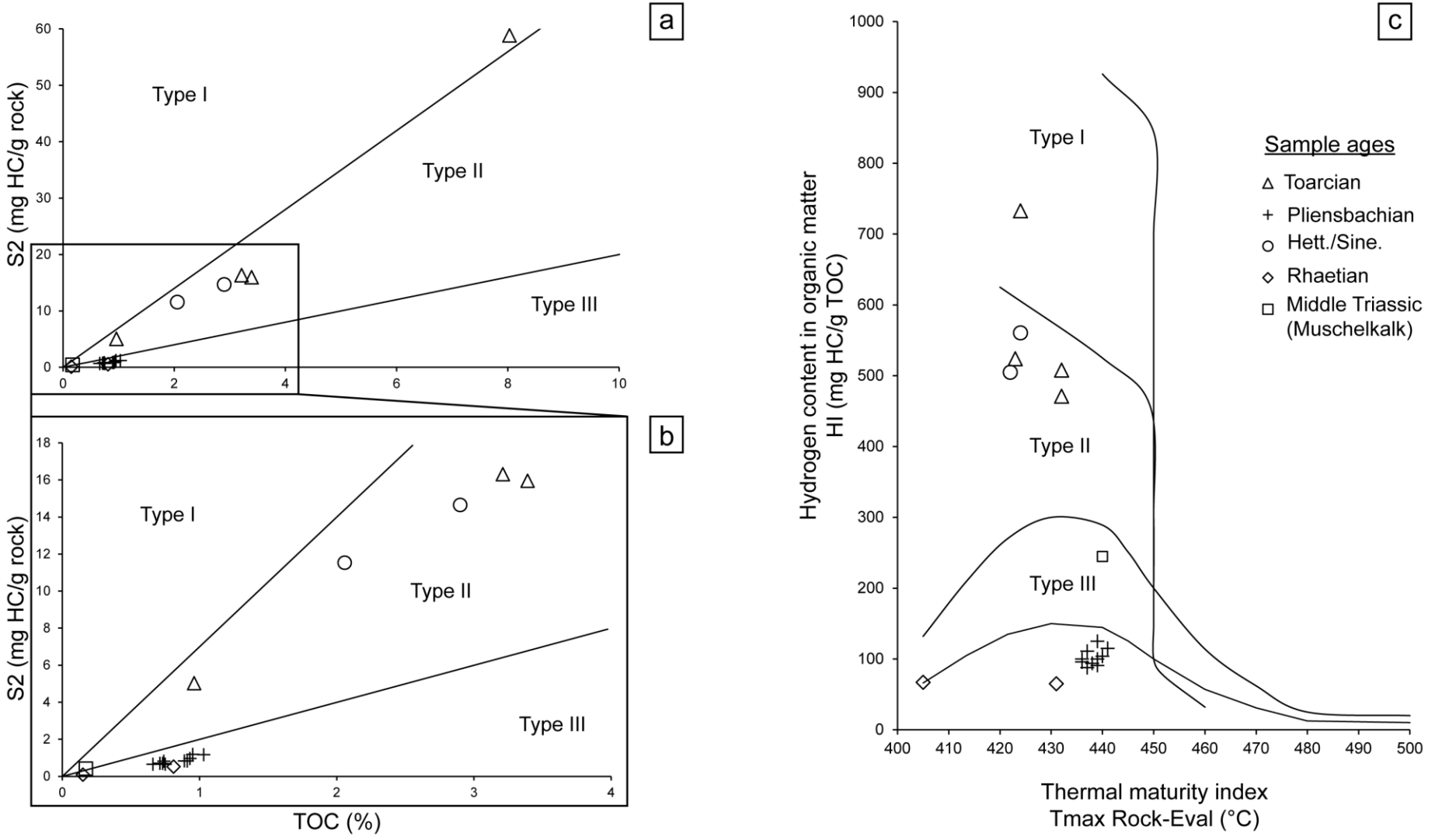


Figure 5.5.1: Rock-Eval data of outcrop samples collected in the Saverne Fracture Field. *a. Plot of S2 Rock-Eval (mg HC/g rock) versus TOC (%) indicating kerogen types (Late Triassic sample not indicated). b. Zoom of plot 3a for TOC<4%. c. Plot of Hydrogen Index (mg HC/g TOC) versus T_{max} Rock-Eval (°C) indicating kerogen types and thermal maturity. Same legend for all illustrations.*

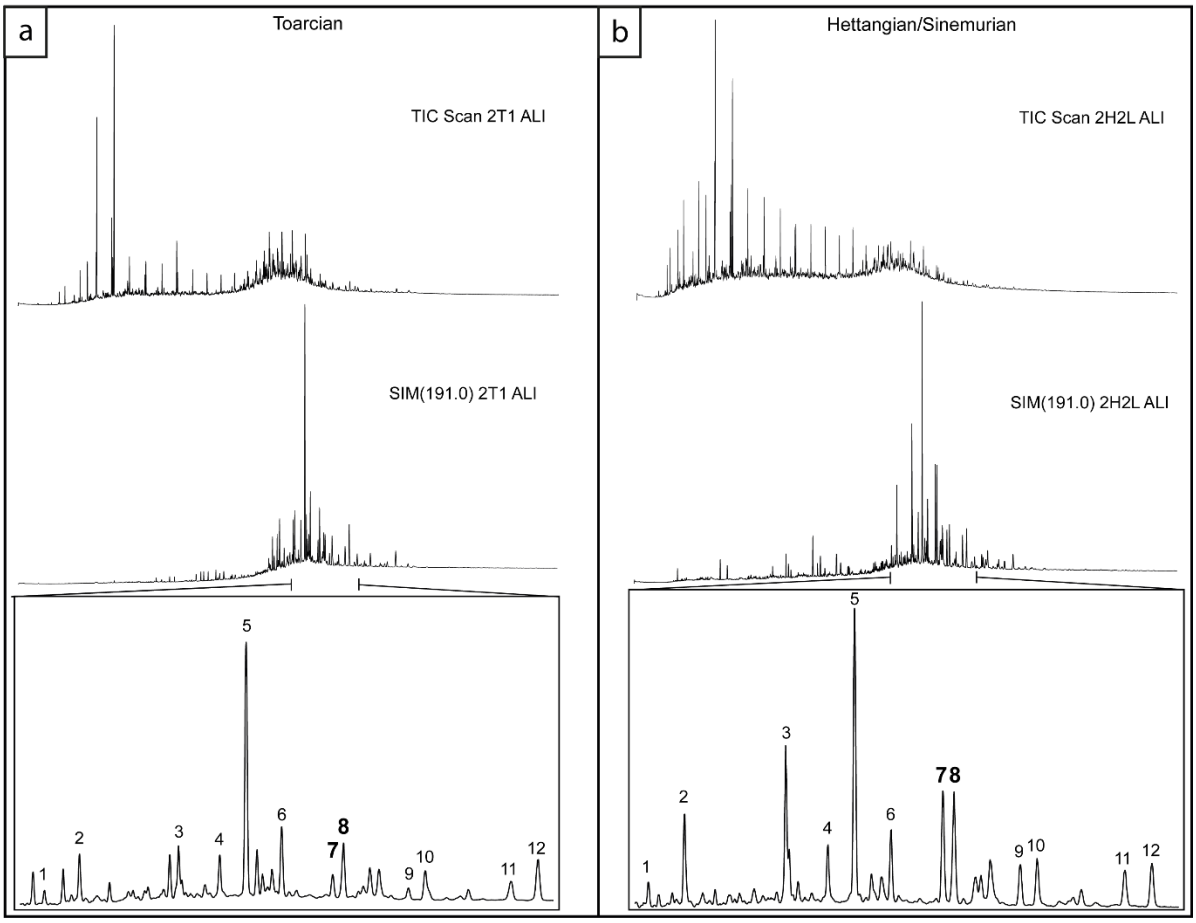


Figure 5.5.2: Saturated fractions gas chromatograms (TIC: Fullscan Total Ion chromatogram; SIM m/z 191: Selected ion chromatogram, and partial m/z 191 showing the distributions of hopanes of selected outcrop samples. *a. Toarcian sample 2T1 ; b. Hettangian/Sinemurian sample 2H2L. Peak assignments: 1: 18α(H),22,29,30-Trisnorneohopane (Ts) ; 2: 17α(H), 22,29,30-Trisnorhopane (Tm) ; 3: 17α(H), 21β(H)-30-Norhopane (C29 αβ) ; 4: 17β(H), 21α(H)-30-Norhopane (C29 βα) ; 5: 17 α(H), 21β(H)-Hopane (C30 αβ) ; 6: 17 β(H), 21α(H)-Hopane (C30 βα) ;* ***7: 17α(H), 21β(H)-22S homohopane (C31 αβ S)*** *;* ***8: 17α(H), 21β(H)-22R homohopane (C31 αβ R)*** *; 9: 17 α(H), 21β(H)-22S bis-homohopane (C32 αβ S) ; 10: 17 α(H), 21β(H)-22R bis-homohopane (C32 αβ R) ; 11: 17 α(H), 21β(H)-22S tris-homohopane (C33 αβ S) ; 12: 17 α(H), 21β(H)-22R tris-homohopane (C33 αβ R).*

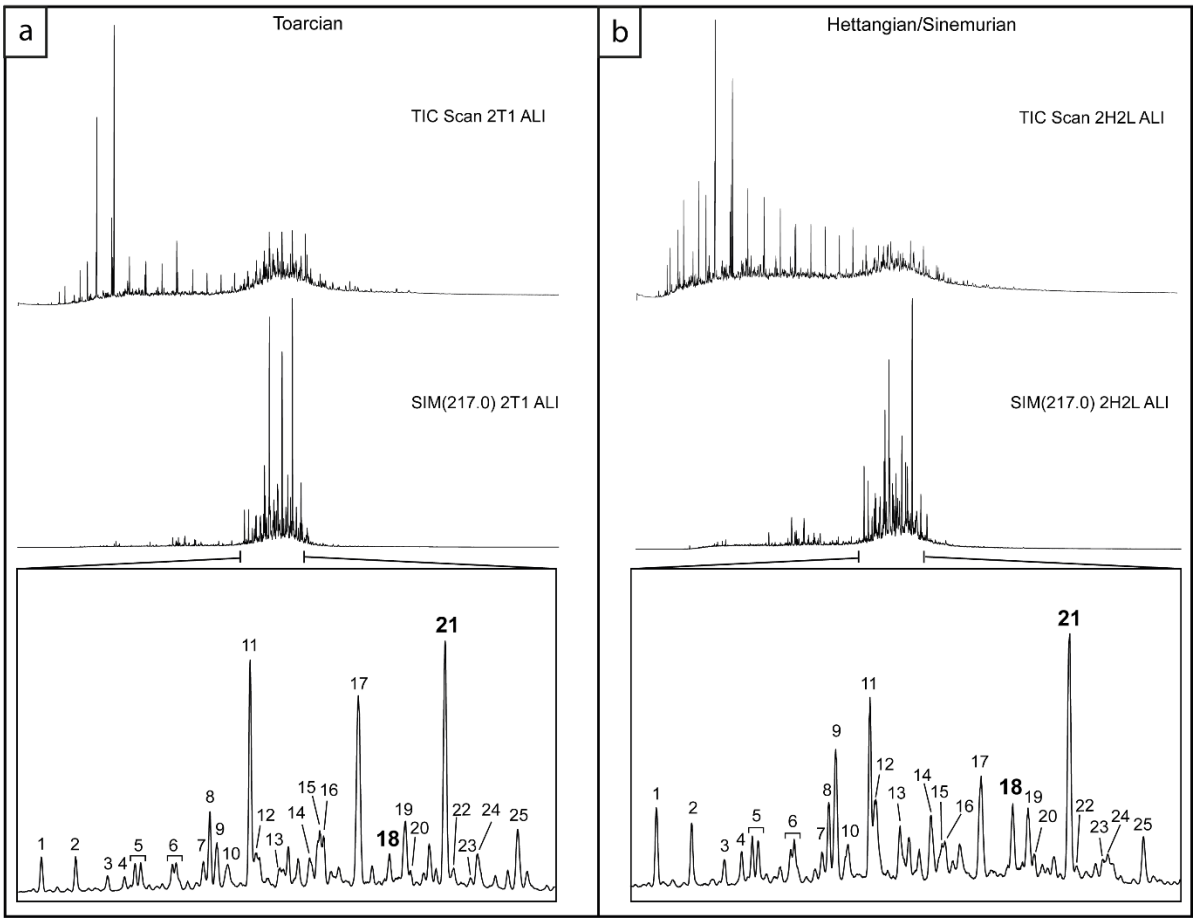


Figure 5.5.3: Saturated fractions gas chromatograms (TIC: Fullscan Total Ion chromatogram; SIM m/z 217: Selected ion chromatogram, and partial m/z 217 showing the distributions of steranes of selected outcrop samples. *5a: Toarcian sample 2T1; 5b: Hettangian/Sinemurian sample 2H2L. Peak assignments: 1: C_{27} βα 20S ; 2: C_{27} βα 20R ; 3: C_{27} αβ 20S ; 4: C_{27} αβ 20R ; 5: C_{28} βα 20S* ; 6: C_{28} βα 20R* ; 7: C_{28} αβ 20S ; 8: C_{27} ααα 20S ; 9: C_{27} αββ 20R+C_{29} βα 20S ; 10: C_{27} αββ 20S+C_{28} αβ 20R* ; 11: C_{27} ααα 20R ; 12: C_{29} βα 20R ; 13: C_{29} αβ 20S ; 14: C_{28} ααα 20S* ; 15: C_{28} αββ 20R ; 16: C_{28} αββ 20S ; 17: C_{28} ααα 20R ;* ***18: C_{29} ααα 20S*** *; 19: C_{29} αββ 20R ; 20: C_{29} αββ 20S ;* ***21: C_{29} ααα 20R*** *; 22: C_{30} ααα 20S ; 23: C_{30} αββ 20R ; 24: C_{30} αββ 20S ; 25: C_{30} ααα 20R. βα, αβ, ααα and αββ denote 13β(H),17α(H)-diasteranes, 13α(H),17β(H)-diasteranes, 5α(H),14α(H),17α(H)-steranes and 5α(H),14β(H),17β(H)-steranes, respectively. *isomeric peaks (24S and 24R).*

PRE-RIFT MODEL							**EARLY-RIFT MODEL**			
<u>Strategy No.1</u>: Estimation of the maximum depth of paleoburial by adding eroded sediment thicknesses				**<u>Strategy No.2</u>**: Assignment of the estimated maximum cumulative thickness to the Upper Jurassic and/or Cretaceous			**<u>Strategy No.3</u>**: Consideration of the burial and thermal histories of the early-rift period (Lutetian-Bartonian)			
Simula--tion Results	Simulated curves		Synthesis of simulation tests	Simula--tion Results	Simulated curves		Synthesis of simulation tests	Simula--tion Results	Simulated curves		Synthesis of simulation test
	Run nb.	Color			Run nb.	Color			Run nb.	Color	
Figure 6a, using **S/(S+R) C_{31} H**	1	Orange	Adding 0 m of Malm (160-145.1 Ma) followed by a hiatus period (140-70 Ma), ended by the partial erosion of Bajocian (50 m) and complete erosion of Bathonian, Callovian and Malm in the Paleocene (60-50 Ma)	Figure 6c, using **S/(S+R) C_{31} H**	1	Red	Adding a gradual deposition of 200 m of Malm (160-145.1) and 100 m of Cretaceous (140-70 Ma), followed by the partial erosion of Bajocian (50 m) and complete erosion of Bathonian, Callovian, Malm and Cretaceous (60-50 Ma)	Figure 7, using **S/(S+R) C_{31} H**	1	Black	Adding 300 m of Malm (160-145.1 Ma) then a hiatus period (140-70 Ma), followed by the partial erosion of Bajocian (50 m) and complete erosion of Bathonian, Callovian, Malm and Cretaceous (60-50 Ma), and finally ended by the addition of 253 m of Middle Eocene sediments (45-40 Ma)
	2	Red	Same as above but considering 100 m of Malm		2	Black	Adding 300 m of Malm (160-145.1 Ma) followed by a hiatus period (140-70 Ma), ended by the partial erosion of Bajocian (50 m) and complete erosion of Bathonian, Callovian, and Malm (60-50 Ma)				
	3	Blue	Same as above but considering 200 m of Malm								
	4	Purple	Same as above but considering 300 m of Malm		3	Green	Adding 200 m of Malm (160-145.1 Ma) followed by an alternation of deposition/erosion episodes of Cretaceous (paleoburial max. of 100 m from 140 to 70 Ma), ended by the partial erosion of Bajocian (50 m) and complete erosion of Bathonian, Callovian, Malm and Cretaceous (60-50 Ma)				
	5	Green	Same as above but considering 400 m of Malm								
Figure 6b, using **S/(S+R) ααα C_{29} S**	1	Orange	Same as in Figure 6a	Figure 6d, using **S/(S+R) ααα C_{29} S**	1	Red	Same as in Figure 6c				
	2	Red	Same as in Figure 6a		2	Black	Same as in Figure 6c				
	3	Blue	Same as in Figure 6a								
	4	Purple	Same as in Figure 6a		3	Green	Same as in Figure 6c				
	5	Green	Same as in Figure 6a								

Table 5.5.1: Synthesis of the simulations tested on PetroMod© software and refers to the figures where the associated results are represented. S/(S+R) C_{31} H referred to the 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane ratio (%) and S/(S+R) ααα C_{29} S to the 20S/(20S+20R) ααα C_{29} steranes ratio (%), both simulated using Mackenzie and McKenzie (1983) kinetic parameters.

5.5.3 Pre-rift modelling: Results of the strategies No.1 and No.2

The first step of the study considered only the pre-rift period to evaluate the maximum burial depth reached during the Upper Jurassic and the Cretaceous (**Table 5.4.1** and **Table 5.5.1**). Since the Malm in the study area was deposited and then eroded, an estimate of its initial thickness is required. Strategy No.1 is represented by the graphs in **Figure 5.5.4**a and **Figure 5.5.4**b. **Figure 5.5.4**a compares measured to modelled values of C_{31} homohopane isomerization ratio (expressed as %) as a function of depth by considering (1) 0 m, (2) 100 m, (3) 200 m, (4) 300 m and (5) 400 m thickness of Malm (**Table 5.5.1**). **Figure 5.5.4**b compares measured to modelled values of C_{29} ααα 20S/(20S+20R) sterane isomerization ratios (expressed as %) as a function of depth by considering the same Malm thicknesses as previously, i.e. (1) 0 m, (2) 100 m, (3) 200 m, (4) 300 m and (5) 400 m (**Table 5.5.1**). The best fit between simulated and measured 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane and 20S/(20S+20R) C_{29} ααα steranes ratios versus depth is obtained for a Malm thickness ranging from 200 to 300 m and from 300 to 400 m, respectively. Thus, a value of 300 m of Malm was chosen for further modelling (**Figure 5.5.4**c and d ; **Figure 5.5.5**).

Figure 5.5.4c and **Figure 5.5.4**d show the three simulated curves of strategy No.2 (**Table 5.5.1**). The gradual deposition of sediments during the Malm and Cretaceous is represented by the curve in red; the exclusive deposition of Malm followed by a Cretaceous hiatus period is represented by the second curve in black; and the deposition of Malm followed by an alternating deposition/erosion of Cretaceous by the curve in green (**Figure 5.5.4**c and d), according to the simulation strategies described in subsection **5.4.4** and summarized in **Table 5.5.1**. It appears that the three curves are almost indistinguishable.

5.5.4 Early-rift modelling: Results of the strategy No.3

The modelling results corresponding to the early-rift period are represented by **Figure 5.5.5** and. 253 m of Middle Eocene were added to the pre-rift burial model (black curve in **Figure 5.5.4**c and d) which considered 300 m of Malm followed by a hiatus period from 140 to 70 Ma, ended by the complete erosion of Malm, Callovian, Bathonian and the partial erosion of Bajocian (60-50 Ma) (**Table 5.5.1**). **Figure 5.5.5** presents the values of C_{31} homohopane isomerization ratio (expressed as %) as a function of depth, measured on the Mesozoic formations and estimated for the Bouxwiller lignite (see subsection **5.5.2**).

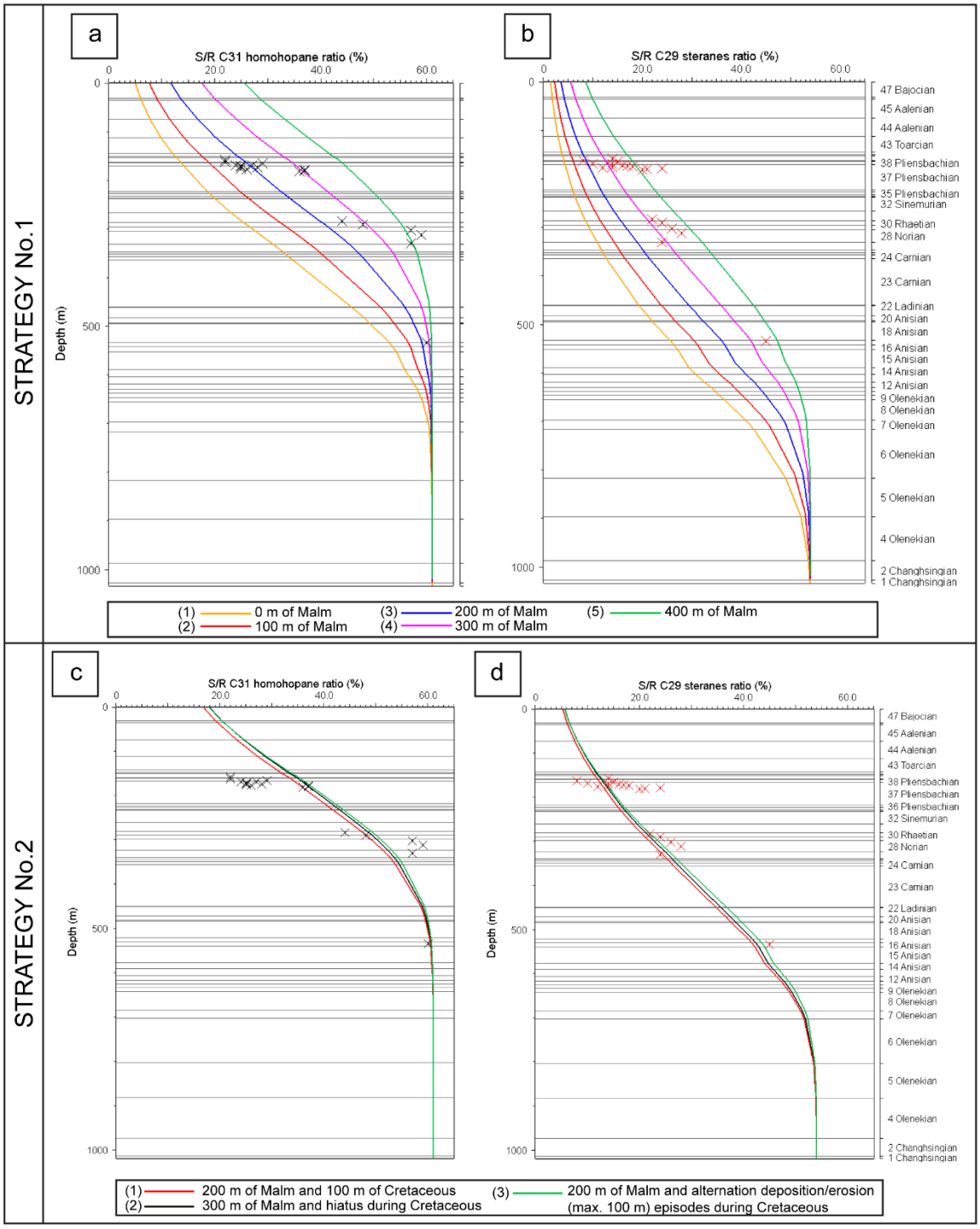


Figure 5.5.4: Thermal maturity calibration using modelled (curves) vs. measured (crosses) S/(S+R) ratios (%) versus depth (m) for the strategies No.1 and No.2 using PetroMod© software. *Isomerization kinetic parameters are from Mackenzie and McKenzie (1983). Lithostratigraphic column as in Table 2.* ***a.*** *S/(S+R) C_{31} homohopane ratio (%) evolutions testing 0, 100, 200, 300 and 400 m of Malm (see Table 4).* ***b.*** *S/(S+R) C_{29} steranes ratio (%) versus depth (m) evolutions testing various thicknesses of Malm (same as for 6a; Table 4).* ***c.*** *S/(S+R) C_{31} homohopane ratio (%) versus depth (m) evolutions testing (1)(in red) a gradually deposition from 160 to 70 Ma of 200 m of Malm and 100 m of Cretaceous and subsequent partial erosion of Bajocian and the full erosion of Bathonian, Callovian, Malm and Cretaceous from 60 to 50 Ma; (2)(in black) the deposition of 300 m of Malm followed by a hiatus period from 140 Ma to 70 Ma and subsequent partial erosion of Bajocian and full erosion of the Bathonian, Callovian and Malm from 60 to 50 Ma; (3)(in green) deposition of 200 m of Malm followed by an alternation of deposition/erosion episodes of Cretaceous (paleoburial max. of 100 m) followed by erosion to Bajocian (60-50 Ma).* ***d.*** *S/(S+R) C_{29} steranes ratio (%) versus depth (m) evolutions testing same simulations as in Figure 6c.*

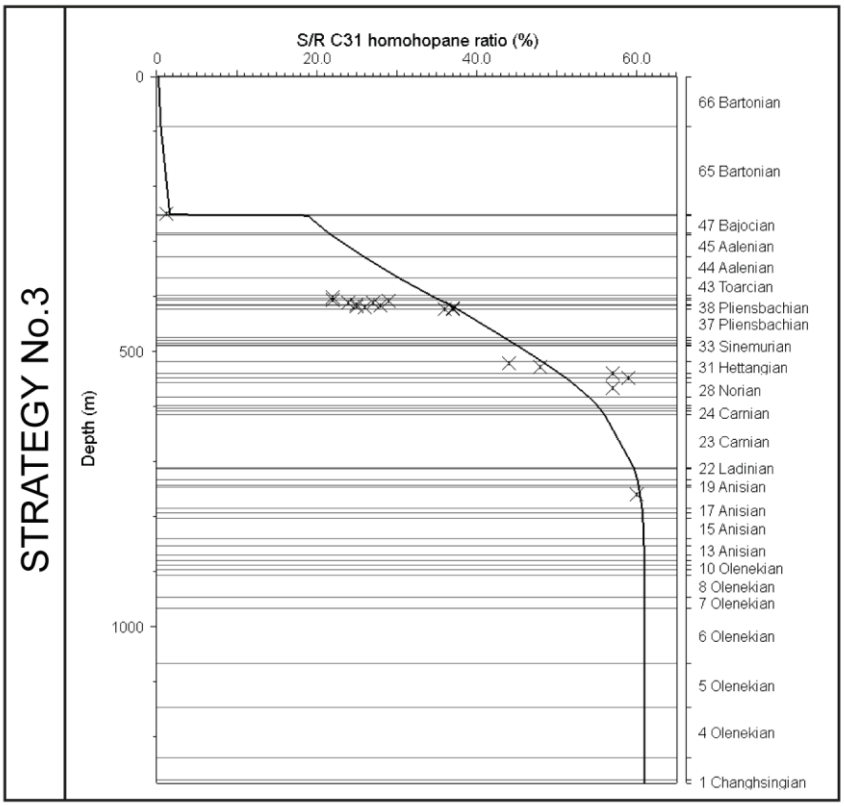


Figure 5.5.5: Thermal maturity calibration using modelled (curve) vs. measured (crosses) S/(S+R) C_{31} homohopane ratio (%) versus depth (m) for the strategy No.3 using PetroMod© software. *Isomerization kinetic parameters are from Mackenzie and McKenzie (1983). Lithostratigraphic column as in Table 3. S/(S+R) C_{31} homohopane ratio (%) versus depth (m) evolution based on the simulation represented by the black curve on Figure 6c and d, including deposition of 253 m of Middle Eocene.*

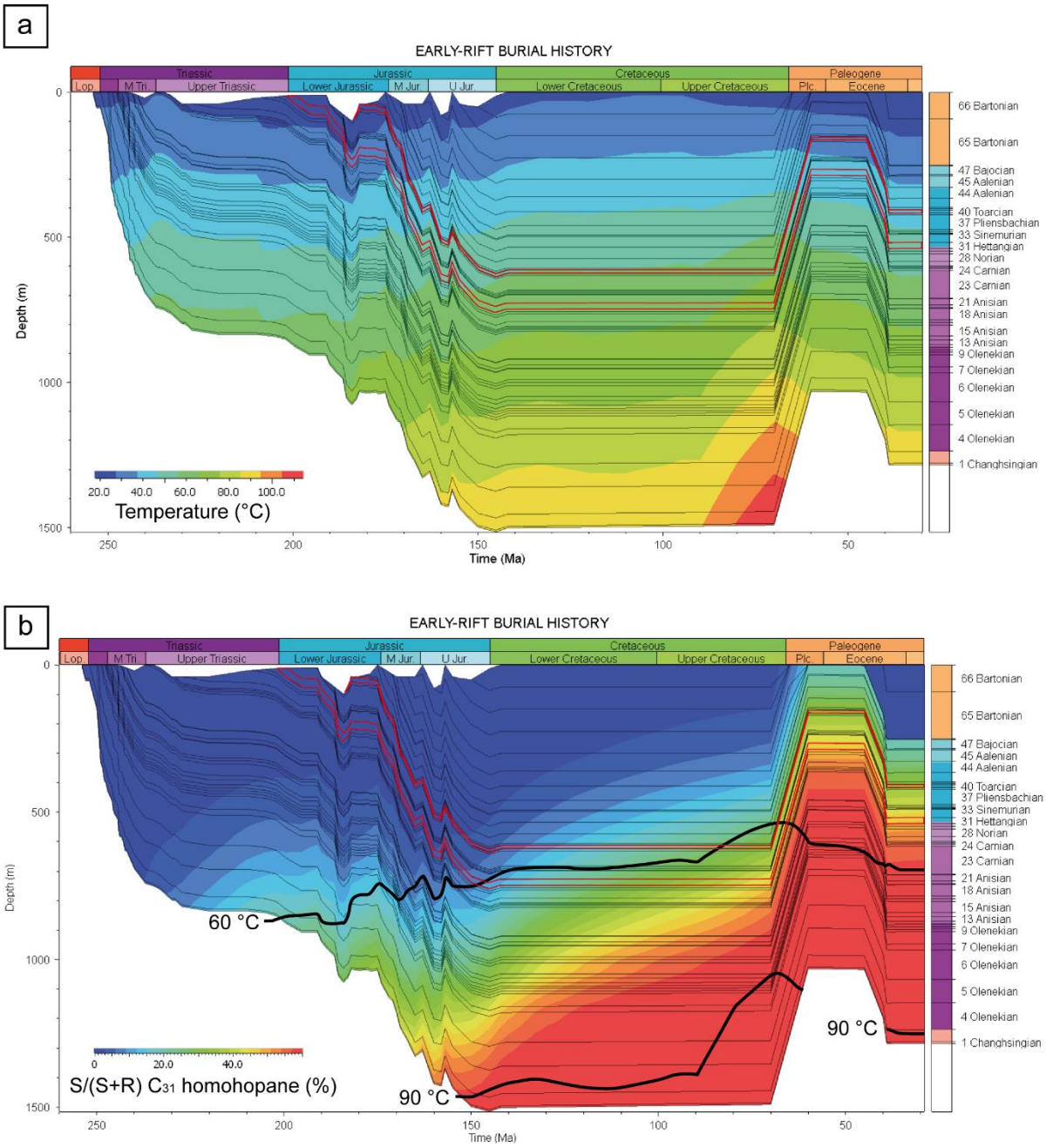


Figure 5.5.6: 1D basin burial history of the early-rift stage considering the pre-rift model represented by the black curve in Figure 6a and d, followed by the deposition of 253 m of Lutetian and Bartonian according to Duringer et al. (2019) (PetroMod© software)*. a. The two main source rocks are outlined in red and the colored overlay applied correspond to the temperature from 20 to 110 °C. b. The two main source rocks are outlined in red, the isotherms 60 °C and 90 °C are represented by black curves and the colored overlay applied correspond to the simulated thermal maturity of S/(S+R) C_{31} homohopane ratio (%) using Mackenzie and McKenzie (1983) kinetic parameters.*

5.6 Discussion

5.6.1 The Saverne Fracture Field source rocks

Rock-Eval pyrolysis results of the Saverne Fracture Field outcrop samples indicate that only the Hettangian/Sinemurian Formation and the Toarcian Posidonia Shale have source rock characteristics (**Table 5.3.1** ; see subsection **5.5.1**). This conclusion for the Saverne Fracture Field source rocks is similar to Röhl et al. (2001), Frimmel (2003), and Böcker and Littke (2016), who studied source rock properties in the URG. For samples with TOC below 1% (especially the Pliensbachian samples), matrix effects are expected during Rock-Eval pyrolysis and can lead to unreliable T_{max} values (Peters, 1986; Blaise et al., 2011). In addition, variations in the type of OM and its preservation affect T_{max} (Böcker and Littke, 2016), especially for pre-oil window maturity levels (Peters, 1986; Di-Giovanni et al., 1998). Yang and Horsfield (2020) list the numerous factors that can influence maturity evaluation using T_{max}. For these reasons, the thermal models were not calibrated using T_{max}.

5.6.2 Thermal maturity recorded for the Saverne Fracture Field rock samples

No clear correlation was found between maturity and depth concerning ββ/(ββ+αα) C_{29} steranes and βα/(αβ+βα) C_{30} hopane ratios (**Table 5.3.1**). The βα/(αβ+βα) C_{30} hopane ratio may be significantly influenced by depositional environment and organic matter input (Moldowan et al., 1986; Rullkötter and Marzi, 1988). The ββ/(ββ+αα) C_{29} steranes ratio is described in the literature as rather independent of organic matter source (Seifert and Moldowan, 1986). Yet, its evolution as a function of thermal maturation is most effective within oil window. Conversely, a good correlation was found between maturity and depth using the 20S/(20S+20R) C_{29} ααα steranes ratio.

At lower maturity levels, homohopanes isomerization occurs earlier than for many other biomarker maturity parameters. The 22S/(22S+22R) homohopanes ratio increases from 0 to an equilibrium value of 55-62 % at onset of oil window (Seifert and Moldowan, 1980; Zumberge, 1987; Marzi, 1992). This ratio when measured on the sample set increases from 22 to 60 %, following the stratigraphic age of the deposits (**Table 5.3.1**). Same ranges of thermal maturity values were measured in the corresponding stratigraphic formations of the eastern Paris Basin (Blaise et al., 2011). The variable data for the Triassic clay and sandstone samples are a consequence of a low signal-to-noise ratio related to low biomarker content which led to the overestimation of maturity. In any case, isomerization ratio equilibrium values increase with stratigraphic depth up to 60 % for Triassic which has therefore reached the onset of oil window (**Figure 5.5.4** ; Seifert and Moldowan, 1980; Zumberge, 1987; Marzi, 1992). The same conclusion is obtained for the 20S/(20S+20R) C_{29} ααα sterane ratios, which increases from 14 to 45 % (**Table 5.3.1**). This means that the Liassic petroleum source rocks did not generate oil before the opening of the URG. Their immaturity level is, therefore, a significant constraint to the determination by modelling of the maximum burial depth (reached during the Jurassic/Cretaceous hiatus ; **Figure 5.5.6**).

5.6.3 Estimation of the maximum cumulative thickness of Jurassic/Cretaceous eroded sediments

The best fit between measured and modelled data using C_{31} 22S/(22S+22R) homohopane ratio (%) is obtained for a sediment thickness ranging from 200 to 300 m. Meanwhile, the best fit between measured and modelled data using C_{29} 20S/(20S+20R) sterane ratio (%) is obtained for a sediment thickness ranging from 300 to 400 m. This leads to a mean estimated value of 300 m thickness of Malm (**Figure 5.5.4**a and b). This thickness is relatively low compared to the approximately 700 m of Malm in the central Paris Basin

(Guillocheau et al., 2000) or approximately 500-550 m in the Southwest German Basin (Thomas and Schulz, 2007). Mazurek et al. (2006) proposed that in the Swiss Molasse Basin, 600-700 m of late Jurassic and Cretaceous sediments were deposited.

In his model (1D thermal model of Mingolsheim 1986 Well, URG), Böcker (2015) speculated a deposit of 400 m of Malm and 200 m of Cretaceous sediments, presumably corresponding to the total cumulative thickness of sediments deposited during the sedimentary hiatus. Thermal modelling allows the estimation of the maximum depth of paleoburial by adding thickness of sediments that thermally impacted the underlying layers, i.e. the maximum cumulative thickness.

If the Cretaceous was deposited, it happened with alternating depositional and erosional periods, as discussed in Böcker (2015) and references therein (e.g., Meyer, 1976; Haq, 2014). In addition, during this period, the study area was uplifted (Cloos, 1939; Illies, 1975) and elevated above the depositional level (Scheck-Wenderoth et al., 2008; Ménillet et al., 2015). Since the "depositional duration" variable strongly impacts the source rock maturation, the total cumulative thickness of Cretaceous sediments is not representative of the maximum cumulative thickness. In addition, as the Upper Jurassic-Early Cretaceous correspond to a Europe-wide sea-level fall, the marine regression resulted in the isolation of depositional basins (Ruffell, 1991), which prevents the straightforward comparison of the Saverne Fracture Field (the future URG area) with the surrounding basins. However, whether the maximum cumulative thickness of about 300 m (**Figure 5.5.4**a and b) can be attributed to Malm sediments only or to Malm and Cretaceous needs to be tested.

5.6.4 Assignment of the estimated maximum cumulative thickness to the Upper Jurassic and/or Cretaceous

Table 5.5.1 summarizes simulations testing the hypothesis of Cretaceous deposition: (1) the first simulated curve (red curve in **Figure 5.5.4**c and d) corresponds to a gradual deposition of 200 m of Malm and 100 m of Cretaceous (from 160 to 70 Ma), followed by the partial erosion of Bajocian and the complete erosion of Bathonian, Callovian and Malm (from 60 to 50 Ma); (2) the second curve (black curve on **Figure 5.5.4**c and d) corresponds to a deposition of 300 m of Malm followed by a hiatus period (from 140 to 70 Ma), and then by the partial erosion of Bajocian and complete erosion of Bathonian, Callovian and Malm (from 60 to 50 Ma); and (3) the third curve (green curve on **Figure 5.5.4**c and d) corresponds to a deposition of 200 m of Malm followed by an alternation of deposition/erosion episodes of Cretaceous (maximum cumulative thickness of 100 m), followed by the partial erosion of Bajocian and the complete erosion of Bathonian, Callovian and Malm (from 60 to 50 Ma).

The models based on strategy No.2 testing the hypothesis of Cretaceous deposition show that all the tested burial conditions are consistent with the measured data (**Figure 5.5.4**c and d). However, if the Cretaceous deposited, it must not have accumulated significant thicknesses (maximum cumulative thickness ≤ 100 m; simulation results not shown). Indeed, although the Cretaceous exists in the Paris Basin, it is absent in the southwestern part of Germany (Geyer et al., 1991; LGRB, 1998; Lahner and Toloczyki, 2004). Blaise et al. (2011, 2014) estimated its thickness to decrease eastward within Paris Basin. In this sense, it appears that the paleo-shoreline was very likely at the eastern end of the Paris Basin (Ziegler, 1990), at the border of the future URG area in progressive uplift (Cloos, 1939). Given the geodynamics of the Upper Jurassic/Cretaceous period (e.g., Ziegler, 1987; Hibsch et al., 1995), the multiplication of tectonic events and the strong structural inheritance of the study area (Schumacher, 2002; Sissingh, 2006; Edel et al., 2007), the sediments were likely not deposited continuously (as considered for the red curve in **Figure 5.5.4**c and d). As mentioned above, for some authors if the Cretaceous was deposited, it happened with alternating depositional and erosional periods. It turns out that the simulation of alternating deposition/erosion of

Cretaceous sediments might be accredited regarding the simulation results (green curve on **Figure 5.5.4**c and d), although there is no evidence of Cretaceous deposition and subsequent erosion. For this reason, the estimation of alternating deposited and eroded sediments during Cretaceous is questionable. Because the simulation results are the same, it seems more relevant from a modelling perspective to use the simplest simulation represented by the black curve, i.e., the exclusive deposition of Malm followed by a Cretaceous hiatus period before erosion (black curve in **Figure 5.5.4**c). For all simulations, maximum temperatures of the Posidonia Shale and the Hettangian/Sinemurian Formation reached before the onset of the URG are about 65 °C and 72 °C, respectively. These values were reached during Late Cretaceous (70 Ma) (**Figure 5.5.6**a).

5.6.5 Consideration of the burial and thermal histories of the early-rift period

To consider an influence of the very first stages precursor to the URG main onset, the modelling represented in **Figure 5.5.5** and **Figure 5.5.6** is based on a simulation adding 253 m of early-rift sediments (deduced from the GRT-1 well and in agreement with the presence of sparse Eocene deposits in the Saverne Fracture Field) to the burial history represented by the black curve of **Figure 5.5.4**c and **Figure 5.5.4**d (see **Table 5.5.1**). This modelling corresponds to a sensitivity test of the simplest pre-rift model (black curve on **Figure 5.5.4**c and d). Its burial history and the associated evolution of the 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane over time is represented in **Figure 5.5.6**b. The evolution of this ratio according to depth reveals a shift in the simulated trend between the pre-rift and the early-rift series (**Figure 5.5.5**). This is a consequence of the Upper Jurassic/Cretaceous erosion and the transition from pre-rift geothermal history to rift initiation. Such shift is also observed in thermal maturity measurements within wells of the Pechelbronn sub-basin (Robert, 1985; Böcker, 2015; and references therein). For Mesozoic sediments, the considered scenario induces a slight shift towards the higher conversion of 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane ratio in response to additional burial and heating during the early-rift, within acceptable range of measured data. The Bouxwiller lignite estimated S/(S+R) C_{31} homohopane value of 1.2 % is in complete agreement with the early-rift sediment thickness of the well GRT-1 (Pechelbronn sub-basin). Note that the approximately 250 m thickness can be attributed actually to Eocene deposits alone or to Eocene deposits plus additional Oligocene alluvial fans, in response to the later activity of the faults (Ménillet et al., 1979; Genre, 1981).

5.7 Conclusion

This study combining basin burial and thermal modelling, as well as biomarker geochemistry from the Saverne Fracture Field, improves the knowledge of the URG pre-rift and early-rift thermal history. First, the results show that the Liassic source rocks of the Saverne Fracture Field are immature. The 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane ratio equilibrium values indicate that the onset of the oil window is reached in the Triassic stratigraphic levels. The thermal maturity measurements calculated from the 22S/(22S+22R) C_{31} homohopane and 20S/(20S+20R) C_{29} ααα steranes ratios were integrated into PetroMod© software as calibration values. The reconstruction of a synthetic reference stratigraphic column for the Saverne Fracture Field and the testing of several burial scenarios and thermal modelling using PetroMod© software proposes a maximum cumulative thickness of 300 m of eroded sediments above the Dogger series. In contrast, it could not be demonstrated whether this value should be attributed to Malm deposits solely or to Malm and Cretaceous. However, in regards to literature and burial sensitivity tests, the maximum cumulative thickness of Cretaceous must have been low (≤ 100 m). These conclusions can be transposed to the eastern Paris Basin, which recorded the same thermal history from the Permian to the Cretaceous/Paleocene. In addition, the thermal maturity measurement of the Bouxwiller Lutetian lignites combined with thermal modelling indicates that, during the very first onset of the URG, the Mesozoic sediments could have been buried again by about 250 m of Cenozoic sediments, with negligible influence on the pre-rift thermal signature. As a consequence, the thermal maturity of the Liassic source rocks within the URG was never sufficient to reach the oil window during the pre-rift stage. Their maturation in the deeper parts of the URG to reach the oil-to-gas windows would then only be the consequence of syn-rift to post-rift burial, with the potential (local) additional influence of geothermal anomalies. Thanks to this study, the determination of their respective contribution to the overall thermal effect on the URG source rocks can now be further investigated.

Chapitre 6

Distribution et évolution de la thermicité de la période syn- à post-rift du sous-bassin de Pechelbronn

(modélisations thermiques de bassin en 2D)

Sommaire

6 DISTRIBUTION ET EVOLUTION DE LA THERMICITE DE LA PERIODE SYN- A POST-RIFT DU SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN (MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D) 183

6.1 INTRODUCTION AUX MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 183

6.2 METHODOLOGIE DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 184

6.2.1 CHOIX ET LOCALISATIONS DES ZONES D'ETUDE 184
6.2.2 CONSTRUCTION DES MODELES CONCEPTUELS 186
6.2.3 DECOUPAGE LITHOSTRATIGRAPHIQUE ET MIX LITHOLOGIQUES 188

6.3 CHOIX DES CONDITIONS AUX LIMITES 189

6.3.1 EVOLUTION DE LA PALEO-BATHYMETRIE (M) 189
6.3.2 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DANS LE TEMPS 190
6.3.2.1 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT (°C) 190
6.3.2.2 EVOLUTION DU FLUX DE CHALEUR (MW/M²) 190

6.4 POSTULATS DE DEPART 191

6.4.1 ACTIVITE DES FAILLES 191
6.4.2 CALIBRATION ET MODELISATION DES PALEO-EPAISSEURS PRE-RIFT 194
6.4.3 PALEO-EPAISSEURS POST-RIFT (SEDIMENTS D'AGE CHATTIEN ET AQUITANIEN) 195
6.4.3.1 HETEROGENEITE DES PALEO-EPAISSEURS POST-RIFT 195
6.4.3.2 ESTIMATION ET ATTRIBUTION DES PALEO-EPAISSEURS POST-RIFT 196
6.4.4 FLUX DE CHALEUR ACTUEL 197

6.5 RESULTATS DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 197

6.5.1 PARAMETRE T_{MAX} ROCK-EVAL (°C) POUR LES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 197
6.5.2 MISE A L'ECART DU T_{MAX} POUR LES CALIBRATIONS DES MODELES THERMIQUES 2D 199
6.5.3 CALIBRATION DES MODELES A PARTIR DU PRV (%) MESURE *VS*. SIMULE 202
6.5.3.1 CALIBRATION DU SECTEUR DE SOULTZ-SOUS-FORETS (PUITS GPK-1) 202
6.5.3.2 CALIBRATION DU SECTEUR DE SCHEIBENHARD (PUITS SCB-101, F102 ET SCHEIBENHARDT 2) 203
6.5.3.3 CALIBRATION DU SECTEUR DE RITTERSHOFFEN (PUITS GRT-1) 204
6.5.3.4 CALIBRATION DU SECTEUR DE ROESCHWOOG (PUITS RO1) 206

6.6 GENESE, EXPULSION ET MIGRATION DES HYDROCARBURES 210

6.6.1 GENESE DES HYDROCARBURES 210
6.6.2 EVOLUTION DES CONDITIONS DE PRESSION ET DE TEMPERATURE DES SCHISTES CARTONS 214
6.6.3 MIGRATION DES HYDROCARBURES GENERES PAR LES SCHISTES CARTONS DANS LE SECTEUR DE PECHELBRONN 218

6.7 DISCUSSION DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 220

6.7.1 DISTRIBUTION SPATIALE DE LA TEMPERATURE AU COURS DES TEMPS GEOLOGIQUES 220
6.7.2 GENERATION DES HYDROCARBURES DANS LE SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 221
6.7.3 SCENARIO DE PERTE EN GAZ PAR DEPRESSURISATION DU SYSTEME AU MIOCENE 222

6.8 CONCLUSION DES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 224

6 Distribution et évolution de la thermicité de la période syn- à post-rift du sous-bassin de Pechelbronn (modélisations thermiques de bassin en 2D)

6.1 Introduction aux modélisations thermiques de bassin en 2D

Les maturités thermiques enregistrées par les roches-mères du sous-bassin de Pechelbronn ont été impactées par : 1) l'histoire d'enfouissement pré-rift comprenant un hiatus de 120 My du Jurassique supérieur au Paléocène ; 2) les histoires d'enfouissement syn- et post-rift ; et 3) les forts gradients géothermiques actuels et les cellules hydrothermales convectives associées. Il a été démontré précédemment (paragraphe **5.1**) que les roches-mères mésozoïques n'ont pas atteint le stade de génération d'huile avant la mise en place du Fossé Rhénan au Cénozoïque. Ainsi, les roches-mères mésozoïques qui ont atteint un degré de maturité thermique suffisant pour générer des hydrocarbures sont les conséquences de 1) l'enfouissement syn- et post-rift, et potentiellement des 2) anomalies géothermiques actuelles locales et des cellules hydrothermales convectives associées.

L'objectif des modélisations thermiques 2D de bassin est de confronter différentes histoires de thermicité (2) et d'enfouissement syn- à post-rift (1) dans le sous-bassin de Pechelbronn et de déterminer leur contribution respective sur le degré de maturité thermique atteint par les roches-mères. Les reconstitutions des histoires thermiques et d'enfouissement permettent également de définir le moment de genèse des hydrocarbures au sein du sous-bassin de Pechelbronn et de proposer des chemins de migration préférentiels en lien avec les circulations des fluides hydrothermaux.

Les modélisations thermiques 2D ont été réalisées à l'aide du logiciel PetroMod©, version 2022.1. Les concepts de modélisation numérique et de maturité thermique ont été publiés précédemment par Waples et al. (1992a, 1992b), Poelchau et al. (1997) et Yalcin et al. (1997). Comme pour les modélisations thermiques 1D, les calibrations des modèles 2D sont basées sur des marqueurs organiques de maturité thermique.

6.2 Méthodologie des modélisations thermiques de bassin en 2D

6.2.1 Choix et localisations des zones d'étude

La sélection des zones à modéliser en 2D a été établie en fonction de : 1) la disponibilité des échantillons en vue de mesurer les profils de maturité thermique enregistrés ; 2) la configuration structurale et l'épaisseur des sédiments post-rift préservés ; et 3) la présence d'anomalies thermiques positives actuelles. Les cartes simplifiées présentant la distribution de la température à 1500 m sous la surface et la profondeur atteinte par l'isotherme 150°C dans le sous-bassin de Pechelbronn (**Figure 6.2.1**) montrent que trois zones correspondent à des anomalies thermiques positives : Soultz-sous-Forêts, Rittershoffen et Scheibenhard. La carte représentée **Figure 6.2.1**a indique qu'à 1500 m sous la surface, les gammes de température les plus élevées sont atteintes dans la zone de Soultz-sous-Forêts. En revanche, la carte **Figure 6.2.1**b indique qu'à Soultz-sous-Forêts, l'isotherme 150°C est atteint en-dessous de 2200 m de profondeur. Cette différence est liée à l'écoulement de fluides hydrothermaux dans les failles de Kutzenhausen et de Soultz-sous-Forêts qui implique une remonté des isothermes (Guillou-Frottier et al., 2013) et par conséquent, une verticalisation du gradient géothermique entre environ 1500 et 3500 m de profondeur (Genter et al., 2010). Les cartes de la **Figure 6.2.1**c et d indiquent de plus que l'isotherme 150 °C est localisé dans des ensembles chrono-lithostratigraphiques progressivement plus récents depuis l'est vers l'ouest, et que l'épaisseur des sédiments tertiaires est réduite progressivement depuis Scheibenhard (puits SCB101 et SCB F102) vers Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1), en passant par Rittershoffen (GRT-1) et plus au sud, par Roeschwoog (puits RO1). Pour ces quatre secteurs, des carottes et des déblais de forages de puits pétroliers historiques (SCB101, SCB F102 et RO1) et géothermiques (GPK-1 et GRT-1) ont été échantillonnés en vue de mesurer la maturité thermique enregistrée (T_{max} Rock-Eval et PRV).

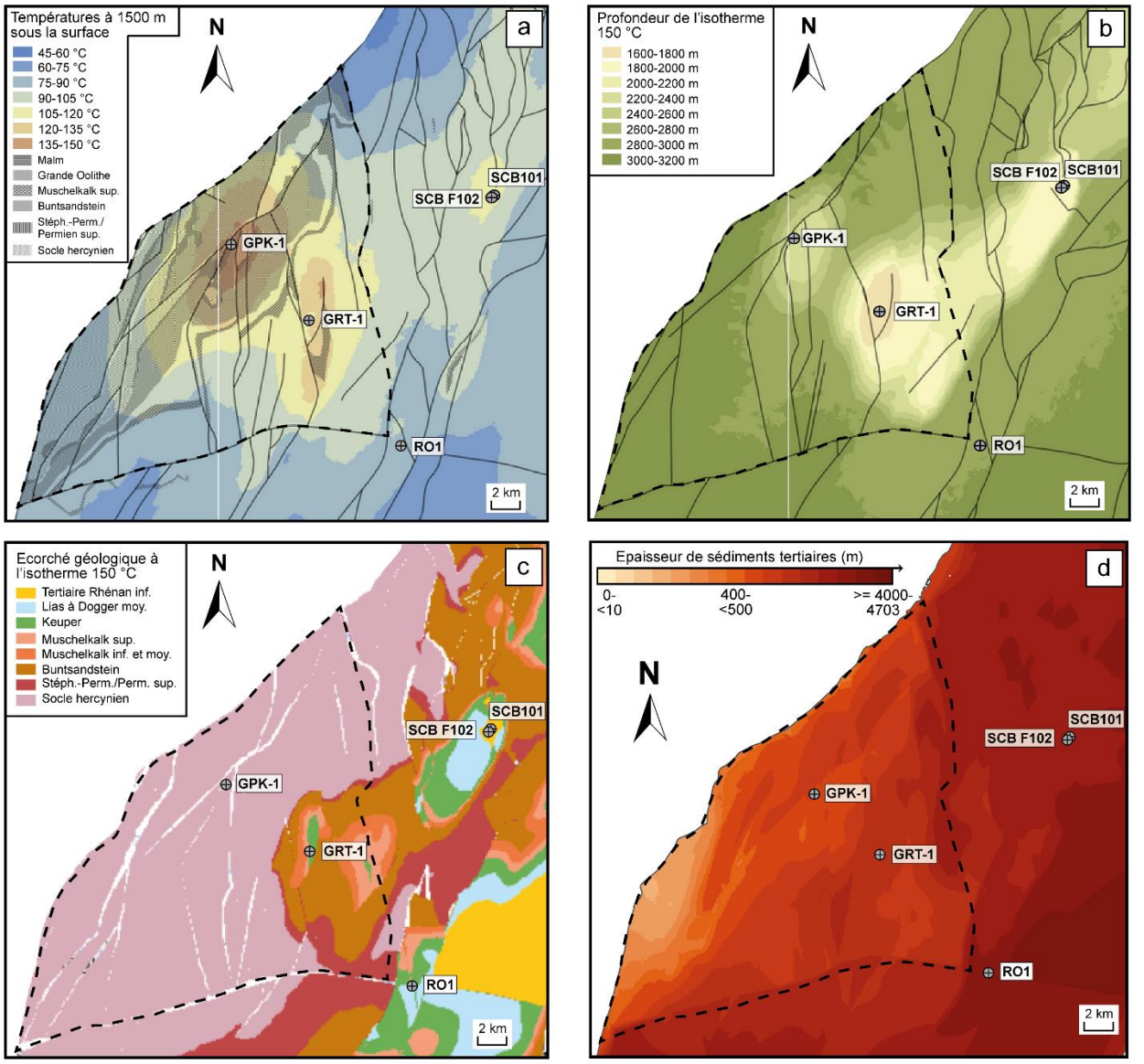


Figure 6.2.1: Cartes simplifiées du secteur de Pechelbronn construites à partir du visualisateur de carte GeORG (Équipe du projet GeORG, 2013), indiquant les positions des puits de calibration et le sous-bassin de Pechelbronn en pointillés noirs. *a. Carte représentant les gammes de température à 1500 m sous la surface au niveau du secteur de Pechelbronn. b. Carte représentant les profondeurs de l'isotherme 150°C au niveau du secteur de Pechelbronn. c. Ecorché géologique à l'isotherme 150°C au niveau du secteur de Pechelbronn. d. Carte représentant l'épaisseur des sédiments tertiaires (m) au niveau du secteur de Pechelbronn.*

La combinaison des différents critères de sélection décrits précédemment a permis de cibler quatre zones d'intérêt : Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1), Rittershoffen (puits GRT-1), Scheibenhard (puits SCB 101 et F102) et Roeschwoog (puits RO1). Les zones de Soutz-sous-Forêts et Rittershoffen sont situées au sein du sous-bassin de Pechelbronn tandis que les zones de Scheibenhard et Roeschwoog se trouvent respectivement au nord-est et au sud-est de celui-ci (**Figure 6.2.1**). Les distinctions de ces quatre zones déterminées à partir des critères de sélection sont listées dans la **Table 6.2.1**.

Localisation	Code des puits de calibration	Maturité thermique mesurée	Position structurale des roches-mères	Post-rift traversé par les puits de calibration	Anomalie thermique (basée sur la **Figure 6.2.1**a)
Kutzenhausen/ Soultz-sous-Forêts	GPK-1	T_{max} (°C) Rock-Eval et PRV (%)	Roches-mères liasiques au toît de la faille principale	Absent	**135-150 °C** à 1500 m sous la surface
Rittershoffen	GRT-1		Roches-mères liasiques au toît de la faille principale	**≈ 400 m** Série Grise	**105-135 °C** à 1500 m sous la surface
Scheibenhard	SCB-101 SCB F102		Roches-mères liasiques au mur de la faille principale	**368 m** Fm. de Niederroerden ; **454 m** Série Grise	**105-120 °C** à 1500 m sous la surface
Auenheim/ Roeschwoog	RO1/4749		Roches-mères liasiques au mur de la faille principale	**983 m** Fm. de Niederroedern ; **454 m** Série Grise	**75-90 °C** à 1500 m sous la surface

Table 6.2.1: Synthèse des caractéristiques ciblées dans le secteur de Pechelbronn pour les zones de Soultz-sous-Forêts, Rittershoffen, Scheibenhard et Roeschwoog.

6.2.2 Construction des modèles conceptuels

Des coupes géologiques synthétiques ont été construites à partir du modèle 3D GeORG (Équipe du projet GeORG, 2013) et validées par l'observation et l'interprétation des profils sismiques de la zone d'étude (Beccaletto et al., 2014). Ces coupes géologiques synthétiques illustrent le système structural principal et le découpage stratigraphique simplifié de chacune des zones d'étude sélectionnées. Autrement dit, seuls les paramètres géologiques importants, de premier ordre, ont été représentés afin de ne pas compliquer inutilement les modélisations par la présence de paramètres géologiques secondaires (par exemple par les failles mineures). Ces coupes géologiques sont représentatives d'une réalité plus complexe et sont représentées dans la **Figure 6.2.2** (échelle 1:1). Les positions des coupes sont données plus loin (paragraphe **6.4**).

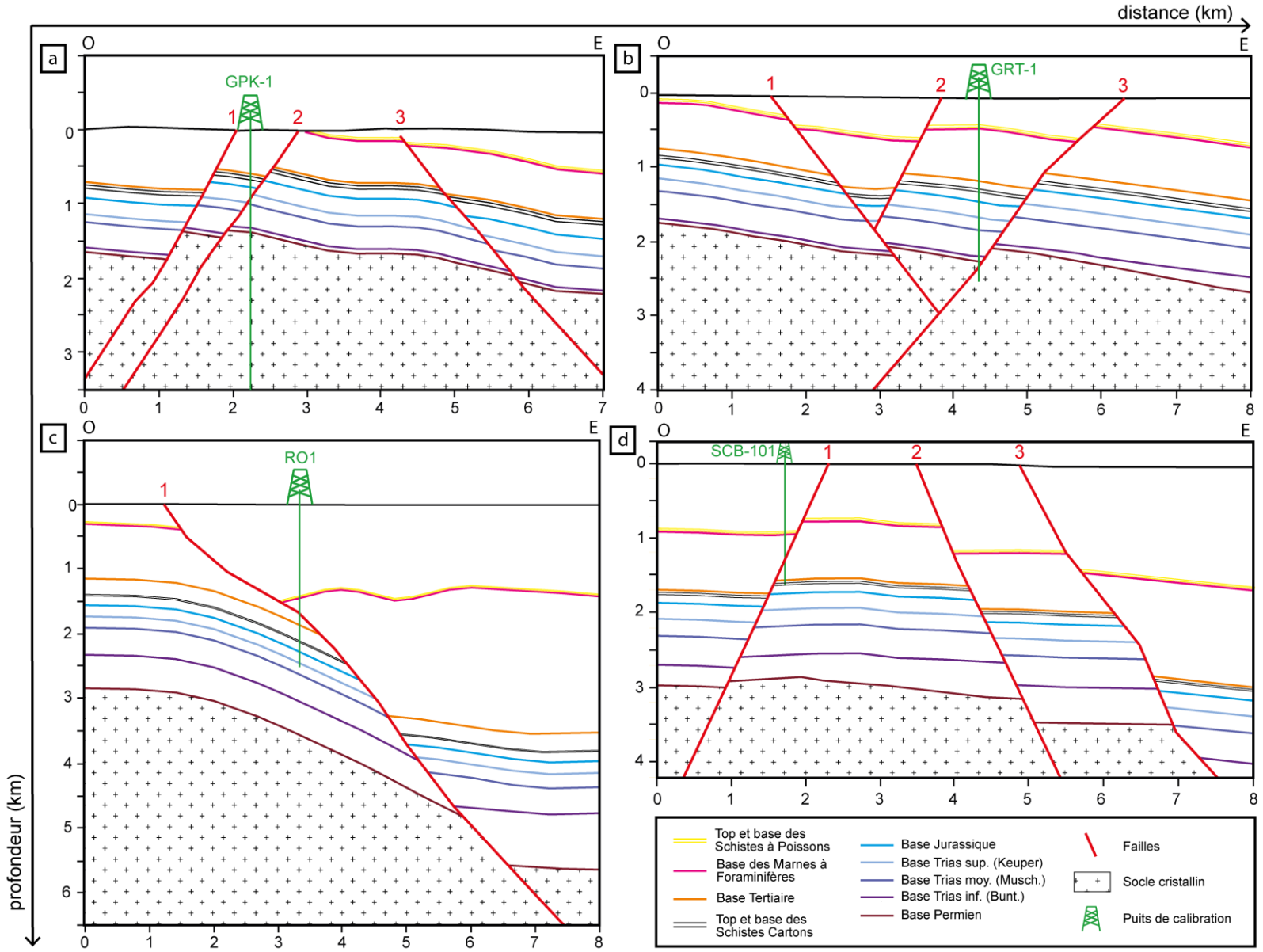


Figure 6.2.2: Coupes géologiques synthétiques ouest-est (échelle 1:1) réalisées à partir du modèle 3D GeORG (Équipe du projet GeORG, 2013) et de l'observation des profils sismiques du secteur de Pechelbronn (Beccaletto et al., 2014), avec les horizons des ensembles lithostratigraphiques définis. *a. Soultz-sous-Forêts avec la position du puits GPK-1 (profondeur totale du puits non représentée sur la coupe). b. Rittershoffen avec la position du puits GRT-1. c. Roeschwoog avec la position et la profondeur du puits RO1(4749). d. Scheibenhard avec la position et la profondeur du puits SCB-101. Identification des failles : numérotées de 1 à 3, de l'ouest vers l'est.*

6.2.3 Découpage lithostratigraphique et mix lithologiques

Les formations stratigraphiques ont été regroupées sous forme d'ensembles lithostratigraphiques sur la base du découpage préétabli dans le modèle 3D GeORG (**Table 6.2.2** ; Equipe du projet GeORG, 2013). Les âges absolus assignés à ces ensembles tiennent compte de la synthèse géologique de la zone d'étude et ont été définis à partir de la charte chronostratigraphique proposée par Cohen et al. (2013 ; révisée en 2019).

Âge de fin (Ma)	Base interp. **Figure 6.2.2**	Etage	Ensembles lithostratigraphi--ques modélisés	Mix lithologique	Type d'évènement et estimation de l'épaisseur érodée		Période de rifting
0	-	-	Sommet du modèle	-	-		Post-rift 2
15	-	Langhien	-	-	Erosion	≥ 500-700 m **6.4.2**	
16	-	Burdigalien	-	-	Hiatus		
28		Chattien	Tertiaire Rhénan sup. (GeORG)	Ml(50), Lm(30), Sd(10), Sel(10)	Dépôt		Post-rift 1
31.5		Rupélien	Schistes à Poissons **Roche-mère cénozoïque***	Sh(80), Do(5), Lm(7), PY(8)			
32		Rupélien	Marnes à Foraminifères	Ml(73), Lm(10), Sh(10), GY(7)			
34		Priabonien	Tertiaire Rhénan inf. (GeORG)	Ml(40), Co(25), Sd(15), Lm(10), Do(10)			Syn-rift et early-rift
51	-	Yprésien	-	-	Erosion	460 m	Pré-rift
71	-	Maastrichtien	-	-	Hiatus		
171		Aalénien	de l'Aalénien au Malm inclus	Sil(50), Sd(22), Sh(8), Crb(8), Mica(6)	Dépôt		
181		Toarcien	Schistes Cartons **Roche-mère mésozoïque***	Sh(80), Ml(10), Lm(10)			
201.3		Hettangien	Base Lias	Ml(45), Sh(40), Lm(15)			
237		Carnien	Keuper	Sd(60), Do(20), AN(10), GY(10)			
247.2		Anisien	Muschelkalk	AN(40), Sh(25), Do(25), Sd(10)			
250		Olénékien	Buntsandstein	Sd(90), Sh(5), Do(5)			
298		Assélien	Permo-Carbonifère	Sd(90), Sil(5), Sh(5)			
330	-	Serpukhovien	Socle	Mn(100)			
333	-	Viséen	Base du modèle	-			

Table 6.2.2: Synthèse du découpage lithostratigraphique attribué aux modèles conceptuels avec les âges absolus affectés et les étages correspondants (d'après Cohen et al., 2013 ; révisé en 2019), les mix lithologiques (d'après l'Equipe du projet GeORG, 2013; Ménillet et al., 2015), les types d'évènement (dépôt, érosion ou hiatus) et les périodes de rifting associées (Figure 2.2.4). *roches-mères modélisées à partir du modèle cinétique proposé par Behar et al. (1997) pour un kérogène de type II (Toarcien du Bassin de Paris). *Abréviations : Lm : Calcaires ; Do : Dolomite ; Crb : Carbonates ; Ml : Marnes ; Co: Conglomérats ; Sd : Grès ; Sil : Siltites ; Sh : Argiles ; Mn : Monzogranite ; PY : Pyrite ; GY : Gypse ; AN : Anhydrite.*

Les analyses moléculaires n'ont pas permis d'identifier des critères permettant de distinguer clairement la roche-mère à l'origine des huiles du secteur de Pechelbronn (Hettangien/Sinémurien et/ou Toarcien ; paragraphe **4.6**), d'autant plus que des mélanges de sources sont possibles. Seuls les résultats de maturation artificielle semblent suggérer une contribution significative des Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien (paragraphe **4.5**). Cependant, la faible différence de profondeur entre l'Hettangien/Sinémurien et le Toarcien et la disponibilité des données cinétiques de la littérature ont conduit à choisir les Schistes Cartons du Toarcien et par ailleurs les Schistes à Poissons du Rupélien comme roches-mères de référence dans les modélisations (identifiées par un astérisque dans la **Table 6.2.2**).

Ces roches-mères ont été modélisées à partir du modèle cinétique de Behar et al. (1997), basé sur l'analyse d'un kérogène de type II du Toarcien du Bassin de Paris. Les sommets et les bases des roches-mères à modéliser ont été identifiés à partir des logs fondamentaux des puits de calibration sélectionnés afin de déterminer leurs épaisseurs. Les épaisseurs déduites ont ensuite été considérées comme isopaques sur l'ensemble des coupes géologiques synthétiques, en cohérence avec l'observation des profils sismiques. Les mélanges (mix) lithologiques des ensembles lithostratigraphiques ont été déduits des données géologiques synthétisées par l'équipe du projet GeORG (Equipe du projet GeORG, 2013). Les mix lithologiques des deux roches-mères modélisées ont été déduit de la notice de la carte géologique de Haguenau (Ménillet et al., 2015).

6.3 Choix des conditions aux limites

6.3.1 Evolution de la paléo-bathymétrie (m)

Pour les quatre modèles, la paléo-bathymétrie (*Paleo-Water Depth*, PWD) a été estimée selon les types de faciès, de 0 m pour les dépôts continentaux à 100 m pour les dépôts d'environnement marin profond (par exemple les Schistes Cartons du Toarcien) (Blaise, 2012; Röhl et al., 2001). Pendant toute la période du Crétacé au Paléocène, la paléo-bathymétrie est considérée comme égale à 0 m. Si des sédiments se sont déposés, ils devaient principalement correspondre à des produits d'érosions ou des paléosols (environnement continental, au sens large) (paragraphe **5.6.4**). L'évolution de la profondeur estimée de la tranche d'eau en fonction du temps est représentée dans la **Figure 6.3.1**.

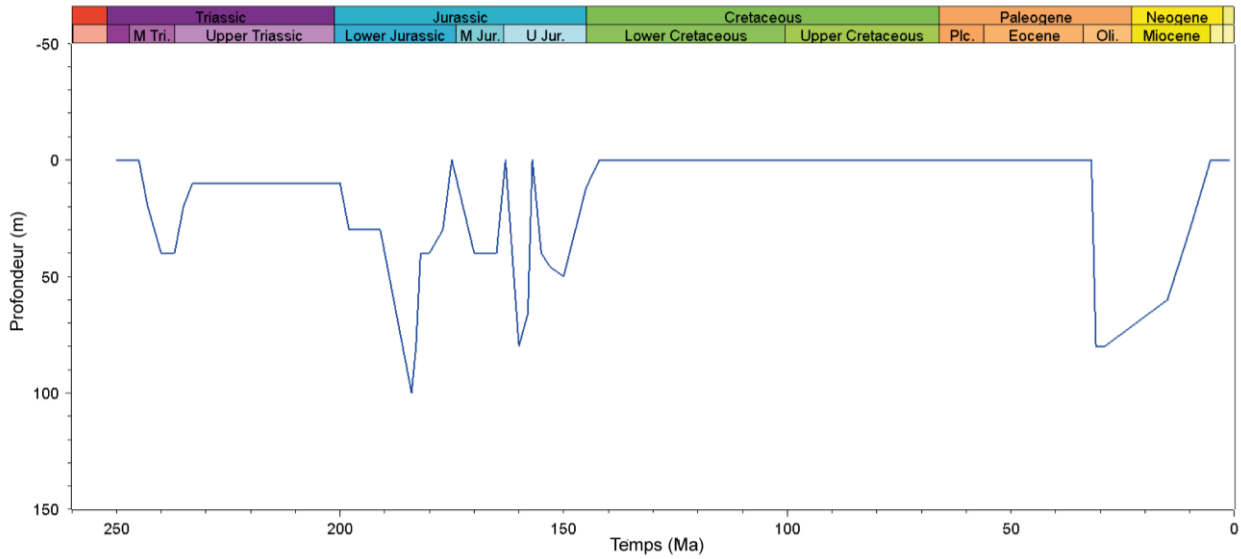


Figure 6.3.1: Evolution de l'épaisseur de la tranche d'eau (m) en fonction du temps pour les quatre modèles conceptuels, proposée selon les types de faciès.

6.3.2 Evolution de la température dans le temps

6.3.2.1 Evolution de la température à l'interface eau-sédiment (°C)

L'évolution de la température à l'interface eau-sédiment (*Sediment-Water Interface Temperature,* SWIT) est issue de la compilation proposée par Bruss (2000), basée sur les études de palynologie et de palynofaciès réalisées par Stahmer (1980), Schuler (1990) et Sittler and Ollivier-Pierre (1994). L'évolution de la température de surface estimée de la zone d'étude en fonction du temps est représentée dans la **Figure 6.3.2**.

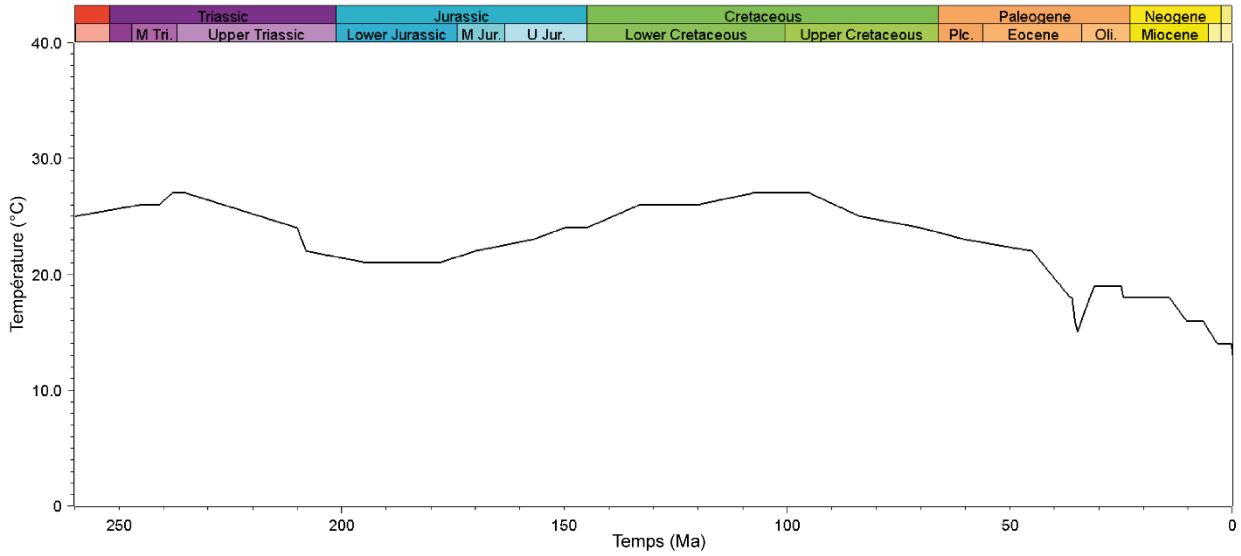


Figure 6.3.2: Evolution de la température (°C) à l'interface eau-sédiment (Sediment-Water Interface Temperature, SWIT) en fonction du temps, basée sur Bruss (2000) et réalisée à partir de Stahmer (1980), Schuler (1990) et Sittler and Ollivier-Pierre (1994).

6.3.2.2 Evolution du flux de chaleur (mW/m²)

L'évolution du flux de chaleur en fonction du temps est celle de l'étude de Bossennec et al. (2021). Les auteurs ont estimé le flux de chaleur en fonction du temps en considérant une calibration utilisant le PRV (%), initialement proposée par Böcker (2015) dans le Fossé Rhénan. La calibration proposée par Bossennec et al. (2021) se base sur l'ajustement de la température simulée (modélisation thermique de bassin) par la température dérivée du $\delta^{18}O$ mesuré dans les surcroissances de quartz du Buntsandstein du Fossé Rhénan. L'évolution du flux de chaleur correspondante est représentée dans la **Figure 6.3.3**. L'épisode hydrothermal daté autour de 150 Ma (Blaise et al., 2016) n'a pas été considéré comme « pic thermique » dans l'étude de Bossennec et al. (2021), mais se situe toutefois dans la même gamme de valeur que le pic identifié à environ 180 Ma (73 mW/m² contre 80 mW/m²). Les flux de chaleur actuels (à 0 Ma) sont basés sur les flux de chaleur de surface propres à chacune des zones étudiées (paragraphe **6.4.4**).

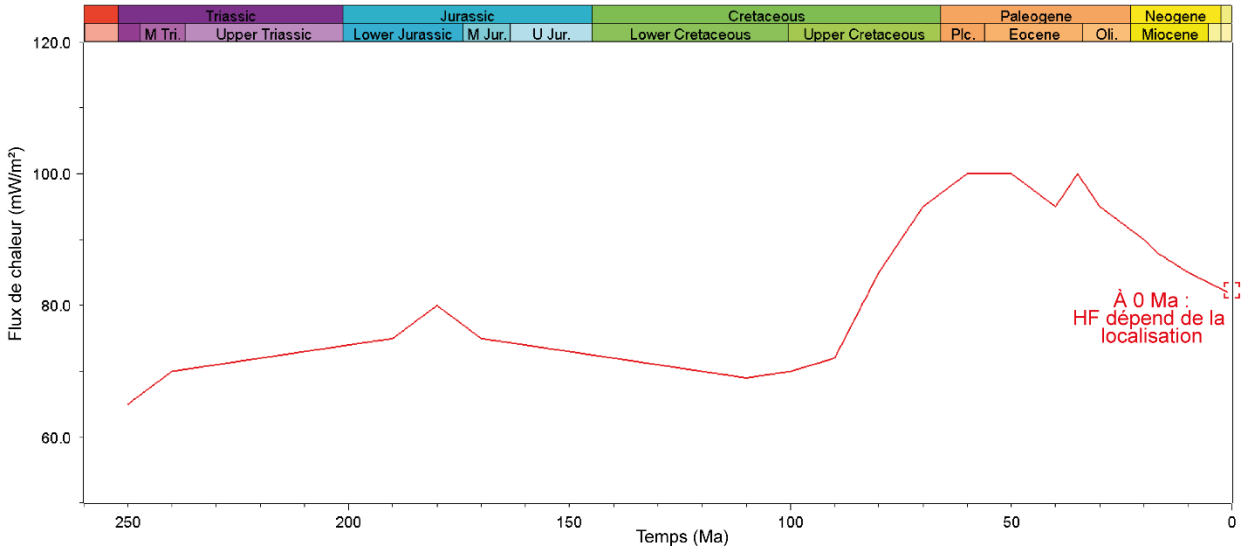


Figure 6.3.3: Evolution du flux de chaleur (mW/m²) en fonction du temps (basée sur Bossennec et al., 2021). *La valeur actuelle du flux de chaleur (0 Ma) n'est pas représentée ici car elle varie en fonction de la position de la coupe géologique synthétique (**Figure 6.2.2**).*

6.4 Postulats de départ

6.4.1 Activité des failles

Les géométries des dépôts et leurs relations avec les failles ont été observées sur les profils sismiques de la zone d'étude (Beccaletto et al., 2014). Ces observations ont permis de déterminer les principales périodes d'activité des failles majeures du secteur et de les qualifier en syn-rift et/ou post-rift. La synthèse de ces observations est représentée dans la **Figure 6.4.1**. Les failles observées peuvent être héritées de l'histoire pré-rift mésozoïque ou hercynienne, toutefois leur héritage structural n'est pas discuté ici. Dans l'entièreté du Fossé Rhénan, les Couches de Pechelbronn sont associées à la période syn-rift (géométries de dépôt « en éventail » des Couches de Pechelbronn en relation avec les failles). Dans le sous-bassin de Pechelbronn, seule la jonction des failles au niveau de Soultz-sous-Forêts a été définie comme syn-rift (**Figure 6.4.1**). De plus, l'observation des profils sismiques révèle que les dépôts et les structures syn-rift sont recouverts et scellés par le dépôt des Marnes à Foraminifères (base de la Série Grise ; paragraphe **2.3.3.1**), qui marquent l'arrêt de l'activité tectonique et le début de la transgression marine post-rift 1. Ainsi, les failles recoupant les dépôts de la Série Grise et du Worms-Subgroup (paragraphe **2.3.3.2**) sont qualifiées de post-rift.

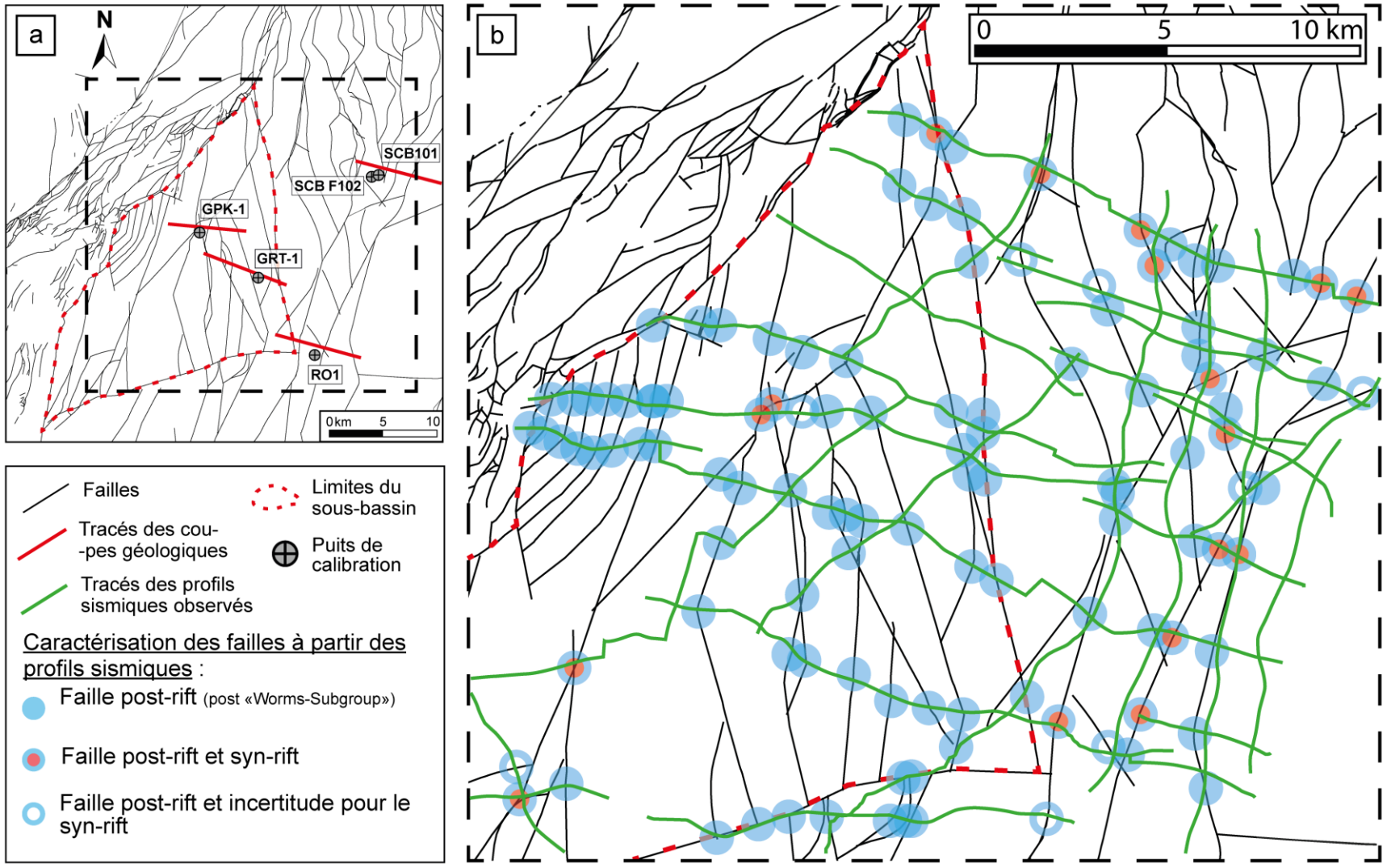


Figure 6.4.1: Carte structurale détaillée de la zone d'étude avec les limites du sous-bassin de Pechelbronn, réalisée à partir des données BRGM. *a. La zone encadrée en pointillés noirs correspond à la zone étudiée à partir des profils sismiques (Beccaletto et al., 2014). b. Zoom sur la zone étudiée : les ronds bleus correspondent à l'intersection d'un profil sismique avec une faille post-rift (post Worms-Subgroup ; paragraphe **2.3.3.2**), les ronds rouges entourés en bleu correspondent à l'intersection avec une faille syn- et post-rift et les cercles bleus à l'intersection avec une faille ayant joué au moins au post-rift (incertitude pour le syn-rift).*

Les observations établies à partir des profils sismiques ont été transposées aux coupes géologiques synthétiques afin d'attribuer des périodes d'activité aux failles majeures à modéliser (numérotées de 1 à 3, d'ouest en est ; **Figure 6.2.2**). La quasi-totalité des failles du sous-bassin de Pechelbronn ont joué au cours du post-rift. Toutes les failles représentées sur la coupe de Soultz-sous-Forêts ont été actives au syn-rift (37-32 Ma) et au post-rift (15-0 Ma) (**Table 6.4.1**). En revanche, la structure en fleur représentée sur la coupe de Rittershoffen (**Figure 6.2.2**) a été active au post-rift uniquement (15-0 Ma ; **Figure 6.4.1**) (**Table 6.4.1**). Les failles à l'ouest sur la coupe de Scheibenhard (1 et 2 ; **Figure 6.2.2**) ont joué uniquement au post-rift (15-0 Ma ; **Figure 6.4.1**), contrairement à la faille située à l'est de la coupe (3 ; **Figure 6.2.2**), qui a été active également au syn-rift (37-32 Ma ; **Figure 6.4.1**) (**Table 6.4.1**). Concernant la coupe géologique synthétique de Roeschwoog, la faille représentée sur la coupe synthétique a été active au syn-rift (37-32 Ma) et au post-rift (15-0 Ma) (**Figure 6.4.1** et **Table 6.4.1**).

Trois stades de rifting ont été déterminés concernant les périodes d'activités des failles : syn-rift, post-rift n°1 et post-rift n°2 (**Table 6.4.1**). Ici, le syn-rift correspond principalement à la période de dépôt des Couches de Pechelbronn (**Table 6.2.2**), comprise entre 37 et 32 Ma (**Table 6.4.1**). Le post-rift n°1 correspond à la période de dépôt de la Série Grise (fin Rupélien), des Couches de Niederroedern, des Couches à Cérithes et des Couches à Hydrobies (Chattien-Aquitanien) (**Table 6.2.2**), comprise ici entre 32 et 15 Ma (**Table 6.4.1**). Le post-rift n°2 correspond à la période de non-dépôt généralisé à l'ensemble du Fossé Rhénan ainsi qu'à la fin de l'histoire tectono-sédimentaire du fossé (Plio-Quaternaire) (**Table 6.2.2**), comprise entre 15 et 0 Ma (**Table 6.4.1**). Pour faciliter les modélisations numériques de migration de fluides, les failles ayant été actives à une période donnée sont considérées comme perméables (« ouvertes »), sinon comme imperméables (« fermées ») (**Table 6.4.1**). En raison des limites de modélisation rencontrées dans PetroMod©, une période courte « de fermeture » (1 Ma) a été ajoutée avant chaque période « d'ouverture » des failles (de 38 à 37 Ma et de 16 à 15 Ma ; **Table 6.4.1**).

Nom de la coupe	N° faille d'ouest (1) en est (3)	Période	Âge (Ma) de	Âge (Ma) à	Rôle	Période de rifting associée
Scheibenhard	3	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	32	15	Fermé	Post-rift n°1
		3	37	32	Ouvert	Syn-rift
		4	38	37	Fermé	
	2	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	16	15	Fermé	
	1	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	16	15	Fermé	
Soultz-sous-Forêts	3	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	32	15	Fermé	Post-rift n°1
		3	37	32	Ouvert	Syn-rift
		4	38	37	Fermé	
	2	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	32	15	Fermé	Post-rift n°1
		3	37	32	Ouvert	Syn-rift
		4	38	37	Fermé	
	1	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	32	15	Fermé	Post-rift n°1
		3	37	32	Ouvert	Syn-rift
		4	38	37	Fermé	
Rittershoffen	3	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	16	15	Fermé	
	2	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	16	15	Fermé	
	1	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	16	15	Fermé	
Roeschwoog/ Auenheim	1	1	15	0	Ouvert	Post-rift n°2
		2	32	15	Fermé	Post-rift n°1
		3	37	32	Ouvert	Syn-rift
		4	38	37	Fermé	

Table 6.4.1: Synthèse des paramètres attribués aux failles représentées sur les coupes de Scheibenhard, Soultz-sous-Forêts, Rittershoffen et Roeschwoog avec leur code (de 1 à 3, d'ouest en est ; Figure 6.2.2), leurs périodes d'activité en âge absolu (Ma) et leur rôle perméable (drain : ouvert) ou imperméable (barrière : fermé).

6.4.2 Calibration et modélisation des paléo-épaisseurs pré-rift

La reconstitution de l'histoire d'enfouissement et de l'histoire thermique pré-rift, du Permien au Paléocène, est décrite dans le chapitre **5**. Les résultats des modélisations thermiques 1D pré-rift à early-rift indiquent que la période d'érosion majeure Crétacé/Paléocène peut être modélisée en considérant le scénario suivant : dépôt de 160 m de Jurassique moyen (Bajocien, Bathonien, Callovien ; **Table 5.5.1**) puis dépôt de 300 m de Jurassique supérieur (Malm) de 160 à 145.1 Ma, suivi d'une période de hiatus de 140 à 70 Ma, puis de l'érosion complète du Malm, du Callovien et du Bathonien et de l'érosion partielle du Bajocien (50 m), de 60 à 50 Ma. Ce scénario, qualifié de « simple » par comparaison avec les autres tests de simulation (paragraphe **5.6**), est employé dans les modèles thermiques 2D. Une deuxième période d'érosion majeure affecte l'histoire du Fossé Rhénan au cours du Miocène. Du point de vue de la modélisation numérique, les formations stratigraphiques érodées au Crétacé/Paléocène et au Miocène n'ont pas pu être modélisées comme des ensembles lithostratigraphiques distincts (problèmes inhérents au logiciel).

Pour contourner ce problème, l'épaisseur de la première formation stratigraphique ayant été préservée de l'érosion est complétée par une épaisseur de sédiments érodés (estimée des résultats de modélisation thermique de bassin). L'addition de l'épaisseur maximale estimée est ajoutée au début de leur dépôt (en Ma). Ainsi, l'épaisseur de l'Aalénien préservé a été additionnée de 460 m de Jurassique moyen et supérieur à 171 Ma. Suite à l'ajout de ces 460 m, une période de hiatus sédimentaire est considérée de 171 à 71 Ma, puis leur érosion est simulée de 71 à 51 Ma. Le même principe est appliqué pour l'ajout de sédiments d'âge Chattien-Aquitanien.

6.4.3 Paléo-épaisseurs post-rift (sédiments d'âge Chattien et Aquitanien)

6.4.3.1 Hétérogénéité des paléo-épaisseurs post-rift

La deuxième érosion majeure a lieu au cours du Miocène et affecte particulièrement la partie ouest du segment central du Fossé Rhénan. L'estimation de la profondeur maximale d'enfouissement atteinte au cours du Miocène est obscurcie par l'individualisation tectonique du secteur de Pechelbronn par rapport aux segments nord et sud (paragraphe **2.3.3.2**). Les dépôts post-rift correspondent à la Série Grise (Rupélien), aux Couches de Niederroedern, aux Couches à Cérithes et aux Couches à Hydrobies (*Worms-subgroup*) (paragraphe **2.3.3**). Selon la position des coupes géologiques synthétiques réalisées, la série sédimentaire post-rift a été partiellement ou totalement érodée (**Figure 6.2.2**). Ainsi, les épaisseurs des dépôts tertiaires préservés actuellement dans le sous-bassin de Pechelbronn sont particulièrement hétérogènes (**Figure 6.2.1**). Cette hétérogénéité est la conséquence : 1) du basculement et de l'érosion graduelle (du milieu à la fin du Miocène) des séries préalablement déposées (post-rift n°1) ; et de 2) l'activation (ou la réactivation) des failles à environ 15 Ma et de l'érosion subséquente (paragraphe **2.3.3.2**).

L'épaisseur de la Série Grise est globalement isopaque à l'échelle du Fossé Rhénan et les épaisseurs de l'ensemble de la série sédimentaire qualifiée ici de post-rift n°1 (paragraphe **6.4.2**) peuvent être considérées uniformes à l'échelle du sous-bassin de Pechelbronn. En revanche, les épaisseurs des dépôts d'âge Chattien-Aquitanien (Couches de Niederroedern, Couches à Cérithes et Couches à Hydrobies) ne sont pas isopaques entre le nord, le centre et le sud du Fossé Rhénan, ainsi qu'entre l'ouest et l'est de sa partie centrale. Comme décrit précédemment (paragraphe **2.3.3.2**), les parties nord, centrale et sud du fossé ont évolué individuellement et de façon dissemblable au cours du Miocène inférieur et moyen (du Serravallien jusqu'au Pliocène ; Perner, 2018). Plus localement, le segment nord et l'est du segment central du Fossé Rhénan ont des taux de sédimentation bien plus importants que le sous-bassin de Pechelbronn. Pour ces raisons, l'estimation des paléo-épaisseurs de sédiments érodés au cours du Miocène dans le sous-bassin de Pechelbronn ne peut être basée sur une approche représentative à l'échelle du Fossé Rhénan.

Ainsi, les paléo-épaisseurs post-rift de chacune des coupes géologiques synthétiques étudiées sont estimées localement. Les zones de Soultz-sous-Forêts et de Rittershoffen sont situées dans le sous-bassin de Pechelbronn et leurs coupes synthétiques révèlent des épaisseurs faibles en sédiments post-rift, contrairement à Scheibenhard et Roeschwoog (**Figure 6.2.1**) qui se trouvent à l'est du sous-bassin de Pechelbronn et qui correspondent au prolongement ouest/sud-ouest du fossé de Rastatt (**Figure 6.4.2**).

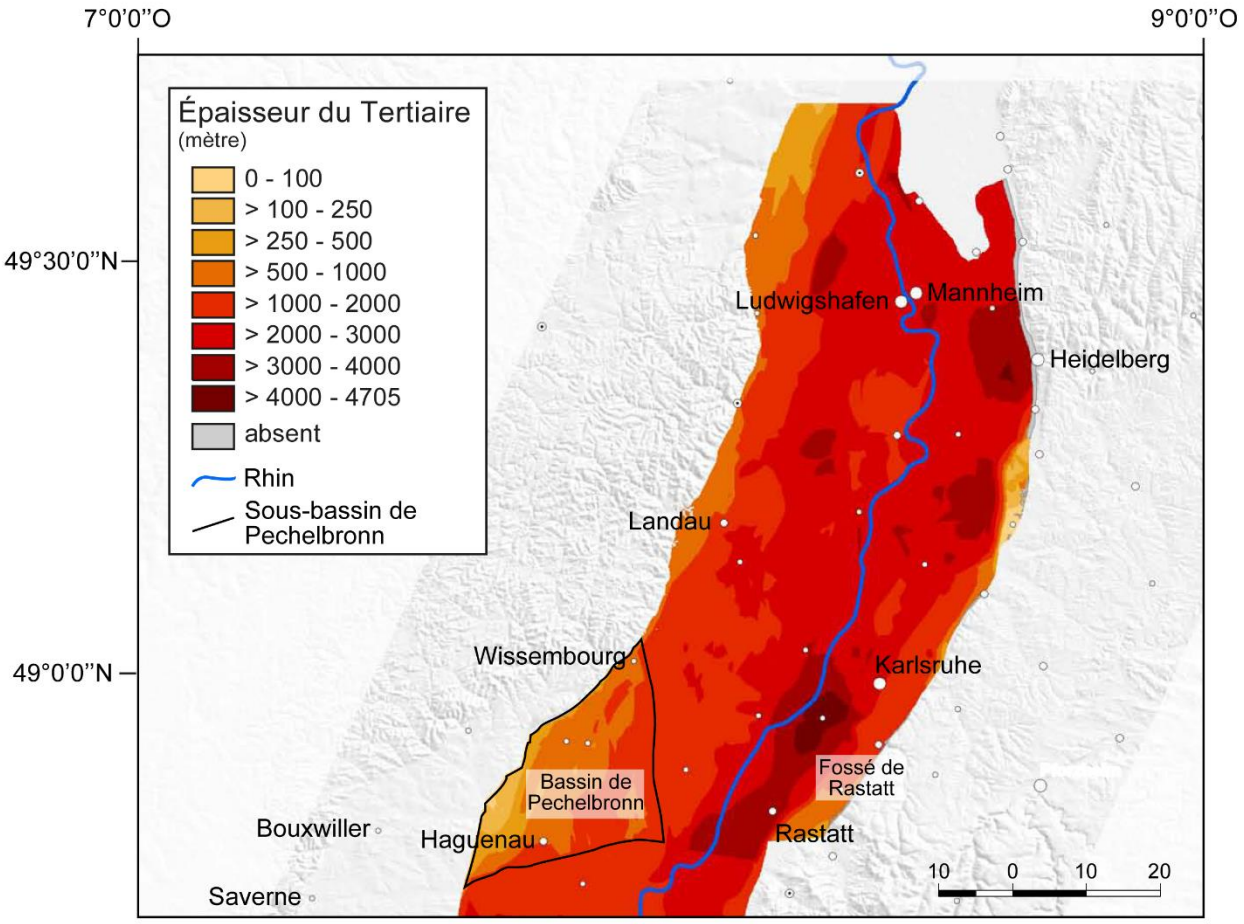


Figure 6.4.2: Carte de l'épaisseur du Tertiaire (m) au niveau du segment central et du segment nord du Fossé Rhénan, avec les limites du sous-bassin de Pechelbronn représentées en noir (modifiée à partir de l'Equipe du projet GeORG, 2013).

6.4.3.2 Estimation et attribution des paléo-épaisseurs post-rift

La coupe de Roeschwoog inclue la limite structurale entre l'est du sous-bassin de Pechelbronn et le prolongement ouest du fossé de Rastatt (**Figure 6.2.1** et **Figure 6.4.2**). Ainsi, l'épaisseur des sédiments préservés actuellement à l'est de la coupe de Roeschwoog (fossé de Rastatt), c'est-à-dire environ 1200 m au-dessus des Schistes à Poissons, est considérée en premier lieu comme l'épaisseur maximale potentielle de sédiments d'âge Chattien-Aquitanien qui ont été érodés au sein du sous-bassin de Pechelbronn. Cette hypothèse est donc retenue pour la modélisation thermique des coupes synthétiques de Soultz-sous-Forêts et de Rittershoffen. Pour ces zones-là, la formation stratigraphique qui précède la discordance Miocène est sommée d'une épaisseur de sédiments déduite de la coupe de Roeschwoog, de manière à traduire environ 1200 m de sédiments au-dessus des Schistes à Poissons (voir ci-dessous). Pour les coupes synthétiques de Roeschwoog et de Scheibenhard, les épaisseurs maximales de sédiments post-rift préservés sur les coupes ont été uniformisées latéralement.

L'estimation et l'uniformisation des épaisseurs des sédiments post-rift d'âge Chattien-Aquitanien varient donc en fonction de la coupe étudiée :

- A Roeschwoog : uniformisation du post-rift selon une épaisseur d'environ 1200 m au-dessus des Schistes à Poissons ;
- A Soultz-sous-Forêts : uniformisation du post-rift préservé à l'est de la coupe (base Série Grise) puis complément de post-rift ≥ 700 m ;
- A Rittershoffen : uniformisation du post-rift préservé (Série Grise) puis complément de post-rift ≥ 500 m ;
- A Scheibenhard : uniformisation du post-rift selon une épaisseur d'environ 1350 m.

Les paléo-épaisseurs de sédiments post-rift, uniformisées ou déduites, ont été ajoutées dans les modèles à 28 Ma. L'ajustement des paléo-épaisseurs à 28 Ma est ensuite relayée par une période de hiatus sédimentaire (de 28 à 16 Ma), puis par une période d'érosion (à 16-15 Ma ; **Table 6.4.1**).

6.4.4 Flux de chaleur actuel

Le flux de chaleur basal considéré dans les modélisations thermiques de bassin (PetroMod©) ne correspond pas au flux de chaleur situé à la base de la croûte, mais plutôt au flux de chaleur de surface. Les flux de chaleur de surface actuels dans le sous-bassin de Pechelbronn varient de 100-110 mW/m² (Lucazeau and Vasseur, 1989) à environ 140-150 mW/m² à Soultz-sous-Forêts (Bächler et al., 2003). Les flux de chaleur de surface actuels sont issus de la littérature et sont intégrés pour modéliser la présence des anomalies thermiques positives qui existent à Soultz-sous-Forêts, à Rittershoffen et à Scheibenhard (**Figure 6.2.1** et **Table 6.2.1**). Ainsi, à Soultz-sous-Forêts, le flux de chaleur actuel considéré dans le modèle à 0 Ma est de 150 mW/m² (Kohl and Mégel, 2007). A Rittershoffen, le flux de chaleur considéré est de 130 mW/m² (Vallier et al., 2018). Cette valeur a été transposée également à la région de Scheibenhard, qui manifeste une anomalie thermique comparable à celle de Rittershoffen (Guillou-Frottier et al., 2013). En revanche, la région de Roeschwoog ne manifeste pas d'anomalie thermique. Ainsi, la valeur du flux de chaleur actuel régional est donc issue de l'étude de Bossennec et al. (2021) et correspond à 82 mW/m².

6.5 Résultats des modélisations thermiques de bassin en 2D

6.5.1 Paramètre T_{max} Rock-Eval (°C) pour les modélisations thermiques de bassin en 2D

Le paramètre T_{max} Rock-Eval (°C) est communément exploité pour estimer l'état de maturité thermique des matières organiques. Le but ici est de comparer les valeurs de T_{max} mesurées avec les valeurs simulées par la modélisation thermique de bassin, pour chaque modèle 2D considéré. L'évolution du T_{max} a été simulée à partir du modèle cinétique proposé par Behar et al. (1997). Les valeurs de T_{max} mesurées (croix noires) et simulées (courbes rouges) pour chacun des puits de calibration sont représentées en fonction de la profondeur dans la **Figure 6.5.1** (1D extraite de la 2D).

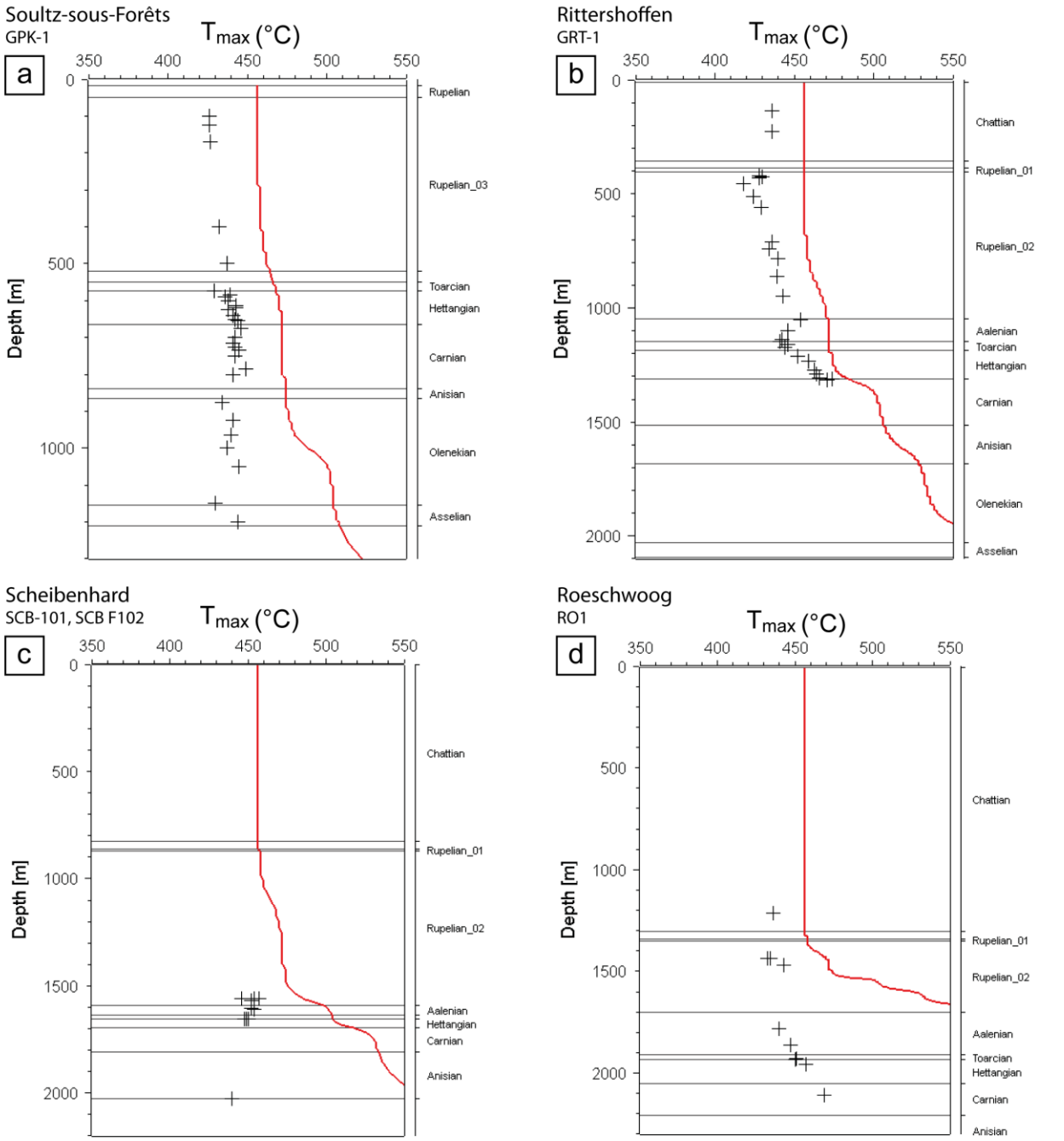


Figure 6.5.1: Evolution du T_{max} (°C) mesuré (croix noire) et simulé (courbe rouge ; cinétique selon Behar et al., 1997) en fonction de la profondeur, centrée sur les mesures réalisées et en fonction de la gamme de T_{max} 350-550 °C (PetroMod© 2D). *a. Résultats pour le secteur de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1), de 0 à 1300 m de profondeur. b. Résultats pour le secteur de Rittershoffen (puits GRT-1), de 0 à 2100 m de profondeur. c. Résultats pour le secteur de Scheibenhard (puits SCB-101 et SCB F102), de 0 à 2200 m de profondeur. d. Résultats pour le secteur de Roeschwoog (puits RO1), de 0 à 2300 m de profondeur.*

D'après la **Figure 6.5.1**, les valeurs de T_{max} mesurées dans les puits de calibration sont globalement comprises entre 420 et 455°C. Dans le puits GPK-1 (Soultz-sous-Forêts), les valeurs mesurées ne varient que très peu en fonction de la profondeur (≈ 425-450 °C). Le profil T_{max} en fonction de la profondeur apparait vertical (**Figure 6.5.1**a ; même observation que pour Espitalié et al., 1988a). Dans le puits GRT-1 (Rittershoffen), les T_{max} mesurés sont compris entre environ 410 et 470 °C (**Figure 6.5.1**b). Toutefois, les valeurs mesurées dans les formations cénozoïques ne varient presque pas, à l'inverse des valeurs mesurées dans les formations mésozoïques qui augmentent en fonction de la profondeur, en particulier dans le Lias. Dans les puits situés à Scheibenhard (SCB-101 et SCB F102), peu de mesures de T_{max} ont été conservées suite à la vérification de leur conformité à partir des pyrogrammes (paragraphe **3.4** ; **Figure 4.1.7**). Les valeurs de T_{max} conservées ont été mesurées à des profondeurs très proches et sont comprises entre 440 et 450°C (**Figure 6.5.1**c). Pour finir, les valeurs de T_{max} mesurées dans le puits RO1 (Roeschwoog) varient entre environ 430-470 °C (**Figure 6.5.1**b). De même que pour le puits GRT-1, les T_{max} des formations cénozoïques sont relativement constantes tandis que les valeurs mesurées pour les formations mésozoïques augmentent progressivement en fonction de la profondeur (**Figure 6.5.1**).

Les mesures de T_{max} réalisées dans les formations cénozoïques sont peu nombreuses, exceptés pour les puits GRT-1 et GPK-1. Alors que les valeurs de T_{max} sont plutôt faibles dans le puits GPK-1 (≤ 437 °C), elles varient de 418 à 454 °C dans le puits GRT-1. Pour tous les puits, les T_{max} mesurés dans les formations mésozoïques indiquent qu'elles ont passé la fenêtre à huile (> 435 °C). Toutefois, pour tous les modèles thermiques, le T_{max} simulé est surestimé par rapport aux valeurs mesurées (**Figure 6.5.1**). D'après Blaise (2012), les cinétiques proposées par le logiciel PetroMod© surestiment systématiquement le T_{max}, donc ne peuvent être utilisées avec fiabilité pour calibrer l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin.

6.5.2 Mise à l'écart du T_{max} pour les calibrations des modèles thermiques 2D

Le T_{max} simulé à partir du modèle cinétique de Behar et al. (1997) est surestimé par rapport aux valeurs mesurées (**Figure 6.5.1**). Cela implique que pour faire correspondre les valeurs simulées aux valeurs mesurées, il faut soit retirer de l'épaisseur de sédiments d'âge Chattien et Aquitanien (scénario 1), soit abaisser considérablement le flux de chaleur (scénario 2). Ces deux scénarios ont été testés pour les secteurs situés dans le sous-bassin de Pechelbronn, c'est-à-dire Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1) et Rittershoffen (puits GRT-1), en supposant un flux de chaleur extrêmement bas du Permien à l'actuel (65 mW/mm²) ou un non-dépôt de sédiments (hiatus) du Chattien à l'Aquitanien.

Ces tests de simulation ont été effectués en 1D (PetroMod©). Les épaisseurs des formations stratigraphiques traversées par le puits GPK-1 sont issues d'Aichholzer et al. (2016) et de Duringer et al. (2019) pour le puits GRT-1. Les mix lithologiques ont été définis à partir de la notice explicative de la carte géologique de Haguenau (Ménillet et al., 2015) et les âges absolus ont été définis à partir de la charte chronostratigraphique proposée par Cohen et al. (2013 ; révisée en 2019). Les conditions aux limites telles que la paléo-bathymétrie et la température à l'interface eau-sédiments sont les mêmes que décrites précédemment (paragraphe **6.3**). Dans le scénario 1, le flux de chaleur défini précédemment est conservé (paragraphes **6.3.2.2** et **6.4.4**) et les formations considérées comme non-déposées correspondent aux Marnes à Cyrènes, aux Couches de Niederroedern, aux Couches à Cérithes et aux Couches à Hydrobies. Dans le scénario 2, le flux de chaleur le plus bas de l'histoire thermique du Fossé Rhénan correspond à 65 mW/m² et est associé à la base du Trias (250 Ma ; Bossennec et al., 2021). Cette valeur est donc assignée aux modèles de la base du Trias à l'actuel. Dans le scénario 2, les épaisseurs de

sédiments d'âge Chattien et Aquitanien estimées précédemment (environ 1200 m de sédiments au-dessus des Schistes à Poissons ; paragraphe **6.4.3.2**) sont conservées.

Les T_{max} résultants des simulations numériques des deux scénarios sont comparés aux résultats obtenus précédemment pour les conditions aux limites et les postulats préétablis (**Figure 6.5.1** ; paragraphes **6.3.2.2** et **6.4.4**). L'ensemble des résultats est représenté dans la **Figure 6.5.2**.

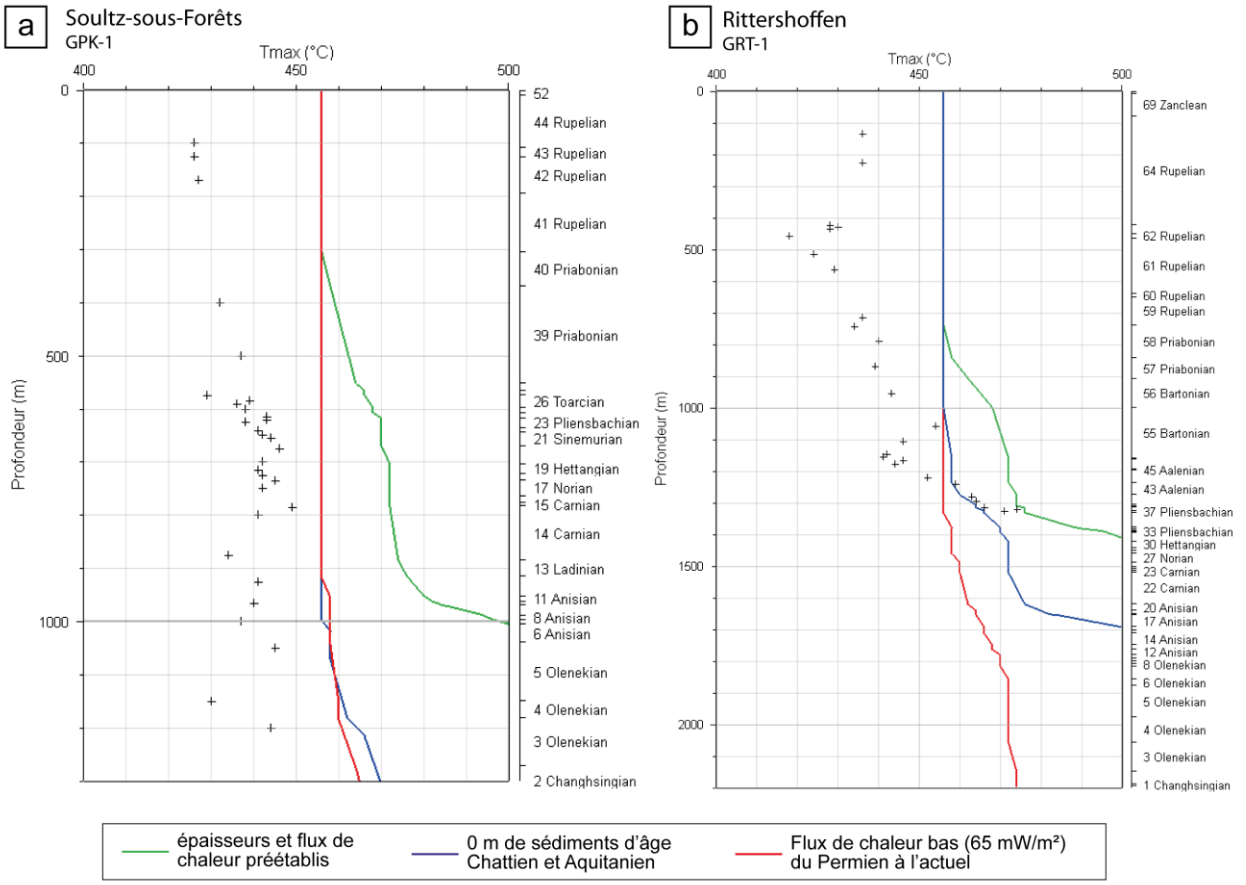


Figure 6.5.2: Evolution du T_{max} (°C) mesuré (croix noires) et simulé (courbes ; à partir de la cinétique de Behar et al., 1997) en fonction de la profondeur, centrée sur les mesures réalisées et en fonction de la gamme de T_{max} 400-500°C (PetroMod© 1D). *La courbe verte : T_{max} simulé à partir des conditions aux limites et des postulats préétablis. La courbe bleue (scénario 1): T_{max} simulé en considérant 0 m de sédiments d'âge Chattien et Aquitanien (flux de chaleur inchangé). La courbe rouge (scénario 2): T_{max} simulé en considérant un flux de chaleurs très bas du Permien jusqu'à l'actuel (65 mW/m²) (épaisseur de sédiments d'âge Chattien et Aquitanien inchangée). a. Résultats du secteur de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1), de 0 à 1300 m de profondeur. b. Résultats du secteur de Rittershoffen (puits GRT-1), de 0 à 2200 m de profondeur.*

Dans la **Figure 6.5.2**, les courbes vertes correspondent au T_{max} simulé à partir des conditions aux limites et des postulats de départ préétablis (similaires aux courbes rouges de la **Figure 6.5.1**a et b). Pour les modélisations 1D du puits GPK-1 (**Figure 6.5.2**a) et du puits GRT-1 (**Figure 6.5.2**b), les courbes de T_{max} simulé sur la base du scénario 1 sont représentées par des en bleu (0 m de sédiments chattiens et aquitaniens) et en rouge pour le scénario 2 (flux de chaleur bas). Pour les deux puits, les T_{max} simulés pour le scénario 1 (courbes bleues) et pour le scénario 2 (courbes rouges) sont encore surestimés par rapport aux valeurs mesurées dans les formations cénozoïques, et convergent légèrement vers les valeurs mesurées dans les formations

mésozoïques (**Figure 6.5.2**). Bien que pour le puits GRT-1, le T_{max} simulé selon le scénario 1 semble correspondre aux quelques valeurs mesurées dans le Toarcien et le Pliensbachien, les valeurs simulées restent globalement trop éloignées des valeurs mesurées.

Les résultats indiquent que les courbes de T_{max} simulé sont globalement trop éloignées des valeurs mesurées, même pour des scénarios absurdes du point de vue géologique. En effet, l'histoire thermique et géologique de la zone d'étude, et plus largement du Fossé Rhénan, ne peuvent corroborer avec un non-dépôt de sédiments de la fin du Rupélien (qui succède aux Couches à Mélettes) jusqu'au début du Plio-Quaternaire (scénario 1) ou avec un flux de chaleur aussi faible du Permien jusqu'à l'actuel (scénario 2). L'écart entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées est lié à la valeur de T_{max} simulé de départ (basé sur Behar et al., 1997), toujours égale à environ 455°C, qui correspond à l'entrée dans la fenêtre à gaz. Les valeurs simulées de T_{max} sont donc systématiquement surestimées, comme l'avait déjà constaté Blaise (2012), qu'importent les ajustements sur le flux de chaleur ou sur l'épaisseur des sédiments.

La démonstration contraposée basée sur un non-dépôt de sédiments d'âge Chattien et Aquitanien (scénario 1) ou sur un flux de chaleur particulièrement faible (scénario 2) permet **d'écarter l'utilisation des valeurs de T_{max} pour calibrer l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin**. De nombreux auteurs ont toutefois utilisé le T_{max} comme proxy pour estimer la maturité thermique (Evenick, 2021), selon des équations qui relient le T_{max} au pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV ou %Ro). L'équation la plus couramment utilisée est celle de Jarvie et al. (2001), qui correspond à : $\boldsymbol{Ro = (0.018 * T_{max}) - 7.16}$. Dans l'ensemble, les équations publiées tendent à se regrouper entre les valeurs T_{max} d'environ 420 à 460 °C et s'écartent au-delà de cet intervalle (Evenick, 2021). Les corrélations équivalentes entre T_{max} et %Ro s'affaiblissent considérablement au début de la fenêtre des gaz secs (%Ro > 1.5 ; Evenick, 2021). L'équation proposée par Jarvie et al. (2001) et celle de Evenick (2021), basée sur la comparaison d'une vingtaine d'équations, ont été utilisées pour calculer les équivalences %Ro à partir des valeurs T_{max} mesurées dans les puits GPK-1 et GRT-1 de cette étude. Les résultats obtenus à partir de l'équation de Jarvie et al. (2001) pour le puits GPK-1 sont plutôt conformes aux %Ro mesurés (écart de ±0.05 % ; non montré ici). Toutefois, les résultats obtenus pour le puits GRT-1 sont très éloignés des valeurs %Ro mesurées, en raison des T_{max} trop élevés (gamme de T_{max} comprise entre 466 et 474 °C ; non montré ici). Ces approximations ne peuvent donc être utilisées pour calibrer et comparer les histoires thermique et d'enfouissement des quatre secteurs d'étude. Pour ces raisons, les valeurs de T_{max} mesurées et les approximations basées sur la relation entre le T_{max} et la réflectance de la vitrinite ne sont pas utilisées dans cette étude. Par conséquent, seules les mesures du Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (PRV ou %Ro) sont utilisées pour calibrer les modélisations thermiques 2D.

.

6.5.3 Calibration des modèles à partir du PRV (%) mesuré *vs*. simulé

La réflectance de la vitrinite est la propriété la plus utilisée pour calibrer et reconstituer les histoires paléo-thermiques des bassins sédimentaires, le plus souvent à l'aide du modèle cinétique « Easy%Ro » (Burnham, 2019), utilisé dans cette étude. Les valeurs mesurées du PRV (%) ou %Ro dans les puits de calibration sont listées dans l'**Annexe 9**. La comparaison des valeurs mesurées (croix noires) avec les valeurs simulées (courbes rouges) sont représentées en 1D (extraites de la 2D) en fonction de la profondeur et illustrées par les **Figure 6.5.3** (GPK-1), **Figure 6.5.4** (SCB F102 et 101), **Figure 6.5.5** (GRT-1) et **Figure 6.5.6** (RO1). Les incertitudes sur les mesures de %Ro (intervalle de confiance de 95 %) sont prises en compte (barres d'erreur).

6.5.3.1 Calibration du secteur de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1)

Les valeurs de réflectance de vitrinite (%Ro) mesurées dans le puits GPK-1 entre la base du Jurassique et le sommet du Keuper sont comprises entre 0.6 %Ro et 1 %Ro (**Figure 6.5.3**).

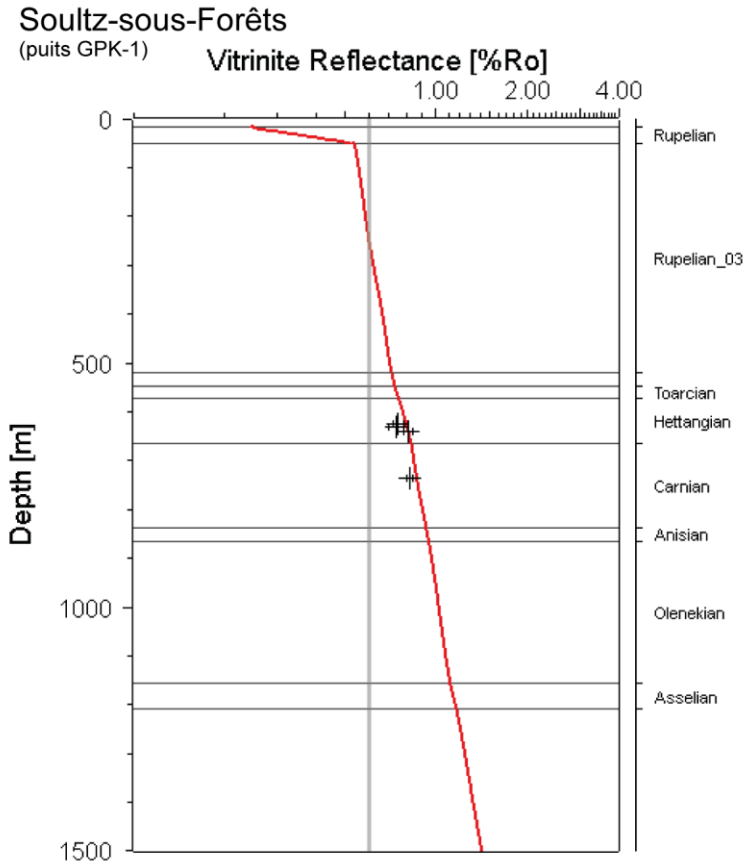


Figure 6.5.3: Evolution de %Ro mesuré dans le puits GPK-1 (croix noires) et simulé (courbe rouge ; Burnham, 2019) en fonction de la profondeur, centrée sur les mesures et la gamme 0.1-4 %Ro (échelle logarithmique), avec l'isoligne 0.6 %Ro en gris clair qui représente l'entrée dans la fenêtre à huile (PetroMod©).

La courbe rouge (%Ro simulé) passe par les croix noires (valeurs mesurées). La simulation est donc corrélée positivement avec les mesures. Ces résultats indiquent que la modélisation thermique 2D de Soultz-sous-Forêts est bien calibrée à partir des conditions aux limites initiales et des postulats de départ préétablis.

6.5.3.2 Calibration du secteur de Scheibenhard (puits SCB-101, F102 et Scheibenhardt 2)

Concernant les puits SCB-101, SCB F102 (Scheibenhard), les données issues de Robert (1985) sont également utilisées (croix rouges ; **Figure 6.5.4**). De plus, les valeurs de réflectance de vitrinite mesurées dans le puits Scheibenhardt 2 publiées par Böcker (2015), prenant en compte les données de Teichmüller (1979) et de rapports non publiés, ont également été utilisées (projetées au niveau des puits SCB-101 et SCB F102) pour la calibration de la coupe synthétique de Scheibenhard (**Figure 6.5.4**).

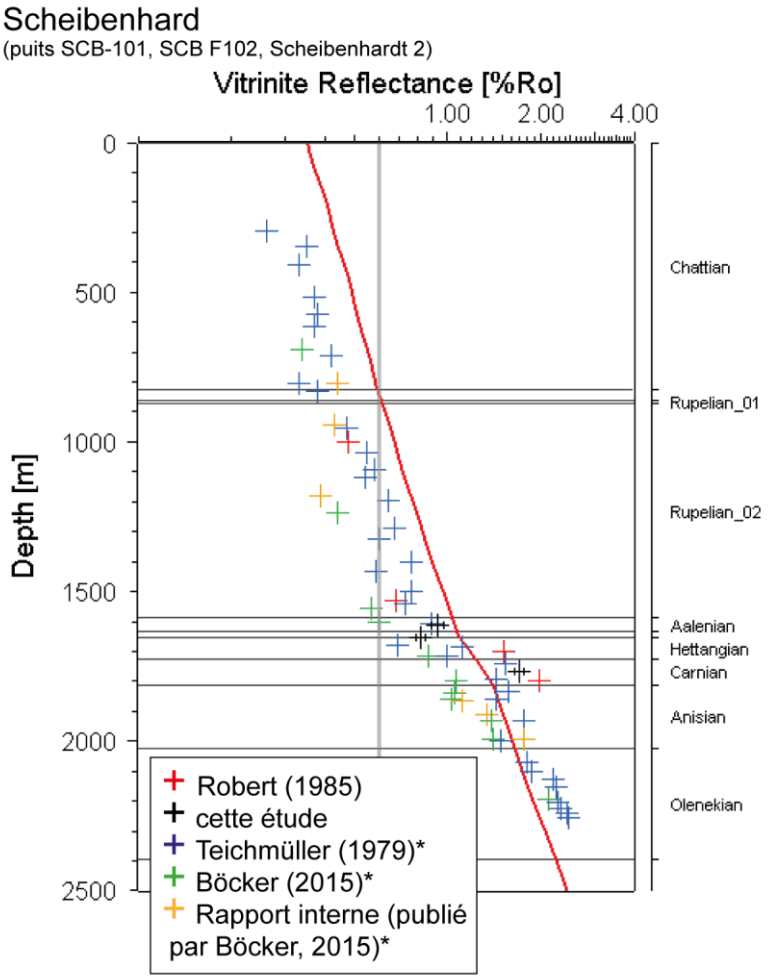


Figure 6.5.4: Evolution de %Ro mesuré dans le secteur de Scheibenhard (croix) et simulé (courbe rouge ; Burnham, 2019) en fonction de la profondeur, centrée sur les mesures et la gamme 0.1-4 %Ro (échelle logarithmique), avec l'isoligne 0.6 %Ro en gris clair qui représente l'entrée dans la fenêtre à huile (PetroMod©). *Mesures dans les puits SCB-101 et SCB F102 en rouge (Robert, 1985) et en noir (cette étude) ; Mesures dans le puits Scheibenhardt 2 (projection des données au niveau de SCB-101 et SCB F102), en bleu foncé (Teichmüller, 1979), en vert (Böcker, 2015) et en orange (rapports non publiés, données issues de Böcker, 2015).*

Dans le secteur de Scheibenhard, les valeurs %Ro mesurées reproduisent un profil continu depuis les formations post-rift jusqu'à la base du Trias, avec un léger décalage vers la droite entre les mesures cénozoïques et mésozoïques (**Figure 6.5.4**). Les valeurs %Ro mesurées augmentent en fonction de la profondeur, d'environ 0.2 % à 2.5 %. Les mesures faites dans les formations du Cénozoïque sont légèrement décalées vers la gauche de la courbe des valeurs simulées, tandis qu'elles semblent plutôt bien corrélées dans le Mésozoïque.

Le léger décalage des valeurs mesurées par rapport aux valeurs simulées pour les formations d'âge Cénozoïque pourrait être lié à un souci d'uniformisation de l'épaisseur de la série post-rift le long de la coupe (paragraphe **6.4.3**) ou à un éloignement trop important du puits Scheibenhardt 2 par rapport aux puits SCB-101 et SCB F102 (projection non conforme). Toutefois, comme les valeurs mesurées dans les séries pré-rift et début syn-rift sont bien corrélées avec les valeurs simulées, la modélisation thermique 2D de Scheibenhard (prolongement ouest du fossé de Rastatt) est considérée ici comme satisfaisante du point de vue des conditions aux limites préalablement établies.

6.5.3.3 Calibration du secteur de Rittershoffen (puits GRT-1)

Dans le puits GRT-1, toutes les valeurs mesurées sont supérieures à 0.6 %Ro (**Figure 6.5.5**). La valeur mesurée dans le Cénozoïque est inférieure à 1 %Ro, à l'inverse des valeurs mesurées dans le Mésozoïque, qui sont supérieures à 1 %Ro et qui augmentent en fonction de la profondeur.

A l'inverse des modèles de Soultz-sous-Forêts et de Scheibenhard, les valeurs mesurées sont nettement décalées vers la droite par rapport aux valeurs simulées (**Figure 6.5.5**a), ce qui signifie que les conditions aux limites choisies (enfouissement et/ou flux de chaleur) sont sous-estimées pour le secteur de Rittershoffen. Les valeurs de réflectance de vitrinite (%Ro) mesurées dans le puits GPK-1 sont bien corrélées avec les valeurs simulées à partir des conditions aux limites initiales et des postulats de départ. Cependant pour les mêmes conditions, les valeurs simulées obtenues pour le modèle de Rittershoffen (puits GRT-1) sont sous-estimées. Les histoires d'enfouissement des secteurs de Rittershoffen et de Soultz-sous-Forêts au cours du Chattien-Aquitanien sont toutefois similaires étant donné leur proximité (< 7 km). Ainsi, la différence entre les deux secteurs ne peut être liée qu'à un flux de chaleur différent. Pour cette raison, les valeurs du flux de chaleur ont été révisées pour le modèle de Rittershoffen. Les tests de simulation supplémentaires réalisés sont basés sur l'ajustement du flux de chaleur juste avant l'activité de la structure modélisée (à 16 Ma) jusqu'à l'actuel (**Figure 6.5.5**b).

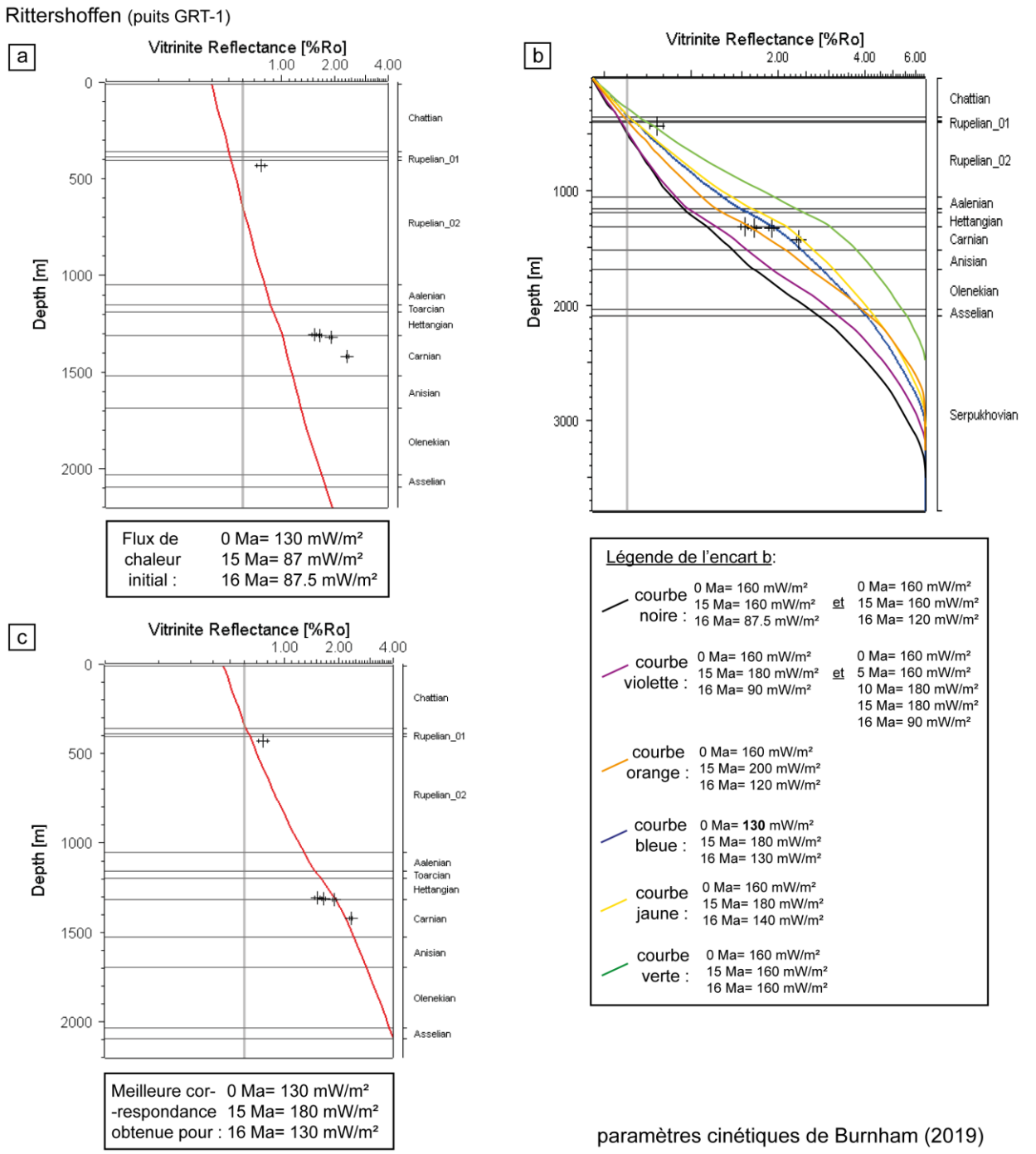


Figure 6.5.5: Evolution de %Ro mesuré (croix noires) et simulé (courbes ; Burnham, 2019) pour le secteur de Rittershoffen (puits GRT-1) en fonction de la profondeur, centrée sur les mesures et représentation de l'isoligne 0.6 %Ro en gris clair qui symbolise l'entrée dans la fenêtre à huile (PetroMod©). *a. Résultats de modélisation obtenu à partir du flux de chaleur prédéfini basé sur Bossennec et al. (2021) et Vallier et al. (2018) (valeur actuelle). b. Résultats obtenus à partir de divers tests d'ajustement du flux de chaleur avec les mesures, modifié de 16 à 0 Ma (inchangé de 333 à 16 Ma, basé sur Bossennec et al., 2021). c. Meilleure correspondance obtenue entre le flux de chaleur intensifié de 16 Ma jusqu'avant 0 Ma (courbe rouge) et les mesures (flux inchangé de 333 jusqu'à 17 Ma, basé sur Bossennec et al., 2021).*

Les différents scénarios testés sont décrits ci-dessous et les résultats de modélisation sont disponibles dans la **Figure 6.5.5**b :

- Courbe noire : %Ro simulé obtenu pour un scénario d'évolution du flux de chaleur correspondant à (1) **87,5** mW/m² à **16** Ma, **160** mW/m² à **15** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma, ainsi que (2) **120** mW/m² à **16** Ma, **160** mW/m² à **15** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma ;

- Courbe violette : %Ro simulé obtenu pour un scénario d'évolution du flux de chaleur correspondant à (1) **90** mW/m² à **16** Ma, **180** mW/m² à **15** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma, et (2) **90** mW/m² à **16** Ma, **180** mW/m² à **15** Ma, **180** mW/m² à **10** Ma, **160** mW/m² à **5** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma ;

- Courbe orange : %Ro simulé obtenu pour un flux de chaleur de **120** mW/m² à **16** Ma, **200** mW/m² à **15** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma ;

- Courbe bleue : %Ro simulé obtenu pour un flux de chaleur de **130** mW/m² à **16** Ma, **180** mW/m² à **15** Ma et **130** mW/m² à **0** Ma ;

- Courbe jaune : %Ro simulé obtenu pour un flux de chaleur de **140** mW/m² à **16** Ma, **180** mW/m² à **15** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma ;

- Courbe verte : %Ro simulé obtenu pour un flux de chaleur de **160** mW/m² à **16** Ma, **160** mW/m² à **15** Ma et **160** mW/m² à **0** Ma.

La meilleure correspondance entre les valeurs %Ro mesurées et simulées est obtenue pour le scénario d'évolution du flux de chaleur suivant : 130 mW/m² à 16 Ma puis 180 mW/m² à 15 Ma, au moment de l'activation de la faille modélisée (courbe bleue ; **Figure 6.5.5**b). Cet ajustement est plus clairement représenté en rouge dans la **Figure 6.5.5**c. Ce scénario est le seul qui correspond bien avec les mesures, tout en tenant compte de la valeur réelle du flux de chaleur de surface actuel à Rittershoffen, c'est-à-dire 130 mW/m². Suite à cet ajustement du flux de chaleur, le modèle de Rittershoffen est considéré comme bien calibré. Cela signifie qu'à Rittershoffen, le flux de chaleur était vraisemblablement plus intense dans le passé, en particulier lors de l'activité tectonique Miocène (15 Ma). Contrairement à l'actuel, la température était donc plus élevée à Rittershoffen qu'à Soultz-sous-Forêts. De plus, le flux de chaleur après calibration avec les mesures de %Ro du secteur de Rittershoffen est plus élevé que ceux mesurés actuellement dans le sous-bassin de Pechelbronn (> 150 mW/m²).

6.5.3.4 Calibration du secteur de Roeschwoog (puits RO1)

Pour le secteur de Roeschwoog (puits RO1), les données issues de Robert (1985) sont également utilisées (croix rouges ; **Figure 6.5.6**). Dans le puits RO1, les valeurs mesurées dans le Cénozoïque sont inférieures à 1 %Ro et s'échelonnent autour de 0.62 %Ro, sans corrélation nette avec la profondeur (**Figure 6.5.6**). A l'inverse, les valeurs de %Ro mesurées dans le Mésozoïque sont supérieures à 1% et augmentent en fonction de la profondeur. Toutefois, toutes les valeurs mesurées, exceptée la première, sont décalées vers la gauche par rapport aux valeurs simulées (**Figure 6.5.6**).

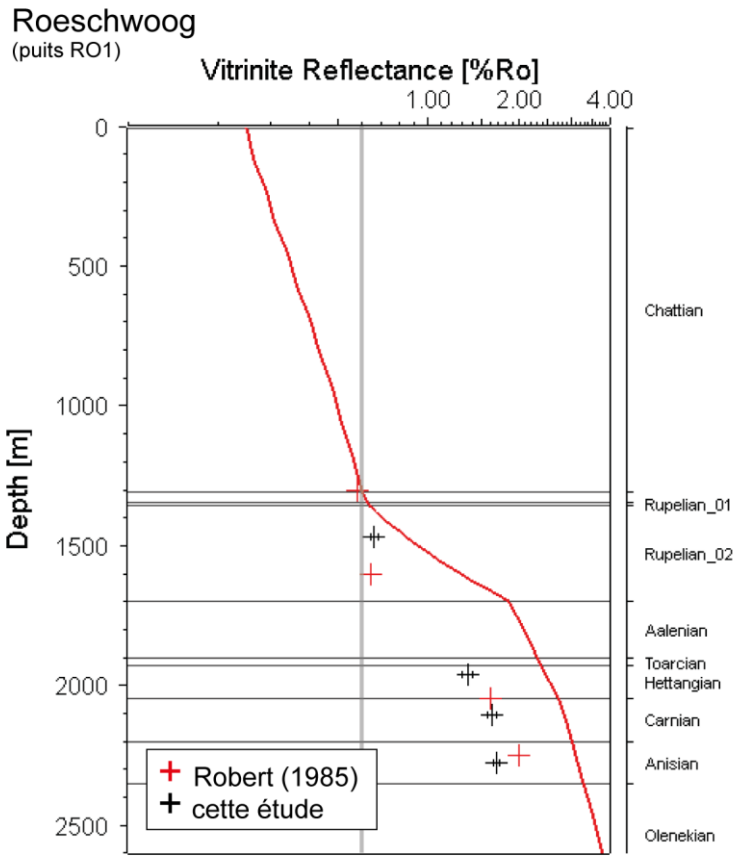


Figure 6.5.6: Evolution de %Ro mesuré dans le secteur de Roeschwoog (croix) et simulé (courbe rouge ; Burnham, 2019) en fonction de la profondeur, centrée sur les mesures et la gamme 0.1-4 %Ro (échelle logarithmique), avec l'isoligne 0.6 %Ro en gris clair qui représente l'entrée dans la fenêtre à huile (PetroMod©). *Mesures dans le puits RO1 en rouge (Robert, 1985) et en noir (cette étude).*

Le décalage entre les valeurs mesurées et les valeurs simulées est lié ici à la position du puits RO1 par rapport à la faille traversée, qui délimite l'est du sous-bassin de Pechelbronn du prolongement ouest du fossé de Rastatt, dont les subsidences sont différentielles (**Figure 6.4.2** et **Figure 6.5.7**). Les paléo-épaisseurs estimées préalablement ont été uniformisées le long de la coupe de Roeschwoog (paragraphe **6.4.3**), or les histoires tectono-sédimentaires sont vraisemblablement différentes de part et d'autre de la faille.

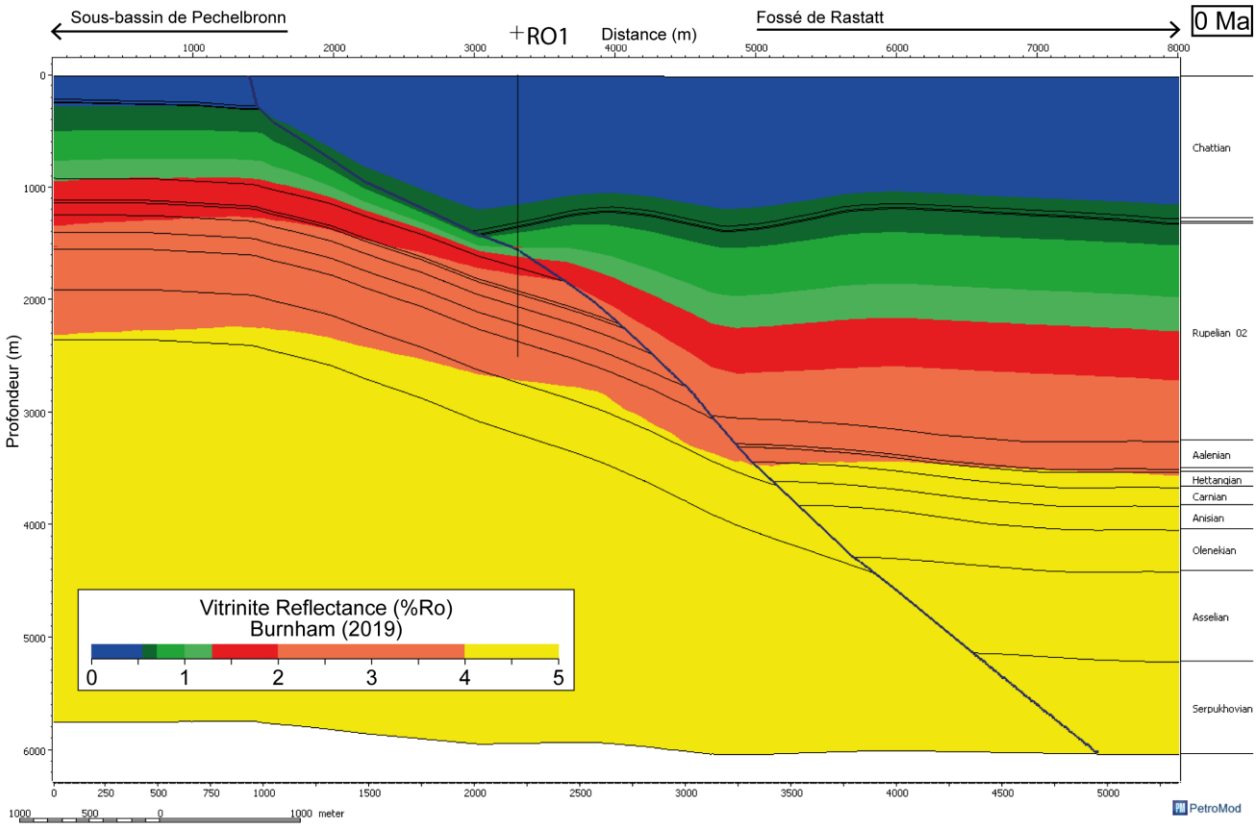


Figure 6.5.7: Résultats de simulation %Ro (Burnham, 2019) le long de la coupe de Roeschwoog (distance et profondeur en mètre ; échelle verticale 0.7), avec la faille modélisée en bleu foncé, la position du puits RO1 et les directions vers le sous-bassin de Pechelbronn et vers le fossé de Rastatt (PetroMod©).

Deux pseudo-puits ont été extraits de la modélisation thermique 2D de Roeschwoog, à l'ouest (vers le sous-bassin de Pechelbronn) et à l'est (vers le fossé de Rastatt) (**Figure 6.5.8**), dans le but de distinguer les histoires d'enfouissement de part et d'autre de la faille modélisée. Les résultats de simulation %Ro sont représentés dans la **Figure 6.5.8** et sont comparés aux valeurs %Ro qui bornent les mesures réalisées dans le puits RO1 (**Figure 6.5.6**) ; qualifiées par la suite de « valeurs limites ».

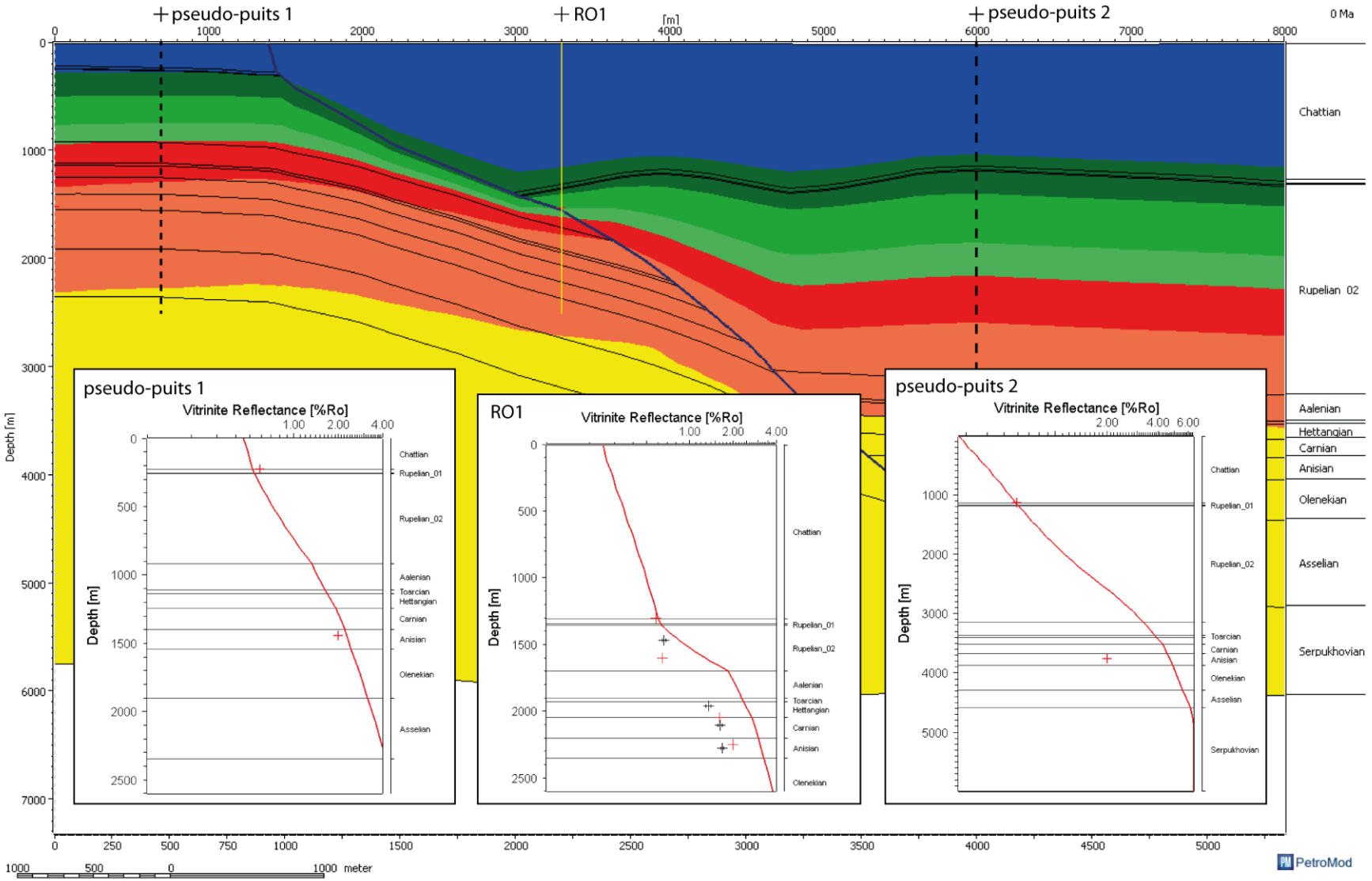


Figure 6.5.8: Position des pseudo-puits (1) et (2), respectivement à 700 m et 6000 m sur la coupe de Roeschwoog, par rapport au puits RO1, avec les résultats de %Ro simulé (courbe rouge ; Burnham, 2019) et les valeurs limites mesurées dans le puits RO1 (croix rouges), en bas à gauche et à droite, en comparaison avec toutes les valeurs %Ro mesurées dans le puits RO1 affiché au centre (PetroMod©).

Pour le pseudo-puits (1), le %Ro simulé (courbe rouge) passe par les valeurs limites mesurées (**Figure 6.5.8**). Cela signifie qu'à l'ouest de la faille, la modélisation est bien calibrée. En revanche, pour le pseudo-puits (2), le %Ro simulé est décalé vers la droite par rapport aux valeurs limites mesurées (**Figure 6.5.8**). Cela signifie qu'à l'est de la coupe, la modélisation ne peut être calibrée à partir des conditions aux limites et des postulats de départ définis pour le sous-bassin de Pechelbronn. Le %Ro simulé à l'est de la faille est surestimé par rapport aux valeurs mesurées car l'enfouissement tertiaire est plus important qu'à l'ouest de la faille (sédiments syn-tectoniques plus épais au mur de la faille).

Pour résumer, la modélisation thermique 2D de Soultz-sous-Forêts est bien calibrée à partir des conditions aux limites et des postulats de départ préétablis (paragraphes **6.3** et **6.4**). Pour le secteur de Scheibenhard, le léger décalage des valeurs mesurées par rapport aux valeurs simulées peut être lié : 1) à la position du puits Scheibenhardt 2 qui est trop éloignée des puits SCB-101 et SCB-F102 ; et/ou 2) aux paléo-épaisseurs post-rift qui devaient être plus importantes à l'est de la coupe (problème d'uniformisation). Toutefois, le décalage entre les valeurs pré- et early-rift est léger donc le modèle est considéré ici comme acceptable. Concernant le secteur de Roeschwoog (prolongement ouest du fossé de Rastatt), la partie ouest de la modélisation thermique 2D au niveau du pseudo-puits (1) (dans le sous-bassin de Pechelbronn) est bien calibrée à partir des conditions aux limites initiales. En revanche, la partie est de la modélisation thermique 2D de Roeschwoog n'est pas bien calibrée. Cela est dû à un enfouissement syn- et post-rift plus important au mur de la faille modélisée, c'est-à-dire dans la partie ouest du fossé de Rastatt. Les paléo-épaisseurs des dépôts d'âge Chattien-Aquitanien à l'est de la faille ne sont pas révisées dans cette étude ; seul l'ouest de la coupe de Roeschwoog est étudié par la suite. Pour finir, la modélisation thermique 2D de Rittershoffen est bien calibrée, après augmentation du flux de chaleur à 16 et 15 Ma (130 et 180 mW/m²). Les %Ro simulés par les modélisations thermiques 2D considérées comme bien calibrées sont représentés dans l'**Annexe 10**, l'**Annexe 11**, l'**Annexe 12** et l'**Annexe 13**, pour différents stades d'évolution du bassin.

6.6 Genèse, expulsion et migration des hydrocarbures

6.6.1 Genèse des hydrocarbures

Pour une roche-mère argileuse de kérogène de type II, c'est-à-dire pour les Schistes à Poissons du Rupélien et pour les Schistes Cartons du Toarcien, l'entrée dans la fenêtre à huile est atteinte pour 0.6 %Ro (exemple paragraphe **4.1.4.2.1**). Ainsi, l'évolution de %Ro des deux roches-mères principales du Mésozoïque et du Cénozoïque a été simulée en fonction du temps, de la température et de l'enfouissement, afin d'estimer le moment du début de la genèse des hydrocarbures. Les résultats sont représentés dans la **Figure 6.6.1**.

D'après les résultats de modélisation thermique du secteur de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1) (courbe noire ; **Figure 6.6.1**a), les Schistes à Poissons n'ont pas atteint la fenêtre à huile avant d'être érodés au cours du Miocène. En revanche, les Schistes Cartons ont atteint la fenêtre à huile autour de 27-26 Ma. Le maximum de maturité (1 %Ro, milieu de la fenêtre à huile) a été atteint entre le début et le milieu du Miocène (courbe rouge ; **Figure 6.6.1**a). Pour le modèle de Rittershoffen (GRT-1), les Schistes à Poissons ont passé la fenêtre à huile autour de 18-17 Ma, sans augmenter en maturité jusqu'à l'actuel (%Ro < 0.7) (courbe noire ; **Figure 6.6.1**b). En revanche, les Schistes Cartons sont entrés dans la fenêtre à huile plus tôt qu'à Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1), autour de 30-29 Ma, jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à 1.5 %Ro (fin de fenêtre à huile) entre le début et le milieu du Miocène (**Figure 6.6.1**b).

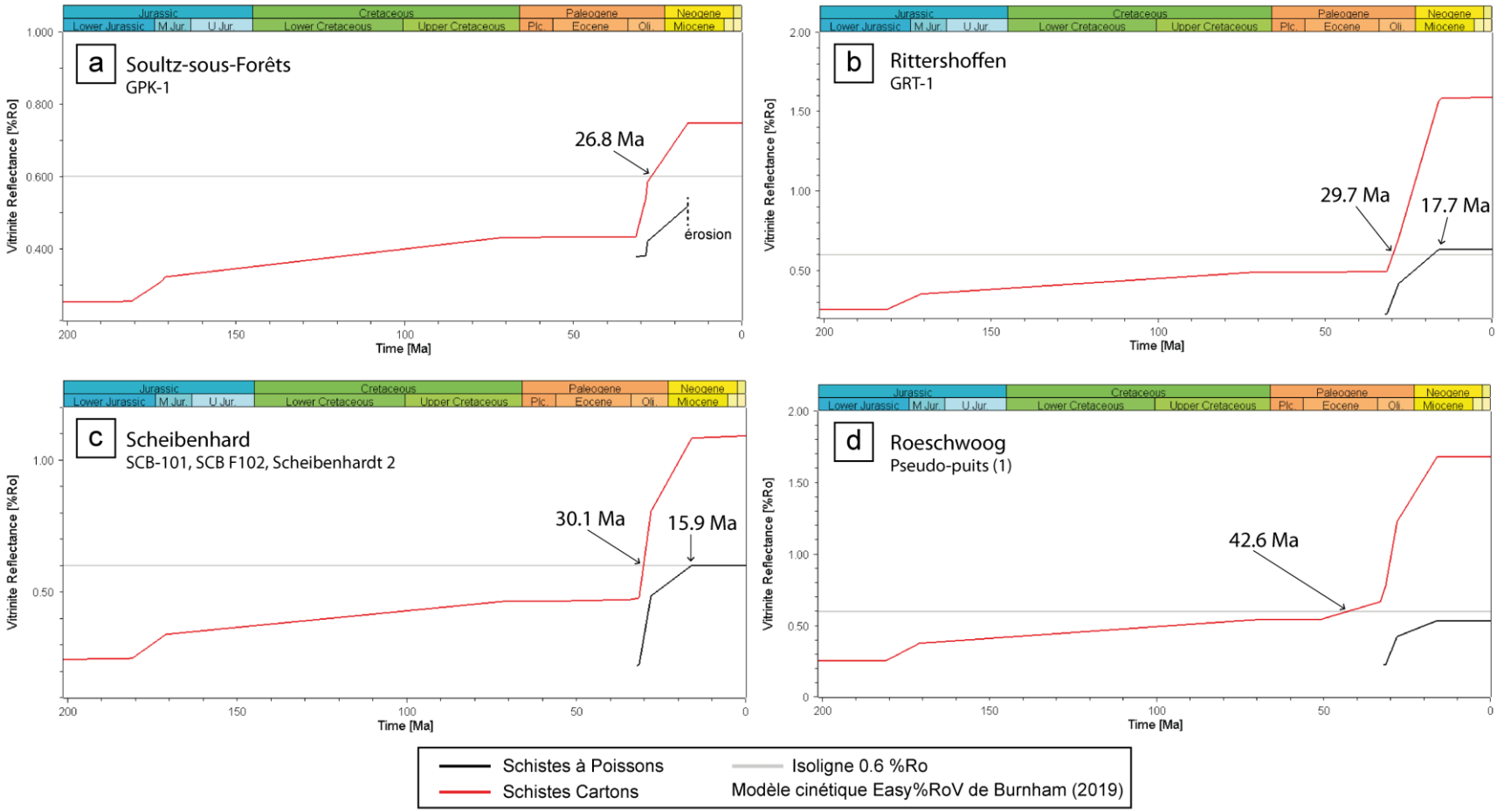


Figure 6.6.1: Evolution de %Ro simulé (basé sur le modèle cinétique Easy%RoV, d'après Burnham, 2019) des Schistes à Poissons (courbe noire) et des Schistes Cartons (courbe rouge) en fonction du temps, avec l'isoligne 0.6 %Ro en gris clair qui représente l'entrée dans la fenêtre à huile (PetroMod©). *a. Résultats de modélisation thermique du secteur de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1). b. Résultats de modélisation thermique du secteur de Rittershoffen (puits GRT-1). c. Résultats de modélisation thermique du secteur de Scheibenhard (puits SCB-101 et SCB F102). d. Résultats de modélisation thermique du secteur de Roeschwoog (pseudo-puits 1).*

Concernant le modèle de Scheibenhard, les débuts d'entrée dans la fenêtre à huile sont très proches de ceux obtenus pour Rittershoffen (GRT-1) (**Figure 6.6.1**b et c). En effet, les Schistes à Poissons ont tout juste atteint 0.6 %Ro autour de 16-15 Ma, sans augmenter en maturité jusqu'à l'actuel (courbe noire ; **Figure 6.6.1**c), tandis que les Schistes Cartons entrent dans la fenêtre à huile autour de 31-30 Ma (courbe rouge ; **Figure 6.6.1**c). A l'inverse de Rittershoffen, les Schistes Cartons ne semblent jamais avoir dépassé 1.1 %Ro (**Figure 6.6.1**b et c). Les résultats de modélisation thermique de l'ouest de la coupe de Roeschwoog (pseudo-puits (1) ; **Figure 6.6.1**d) indiquent que les Schistes à Poissons n'ont pas atteint la fenêtre à huile (< 0.6 %Ro) mais que les Schistes Cartons l'ont atteint autour de 43-42 Ma et ont atteint une maturité maximale entre le début et le milieu du Miocène, pour des valeurs supérieures à 1.5 %Ro (**Figure 6.6.1**d), comme pour le secteur de Rittershoffen (**Figure 6.6.1**b). Pour tous les modèles, le degré de maturité thermique maximal est atteint autour de 15 Ma et n'évolue plus jusqu'à l'actuel (**Figure 6.6.1**).

D'après les résultats de modélisation thermique du secteur de Soultz-sous-Forêts, 10% du potentiel pétrolier (Indice Hydrogène, en mgHC/gCOT) des Schistes Cartons a été consommé à 26.7 Ma (**Figure 6.6.2**), c'est-à-dire environ 100 000 ans après l'entrée dans la fenêtre à huile. Cela signifie que l'âge d'entrée dans la fenêtre à huile et l'âge de génération des hydrocarbures sont très proches. Pour cette raison, les âges d'entrée dans la fenêtre à huile sont discutés par la suite comme âges de début de genèse des hydrocarbures.

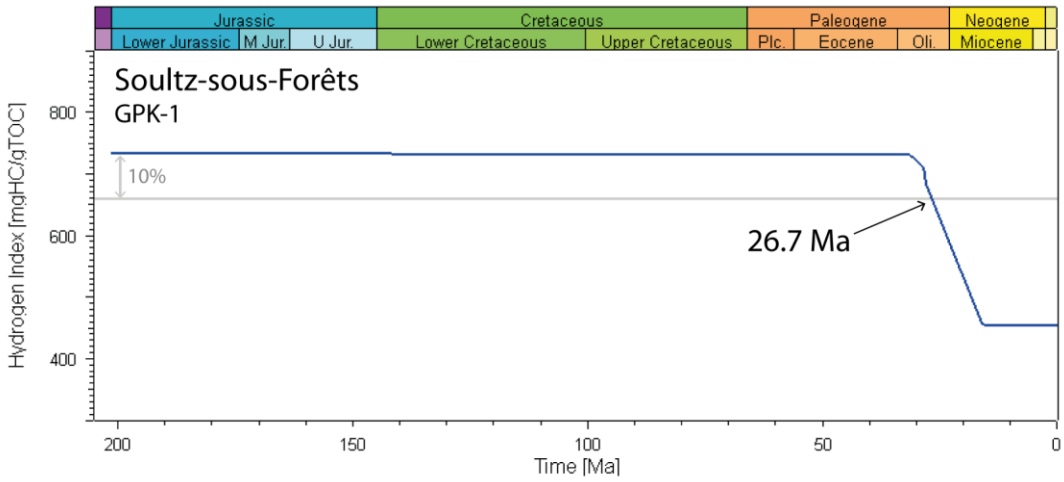


Figure 6.6.2: Consommation du potentiel pétrolier (Indice Hydrogène, mgHC/gCOT) des Schistes Cartons en fonction du temps (PetroMod©) pour le secteur de Soultz-sous-Forêts (GPK-1).

L'interprétation de l'analyse moléculaire de l'huile prélevée dans le secteur d'Oberlauterbach (**Figure 3.1.2**), proche de Scheibenhard, indique que c'est une huile de type B (**Table 1.2.1** et **Table 4.5.1**), générée par des roches-mères d'âge Eocène/début Oligocène (lignites éocènes et « schistes bitumineux » des Couches de Pechelbronn Inférieures) (paragraphe **4.6**). L'évolution de %Ro simulé pour la base de la série early-/syn-rift sur la coupe de Scheibenhard (1D extraite au niveau des puits de calibration) est représentée dans la **Figure 6.6.3**. D'après cette figure, la base de la série (Eocène-début Oligocène) est entrée dans la fenêtre à huile (> 0.6 %Ro) à environ 28 Ma et a atteint une valeur de 0.8 %Ro autour de 16 Ma (**Figure 6.6.3**).

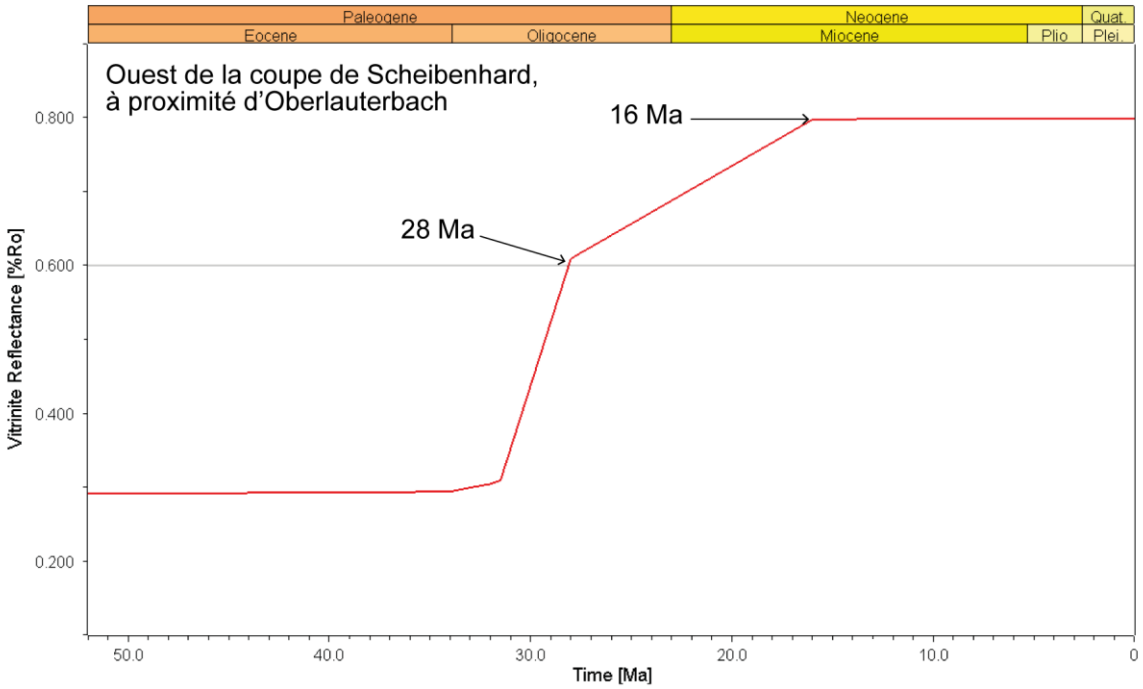


Figure 6.6.3: Evolution de %Ro simulé (courbe rouge, basée sur le modèle cinétique Easy%RoV, d'après Burnham, 2019) de la base de la série early-/syn-rift (Eocène) à l'ouest de la coupe de Scheibenhard en fonction du temps, avec l'isoligne 0.6 %Ro en gris clair qui représente l'entrée dans la fenêtre à huile (PetroMod©).

Dans le sous-bassin de Pechelbronn, en particulier à Rittershoffen, la base de la série early-/syn-rift a également passé la fenêtre à huile au début de l'Oligocène, jusqu'à atteindre des valeurs élevées de maturité thermique (> 1 %Ro ; **Figure 6.5.5**). Or l'analyse des huiles de Pechelbronn indique qu'elles n'ont aucune relation génétique avec l'huile de type B rencontrée à Oberlauterbach (paragraphe **4.6**). Cette caractéristique suggère l'absence dans le sous-bassin de Pechelbronn des faciès roches-mères tertiaires dans ce secteur. En effet, les lignites éocènes et les « schistes bitumineux » des Couches de Pechelbronn Inférieures (environnement fluvio-lacustre) sont très probablement disparates.

Pour résumer, les Schistes à Poissons semblent ne jamais avoir franchi la fenêtre à huile, ou de façon négligeable (≤ 0.6 %Ro), que ce soit dans le sous-bassin de Pechelbronn ou dans le prolongement ouest du fossé de Rastatt. A l'ouest de Scheibenhard (à proximité d'Oberlauterbach ; **Figure 3.1.2**), l'early-/syn-rift a passé la fenêtre à huile autour de 28 Ma et a atteint un stade de maturité thermique suffisant pour générer des huile des type B (**Figure 6.6.3**). Pour les quatre secteurs modélisés, les Schistes Cartons ont atteint un stade de maturité thermique suffisant pour générer une huile de type C (**Table 1.2.1** et **Table 4.5.1**). En revanche, l'âge de genèse varie en fonction des différents secteurs. Le début de genèse des hydrocarbures est estimé à 42.6 Ma pour Roeschwoog, 30.1 Ma pour Scheibenhard, 29.7 Ma pour Rittershoffen et 26.8 Ma pour Soultz-sous-Forêts. L'âge de genèse des hydrocarbures est donc diachrone depuis l'est/sud-est vers l'ouest/nord-ouest.

6.6.2 Evolution des conditions de pression et de température des Schistes Cartons

Pour chacun des modèles thermiques calibrés (paragraphe **6.5.3**), l'évolution des conditions de pression (pressions lithostatique et hydrostatique) et de température (P-T) des Schistes Cartons en fonction du temps est représentée dans la **Figure 6.6.4** (extrait de la modélisation 2D, au niveau des puits de calibration et du pseudo-puits 1).

Pour tous les modèles, les températures et les pressions augmentent de 180 à 170 Ma suite aux dépôts des Schistes Cartons, en lien avec leur enfouissement et le dépôt des séries du Jurassique moyen et supérieur (**Figure 6.6.4**). Les valeurs stagnent ensuite jusqu'à la fin du Crétacé, en réponse au hiatus sédimentaire modélisé, puis chutent au cours de la période d'érosion de la fin du Paléocène au début de l'Eocène (**Figure 6.6.4**). A partir de 40 Ma, les pressions et les températures évoluent selon des tendances différentes entre les quatre secteurs.

Les résultats de modélisation thermique de Soultz-sous-Forêts (GPK-1 ; **Figure 6.6.4**a) indiquent que la température (°C) et les pressions (MPa) dans les Schistes Cartons évoluent selon la même tendance au cours du temps. Après 40 Ma, les paramètres augmentent progressivement et atteignent un maximum au début-milieu de l'Oligocène (associés à l'enfouissement syn-rift). Ce maximum décroît très légèrement jusqu'au milieu du Miocène (associés à l'augmentation du flux de chaleur). Ces paramètres demeurent plutôt constants entre le milieu de l'Oligocène et le milieu du Miocène (**Figure 6.6.4**a). Les températures maximales atteintes au cours de cette période se trouvent autour de 120 °C et les pressions lithostatique et hydrostatique respectivement autour de 35-40 MPa et 15-20 MPa (**Figure 6.6.4**a). Cette période est également marquée par un écart entre la pression de pores et la pression hydrostatique qui se traduit par un épisode de surpression de fluides dans la roche-mère (**Figure 6.6.5** ; Bruce and Bowers, 2002). Pour le secteur de Rittershoffen (GRT-1), les pressions suivent la même tendance en fonction du temps (**Figure 6.6.4**b). Les valeurs maximales se manifestent du milieu de l'Oligocène au milieu du Miocène et sont plus intenses qu'à Soultz-sous-Forêts (**Figure 6.6.4**a et b). L'écart entre la pression de pores et la pression hydrostatique se traduit par un épisode de surpression d'environ 1.6-1.7 MPa (**Figure 6.6.5**, plus élevé qu'à Soultz-sous-Forêts). En revanche, l'évolution de la température est marquée principalement par un pic thermique au début-milieu du Miocène (associé à l'augmentation du flux de chaleur). A ce stade, les Schistes Cartons enregistrent une température d'environ 180 °C (**Figure 6.6.4**b).

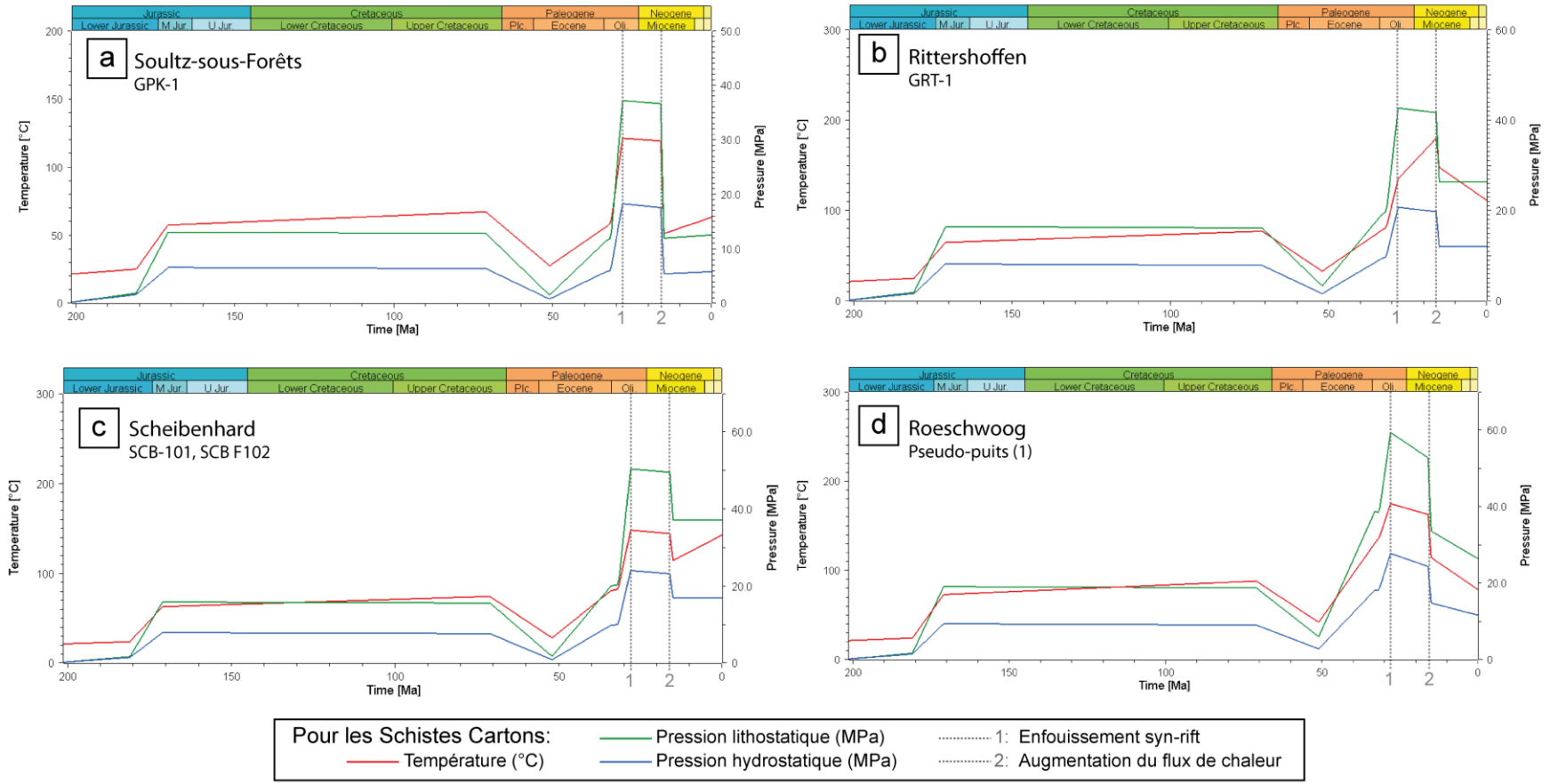


Figure 6.6.4: Evolution de la température (°C ; en rouge), des pressions lithostatiques (MPa ; en vert) et hydrostatiques (MPa ; en bleu) pour les Schistes Cartons en fonction du temps (PetroMod©), dans le secteur de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1 ; a), de Rittershoffen (puits GRT-1 ; b), de Scheibenhard (puits SCB-101 et SCB F102 ; c) et de Roeschwoog (pseudo-puits 1 ; d).

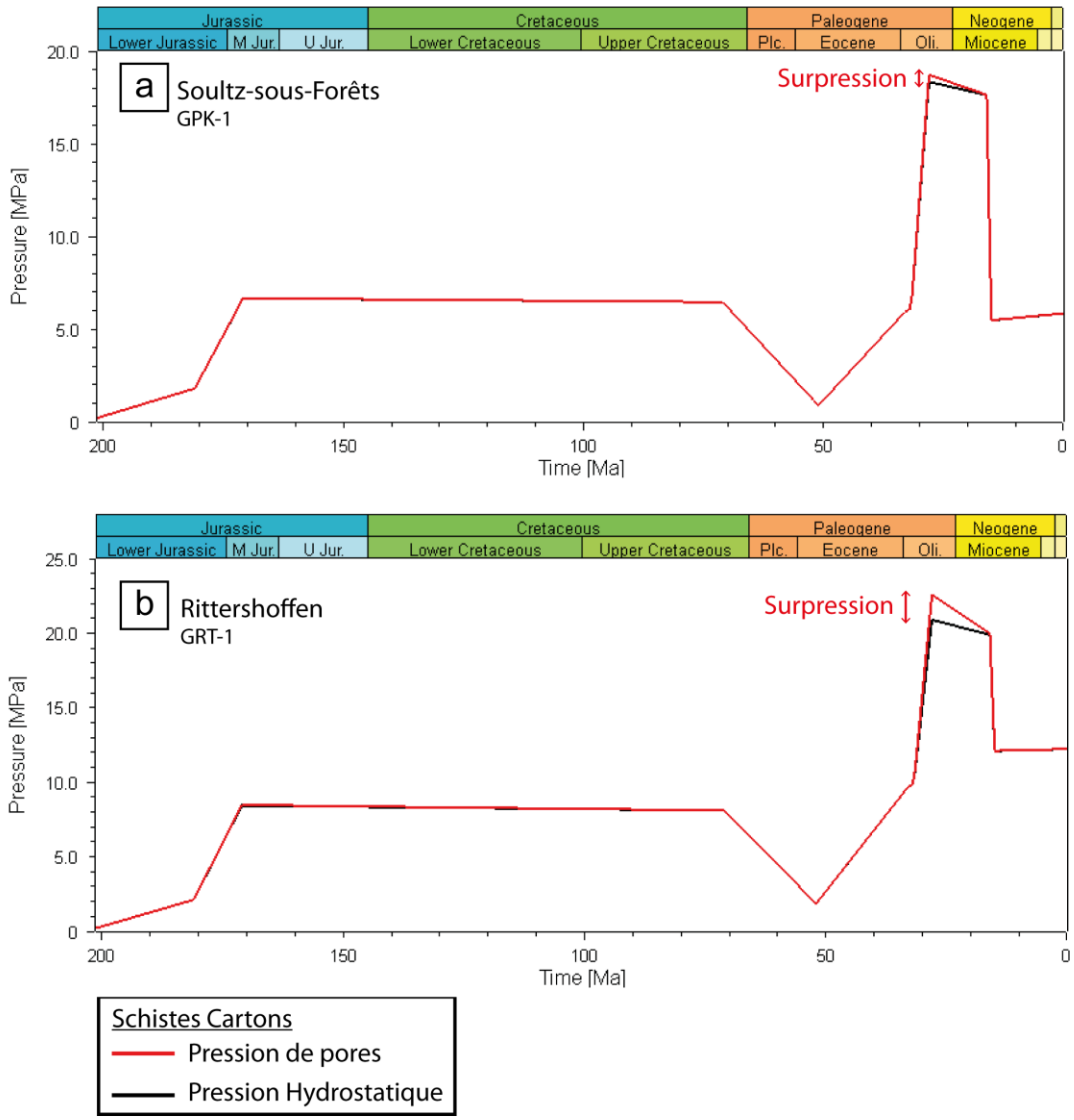


Figure 6.6.5: Surpression enregistrée par les Schistes Cartons entre 33 et 15 Ma (PetroMod©), les exemples de Soultz-sous-Forêts (GPK-1 ; a) et de Rittershoffen (GRT-1 ; b).

L'évolution de la température et des pressions des Schistes Cartons au cours du temps obtenue par modélisation thermique du secteur de Scheibenhard est très proche de celle du modèle de Soultz-sous-Forêts (**Figure 6.6.4**a et c), mais pour des valeurs plus élevées. Les maxima de température se situent entre 140 et 150 °C et se manifestent du milieu de l'Oligocène au milieu du Miocène (**Figure 6.6.4**c). L'écart entre la pression de pores et la pression hydrostatique se traduit par un épisode de surpression de fluides du même ordre de grandeur qu'à Soultz-sous-Forêts (< 1 MPa ; non représenté ici). A l'ouest de la coupe de Roeschwoog (pseudo-puits 1), la température et les pressions suivent la même tendance au cours du temps et ont atteint deux maxima, dont un au début/milieu de l'Oligocène et l'autre au début/milieu du Miocène (**Figure 6.6.4**d). A l'inverse des autres modélisations, les résultats obtenus pour l'ouest de Roeschwoog indiquent deux maxima distincts (**Figure 6.6.4**d). La température maximale atteinte au cours de l'Oligocène avoisine les 180 °C et est associée à l'enfouissement syn-rift. L'écart entre la pression de pores et la pression hydrostatique (**Figure 6.6.5**) se traduit également par un épisode de surpression de fluides, du même ordre qu'à Soultz-sous-Forêts (< 1 MPa ; non représenté ici).

Pour résumer, les histoires thermiques modélisées à Scheibenhard et Soultz-sous-Forêts semblent dépendre aussi bien de l'enfouissement syn-rift que de l'augmentation de la température au milieu du Miocène (flux de chaleur), bien que la thermicité de Scheibenhard soit un peu plus marquée. Les pics thermiques enregistrés par les Schistes Cartons à Rittershoffen et à l'ouest de Roeschwoog sont semblables et particulièrement élevés (180°C). En revanche, l'histoire thermique de Rittershoffen dépend plutôt de l'augmentation de la température autour de 15 Ma (augmentation du flux de chaleur), alors que l'histoire thermique de l'ouest de Roeschwoog dépend plutôt de l'enfouissement syn-rift, autour de 33 Ma. L'évolution des pressions lithostatiques et hydrostatiques sont assez similaires pour les quatre zones modélisées. L'écart entre la pression de pores et la pression hydrostatique dans les Schistes Cartons (également dans les formations sous-jacentes ; non représenté ici) indique un épisode de surpression de fluides entre 33 et 15 Ma, relativement élevé à Rittershoffen (> 1.5 MPa). L'évènement P-T le plus intense déduit des modélisations numériques de bassin se produit autour de 28 Ma (période post-rift ; **Figure 6.6.5**).

6.6.3 Migration des hydrocarbures générés par les Schistes Cartons dans le secteur de Pechelbronn

Le modèle de Soultz-sous-Forêts a été sélectionné pour représenter la migration des hydrocarbures qui ont été générés par les Schistes Cartons dans le sous-bassin de Pechelbronn. Les possibles migrations depuis les Schistes à Poissons ne sont pas représentées, étant donné leur très faible maturité (± 0.6 %Ro ; paragraphe **6.5.3**). La simulation des migrations a été réalisée à partir de la méthode hybride qui prend en compte les algorithmes Darcy (pour les cellules de faible perméabilité) et Flowpath (cellules de forte perméabilité), ainsi qu'un calcul de percolation simplifié (PetroMod©). Les migrations simulées sont représentées sous formes de vecteurs verts pour la phase liquide des huiles et de vecteurs rouges pour la phase gazeuse, à 31.5 Ma, 28 Ma, 16 Ma et 15 Ma (**Figure 6.6.6**).

D'après les résultats de simulation (**Figure 6.6.6**a), suite au dépôt des Schistes à Poissons (31.5 Ma ; Série Grise), une faible proportion d'huile est générée par les Schistes Cartons, principalement à l'est de la coupe de Soultz-sous-Forêts. La faible dimension des vecteurs représentés à ce stade et leur positionnement (**Figure 6.6.6**a) indiquent que la légère quantité d'huile générée reste confinée au sein de la roche-mère. A 28 Ma, l'huile commence à être générée dans les Schistes Cartons (**Figure 6.6.1**) qui sont encadrés par des dépôts argilo-marneux imperméables (**Figure 6.2.2**), en l'absence de failles « actives » (**Table 6.4.1** ; **Figure 6.4.1**). Par conséquent, l'huile générée est stockée au sein-même de la roche-mère (**Figure 6.6.6**b). La même observation est faite à 16 Ma (**Figure 6.6.6**c), ce qui signifie que les hydrocarbures générés à environ 28 Ma, restent piégés dans les Schistes Cartons pendant plus de 10 Ma. En revanche, à 15 Ma (**Figure 6.6.6**d), les failles « s'ouvrent » et deviennent ainsi les principaux drains permettant la migration des hydrocarbures jusqu'alors piégés dans la roche-mère. La dépressurisation brutale du système lors de la mise en place des failles (paragraphe **6.4.1**) permet la migration des gaz et de la fraction légère des huiles (vecteurs dirigés vers les failles ; **Figure 6.6.6**d).

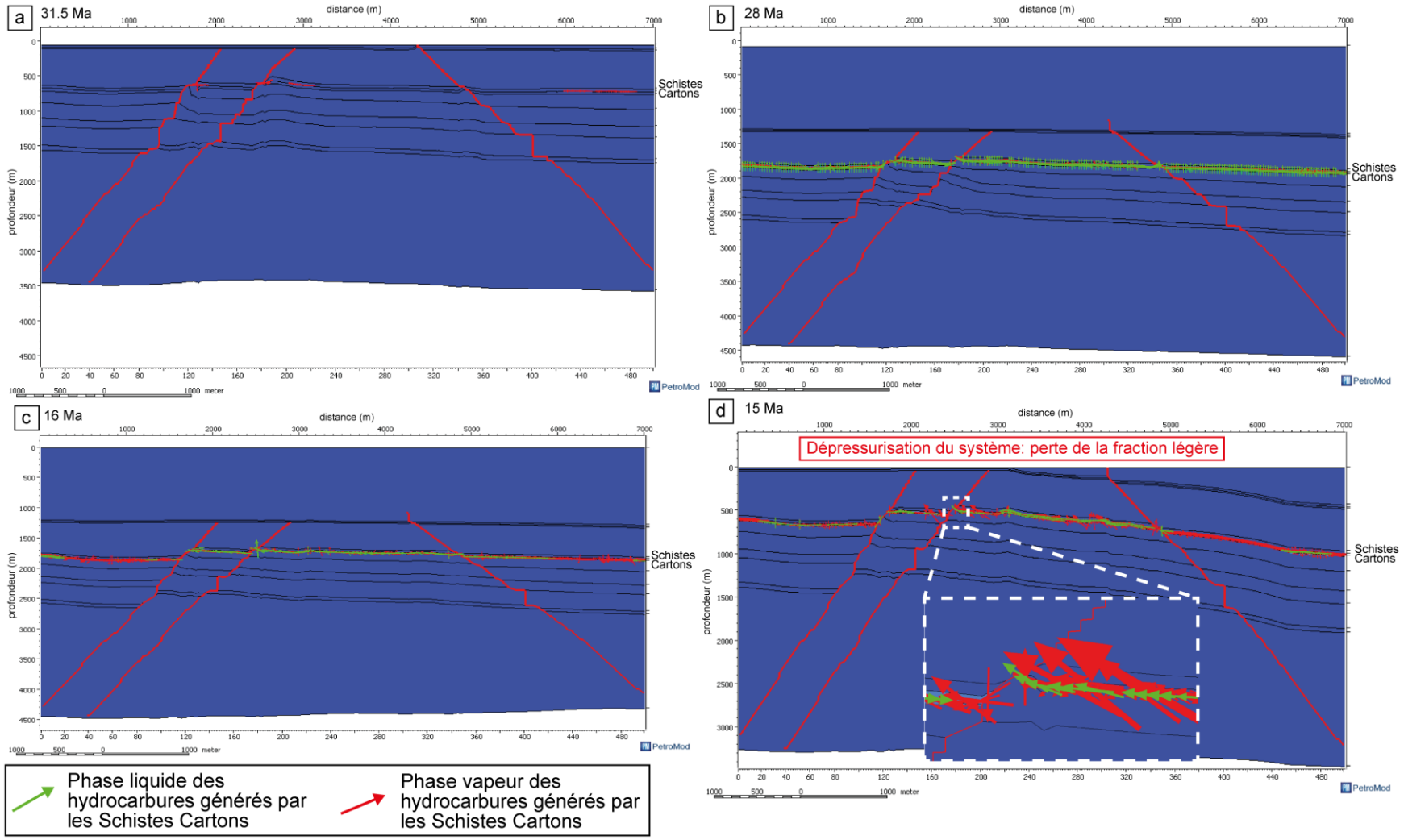


Figure 6.6.6: Expulsion et migration de la phase gazeuse (vecteurs rouges) et de la phase liquide (vecteurs verts) des hydrocarbures générés par les Schistes Cartons au cours du temps dans le secteur de Soultz-sous-Forêts (PetroMod©). *a. Début de la génération des hydrocarbures à 31.5 Ma, sans évidence d'expulsion/migration. b. Génération des hydrocarbures à 28 Ma, sans évidence d'expulsion/migration. c. Génération des hydrocarbures à 16 Ma, sans évidence d'expulsion/migration. d. Dépressurisation du système à 15 Ma, début de l'expulsion et de la migration des hydrocarbures (majoritairement de la phase gazeuse).*

6.7 Discussion des modélisations thermiques de bassin en 2D

6.7.1 Distribution spatiale de la température au cours des temps géologiques

A l'actuel, les flux de chaleur de surface sont distribués de manière hétérogène et sont localement très élevés dans le sous-bassin de Pechelbronn (paragraphe **6.2.1**), avec un maximum situé à Soultz-sous-Forêts (environ 140-150 mW/m² ; Bächler et al., 2003). Les résultats des modélisations thermiques 2D des zones de Soultz-sous-Forêts et de Rittershoffen (sous-bassin de Pechelbronn) et des zones de Scheibenhard et de Roeschwoog (prolongement ouest du fossé de Rastatt) indiquent que, dans le passé également, la distribution spatiale de la température liée au flux de chaleur et à l'enfouissement était hétérogène. En effet, les histoires thermiques les plus intenses ont été enregistrées à Rittershoffen et à l'ouest de Roeschwoog, bien qu'aucune anomalie thermique positive ne soit connue à Roeschwoog actuellement (**Figure 6.2.1**).

Les histoires thermiques de Scheibenhard et de Soultz-sous-Forêts se ressemblent et dépendent aussi bien de l'enfouissement syn-rift que de l'augmentation de la température (flux de chaleur) au milieu du Miocène (15 Ma) (**Figure 6.6.4**a et c) ; l'histoire thermique enregistrée à Scheibenhard étant un peu plus intense. Bien que les pics thermiques enregistrés par les Schistes Cartons à Rittershoffen et à l'ouest de Roeschwoog soient identiques et particulièrement élevés (180 °C ; **Figure 6.6.4**), les histoires thermiques qui en sont responsables sont bien différentes. L'histoire thermique de Rittershoffen dépend plutôt de l'augmentation importante de la température à partir de 15 Ma (avec un flux de chaleur à 180 mW/m² ; **Figure 6.5.5** et **Figure 6.6.4**b), alors que l'histoire thermique de l'ouest de Roeschwoog dépend plutôt de l'enfouissement syn-rift (**Figure 6.6.4**d). Pour le secteur de Rittershoffen, le flux de chaleur devait être considérablement plus élevé lors de la mise en place des failles (15 Ma) que celui mesuré actuellement dans l'entièreté du Fossé Rhénan. Ce constat suggère que les boucles hydrothermales convectives responsables actuellement du flux de chaleur élevé à Soultz-sous-Forêts (paragraphe **6.2.1**), se sont déplacées au cours du temps et se trouvaient possiblement plus à l'est il y a 15 Ma.

6.7.2 Génération des hydrocarbures dans le sous-bassin de Pechelbronn

Pour de nombreux auteurs (Ploethner, 1988; Blümel et al., 1989; Richard, 1994; Bruss, 2000; Böcker et al., 2017), les réservoirs de Pechelbronn ne sont chargés que par les roches-mères liasiques (famille d'huile C ; **Table 1.2.1**). Toutefois d'après ces auteurs, les roches-mères liasiques du secteur de Pechelbronn ne sont que très peu matures (environ 0.55 % PRV, d'après Blümel et al., 1989) ou immatures (Richard, 1994). De ce fait, Böcker et al. (2017) proposent que les huiles liasiques auraient migré latéralement sur de relativement grandes distances (>15-20 km), depuis le sud/sud-ouest vers le nord, c'est-à-dire vers le sous-bassin de Pechelbronn. Toutefois, les mesures de T_{max} Rock-Eval (°C) (cette étude et Espitalié et al., 1988a) et de PRV (%Ro), ainsi que les résultats des modélisations thermiques 2D, indiquent que les roches-mères liasiques ont atteint des niveaux de maturité thermique suffisants pour générer des hydrocarbures in situ.

Les Schistes à Poissons semblent ne jamais avoir franchi la fenêtre à huile, ou de façon négligeable (≤ 0.6 %Ro ; **Figure 6.6.1**) dans le sous-bassin de Pechelbronn et dans le prolongement ouest du fossé de Rastatt. En revanche, les Schistes Cartons ont atteint la fenêtre à huile dans les quatre secteurs, voire la fenêtre à gaz à Roeschwoog et à Rittershoffen (> 1.5 %Ro ; **Figure 6.5.5** et **Figure 6.5.8**). Ces résultats concordent avec l'analyse de géochimie organique établie sur les huiles du secteur de Pechelbronn, dont l'origine commune est liasique (paragraphe **4.6**). Cela signifie que les huiles piégées dans les réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn ont été générées et ont migré localement, au sein-même du sous-bassin de Pechelbronn.

Aussi, le début de la genèse des hydrocarbures par les Schistes Cartons est progressivement plus récent depuis le sud-ouest (ouest de Roeschwoog) vers le nord-est (Soultz-sous-Forêts), respectivement de 43-42 Ma à 27-26 Ma (**Figure 6.6.1**). Cette différence peut être associée à une épaisseur de sédiments syn-rift plus importante dans le prolongement ouest du fossé de Rastatt que dans le sous-bassin de Pechelbronn (**Figure 6.2.2**). L'avancement de la maturité thermique dans le fossé de Rastatt semble être lié à une épaisseur de sédiments syn-rift plus importante que dans le sous-bassin de Pechelbronn. Cela signifie que le sous-bassin de Pechelbronn s'est individualisé du fossé de Rastatt dès la phase syn-rift. Plus spécifiquement, le début de genèse des hydrocarbures dans le sous-bassin de Pechelbronn peut être moyenné à 29-28 Ma (**Figure 6.6.1**).

6.7.3 Scénario de perte en gaz par dépressurisation du système au Miocène

Les Schistes Cartons sont encadrés par une épaisseur importante de dépôts argilo-marneux imperméables (Keuper et base du Lias sous-jacents et dépôts du Dogger et de l'early-rift sus-jacents). La génération des hydrocarbures par les Schistes Cartons a débuté autour de 29-28 Ma (**Figure 6.6.1**), alors que les failles n'étaient pas actives (« ouvertes ») à ce moment-là (**Table 6.4.1** et **Figure 6.4.1**). L'absence de chemin de drainage implique que de 29-28 Ma jusqu'à la mise en place des failles (15 Ma), les hydrocarbures sont générés mais restent piégés dans la roche-mère (surpression de fluides ; **Figure 6.6.5**). L'expulsion et la migration n'ont donc pu se produire qu'une fois les failles post-rift mises en place dans le bassin. Il apparaît que l'accumulation des hydrocabures dans les roches-mères ait initié l'augmentation de la pression de fluides dans le système. Cette hypothèse semble justifier que l'évènement de pression et de température le plus intense déduit des modélisations numériques de bassin occurre autour de 28 Ma (début post-rift ; **Figure 6.6.5**).

De plus, des inclusions fluides à eau et à hydrocarbures étant co-génétiques sont observées dans le quartz (fractures minéralisées) du Muschelkalk traversé par le puits GPK-1 (Soultz-sous-Forêts) (M. Alexy Bahnan ; communication personnelle). Or, les remplissages de quartz qui succèdent le dépôt de dolomite peuvent être associés à la phase majeure d'ouverture du fossé (extension est-ouest) de l'Eocène-Oligocène et à une infiltration majeure et profonde des fluides météoriques dans le socle hercynien (Dezayes and Lerouge, 2019). Il est donc envisageable que pendant la phase majeure de subsidence (28 Ma, Rupélien) et avant la mise en place des failles (15 Ma), des fluides profonds se soient accumulés dans le socle, contribuant ainsi à l'augmentation de la pression des fluides dans le système. Aussi, suite au dépôt des sédiments d'âge Chattien-Aquitanien, le segment central du Fossé Rhénan est basculé vers le sud/sud-est et les séries sédimentaires sont graduellement érodées au cours du Burdigalien (paragraphe **2.3.3.2**). En complément, ce basculement engendre la mise en place d'un gradient topographique important entre les bordures et le centre du fossé, qui marque probablement le début de la circulation latérale des eaux souterraines dans l'interface socle-formations gréseuses (Le Carlier et al., 1994; Guillou-Frottier et al., 2013). Ainsi, l'accumulation des fluides hydrocarbonés dans les roches-mères et potentiellement des fluides hydrothermaux dans le socle et dans l'interface socle-sédiments semble être responsable du développement d'un système en supression de fluides avant la mise en place des failles.

Par ailleurs, si l'augmentation de la pression de fluides se fait de façon localisée (par exemple par l'accumulation de fluides au niveau des failles du socle), une fracturation verticale peut être engendrée (Mourgues et al., 2011). La mise en place d'un tel régime de fracturation hydraulique implique la réactivation des failles préexistantes dans le socle (conditions de rupture de la roche atteintes), puis la libération des fluides accumulés. La libération rapide de la pression au cours de l'activation ou de la réactivation des failles semble avoir entraîné la séparation des phases gazeuses et leur perte (paragraphes **4.2.2.1** et **4.3.2.1**), ce qui expliquerait la rareté du gaz dans les réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn. Cette migration subite est enregistrée par la présence d'inclusions fluides à eau et à hydrocarbures (**huile légère**) co-génétiques (M. Alexy Bahnan ; communication personnelle). De plus, l'activité des failles à 15 Ma entraîne l'intensification du gradient topographique et par conséquent, le développement de cellules hydrothermales convectives. D'après la littérature, ces cellules circulent en profondeur dans le socle, latéralement au niveau de l'interface socle-formations gréseuses et verticalement le long des failles qu'elles rencontrent (paragraphe **1.2.2.2**). Aussi, la présence de pyrobitume naturel dans une fracture ouverte du Muschelkalk du puits GPK-1, pourrait être le produit de l'altération d'une huile par le passage de fluides hydrothermaux (paragraphe **4.4**).

Ainsi, le scénario de circulation de fluides implique donc que les huiles empruntent les mêmes chemins de circulation que les eaux, suite à la mise en place des failles et à la dépressurisation du système. Aussi, les cellules hydrothermales convectives ont éventuellement entraîné une partie des huiles résiduelles *per descensum*, dans des formations stratigraphiques plus anciennes que les roches-mères et structuralement plus profondes (un écoulement artésien de pétrole a été rencontré pendant les opérations de forage du puits GPK-1, dans une zone fracturée des couches du Buntsandstein recouvrant le granite ; Ledésert et al., 1996).

6.8 Conclusion des modélisations thermiques de bassin en 2D

Les secteurs de Soultz-sous-Forêts (GPK-1), de Rittershoffen (GRT-1), de Scheibenhard (SCB-101 et SCB F102) et de Roeschwoog (RO1) ont été sélectionnés en fonction de : 1) la disponibilité d'échantillonnage (mesures Rock-Eval et %Ro) ; 2) la configuration structurale du secteur et l'épaisseur des sédiments post-rift préservés ; et 3) la présence ou non d'anomalie thermique positive. Les modèles conceptuels de ces secteurs sont basés sur la construction de coupes géologiques synthétiques orientées ouest-est (à partir de l'observation des lignes sismiques) et les choix des conditions aux limites et des postulats de départ (paragraphes **6.2**, **6.3** et **6.4**).

Les modèles cinétiques du T_{max} Rock-Eval proposés dans le logiciel PetroMod© ne peuvent être utilisés pour reconstituer les histoires thermiques et d'enfouissement du sous-bassin de Pechelbronn. En revanche, les mesures de %Ro et l'application du modèle cinétique « Easy%Ro » (Burnham, 2019), selon les conditions aux limites et les postulats de départ considérés (paragraphes **6.3** et **6.4**), permettent de calibrer les modèles thermiques des secteurs sélectionnés. Les résultats indiquent que l'histoire thermique et d'enfouissement de Soultz-sous-Forêts et de Scheibenhard sont similaires, bien qu'elle soit un peu plus intense à Scheibenhard. Les résultats de modélisation thermique du secteur de Roeschwoog montrent que l'enfouissement est plus intense dans le prolongement ouest du fossé de Rastatt que dans le sous-bassin de Pechelbronn. Pour finir, les résultats de modélisation thermique indiquent que le flux de chaleur devait être considérablement plus élevé lors de la mise en place des failles (15 Ma) dans le secteur de Rittershoffen, en comparaison avec les flux de chaleur mesurés actuellement dans l'entièreté du Fossé Rhénan. Cela suggère que les boucles hydrothermales convectives responsables actuellement du flux de chaleur élevé à Soultz-sous-Forêts se sont probablement déplacées au cours du temps depuis l'est vers l'ouest.

La simulation numérique de génération d'huile révèle que les Schistes à Poissons semblent ne jamais avoir franchi la fenêtre à huile, ou de façon négligeable (≤ 0.6 %Ro ; **Figure 6.5.8**), toutefois la base de la série early-/syn-rift a atteint un degré de maturité thermique suffisant pour générer des hydrocarbures (**Figure 6.6.3**). Cela explique la présence d'huile de type B à Oberlauterbach (paragraphe **4.6**). L'absence d'huile de type B dans le sous-bassin de Pechelbronn peut être liée à l'absence des lignites éocènes et/ou des « schistes bitumineux » de la base de l'Oligocène. Les Schistes Cartons ont atteint la fenêtre à huile pour les quatre secteurs, voire la fenêtre à gaz à Roeschwoog et à Rittershoffen (> 1.5 %Ro ; **Figure 6.6.1**). Ces résultats s'accordent avec l'analyse de géochimie organique des huiles du secteur de Pechelbronn, dont l'origine commune est liasique (paragraphe **4.6**). Cela signifie que les huiles piégées dans les réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn ont été générées autour de 29-28 Ma et ont migré in situ, à la suite de l'individualisation du sous-bassin de Pechelbronn.

Pour finir, les résultats des modélisations thermiques de bassin indiquent un épisode de surpression de fluides dans le système autour de 28 Ma (**Figure 6.6.5**), qui résulte de la génération et de l'accumulation des hydrocarbures au sein de la roche-mère principale (Schistes Cartons du Toarcien) et probablement de l'accumulation de fluides hydrothermaux dans le socle hercynien (paragraphe **6.7.3**). L'expulsion et la migration ne se sont produites qu'après l'activation/réactivation des failles à environ 15 Ma (post-rift), probablement engendrée par l'augmentation de la pression dans les zones de faiblesse du socle (au niveau des structures préexistantes pré- et syn-rift). La libération rapide de la pression au cours de l'activation/réactivation des failles semble avoir entraîné la séparation des phases gazeuses et leur perte (**Figure 6.6.6**). Ce phénomène de fuite par dépressurisation expliquerait la rareté du

gaz dans les réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn, bien que les Schistes Cartons aient générés une quantité non négligeable de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5-C_{15}) (paragraphe **4.3.4**). Cet épisode est enregistré par l'observation d'inclusions fluides à eau et à hydrocarbures (**huile légère**) co-génétiques (M. Alexy Bahnan ; communication personnelle).

Chapitre 7

Conclusion générale, scénario de circulations de fluides et perspectives

Sommaire

7 CONCLUSION GENERALE, SCENARIO DE CIRCULATION DE FLUIDES ET PERSPECTIVES 229

7.1 CONCLUSION GENERALE 229

7.1.1 CONCLUSION DU CHAPITRE CONCERNANT LA GEOCHIMIE ORGANIQUE..... 229
7.1.2 CONCLUSION DU CHAPITRE CONCERNANT LES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 1D 230
7.1.3 CONCLUSION DU CHAPITRE CONCERNANT LES MODELISATIONS THERMIQUES DE BASSIN EN 2D 230
7.1.4 DETERMINATION DES MOMENTS CLES DU SYSTEME PETROLIER DU SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN..... 231

7.2 SCENARIO DE CIRCULATION DES FLUIDES HYDROCARBONES ET HYDROTHERMAUX DANS LE SOUS-BASSIN DE PECHELBRONN 233

7.3 PERSPECTIVES 238

7 Conclusion générale, scénario de circulation de fluides et perspectives

7.1 Conclusion générale

Le réchauffement climatique est une préoccupation mondiale majeure. Face à ce défi, une approche intégrée dans l'exploration, l'exploitation et l'utilisation des réservoirs géologiques comme sources d'énergie et comme zones de stockage souterrain est cruciale. Dans ce contexte, le Fossé Rhénan se révèle être une des cibles privilégiées en Europe. Cependant, la complexité géologique du bassin et la coexistence des systèmes pétroliers et géothermiques entraînent des difficultés majeures pour caractériser précisément les propriétés des réservoirs et comprendre la dynamique des fluides. Ces propriétés sont principalement gouvernées par l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin, qui influe aussi sur l'évolution de la matière organique. Ainsi, l'approche utilisée dans cette étude repose sur l'analyse fine de la matière organique, qui garde une trace de l'évolution du bassin sédimentaire dans sa signature moléculaire.

7.1.1 Conclusion du chapitre concernant la géochimie organique

Les différentes techniques analytiques utilisées ont permis d'identifier et de caractériser les niveaux roches-mères, de caractériser les huiles du secteur, de proposer des corrélations huiles/roches-mères et d'identifier les processus d'altérations associées (altération hydrothermale et pertes par migration ; proposition appuyée par les résultats de modélisation thermique 2D).

Les Schistes à Poissons (Rupélien, Oligocène), les Schistes Cartons (Toarcien) et la formation des Marnes et Calcaires à Gryphées (Hettangien/Sinémurien) présentent les caractéristiques compatibles avec la définition de roche-mère. L'analyse comparative des signatures moléculaires des huiles de Pechelbronn indique qu'elles ont une origine commune, excepté l'huile d'Oberlauterbach (qui provient du Champ pétrolier de Schelmenberg, à l'est du sous-bassin de Pechelbronn). Les analyses moléculaires indiquent que toutes les huiles du secteur de Pechelbronn sont d'origine liasique (Schistes Cartons du Toarcien et Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien), comme l'avaient déjà proposé certains auteurs (Ploethner, 1988; Blümel et al., 1989; Richard, 1994; Bruss, 2000; Böcker et al., 2017). En revanche, l'huile d'Oberlauterbach trouve son origine dans les roches-mères d'âge Eocène (supporté par Richard, 1994). Une des caractéristiques majeures et communes des huiles de la collection est l'absence d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques légers. Le bilan compositionnel des hydrocarbures obtenus par maturation artificielle indique que le gaz et les hydrocarbures légers (C_5-C_{15}) sont bien générés par les roches-mères au niveau de maturité atteint dans le sous-bassin de Pechelbronn. Leur absence dans les réservoirs pétroliers est donc liée à une perte lors de la migration secondaire.

Toutes les huiles du sous-bassin de Pechelbronn ont atteint le même degré de maturité thermique, ce qui atteste d'une histoire de genèse homogène (fonctionnement d'une même « cuisine pétrolière »). Leurs différences moléculaires, excepté pour l'huile d'Oberlauterbach, renvoient à des niveaux de biodégradation différents, probablement en lien avec leur temps de résidence en surface (cuve de rétention en tête de puits, résurgences). En considérant les capacités d'expulsion proposées par Burrus et al. (1993) et un degré de maturité thermique équivalent au pic de génération d'huile, un peu plus de 100 millions de tonnes d'hydrocarbures C_{15}^+ ont été générés par les roches-mères mésozoïques (Toarcien et Hettangien/Sinémurien) dans le sous-bassin de Pechelbronn et environ 49 millions de tonnes de gaz et d'hydrocarbures

légers ont été perdus. Les résultats de calcul indiquent qu'à ce jour, seulement 10% du pétrole théoriquement généré et expulsé dans le sous-bassin de Pechelbronn a été extrait. Toutefois, il est clair que tout le pétrole généré n'a pas migré et été piégé dans les réservoirs de Pechelbronn. De surcroît, l'analyse comparative du pyrobitume naturel avec le pyrobitume artificiel révèle qu'une partie du pétrole peut avoir été altéré par le passage des fluides hydrothermaux.

7.1.2 Conclusion du chapitre concernant les modélisations thermiques de bassin en 1D

Concernant la reconstitution paléogéothermique du sous-bassin de Pechelbronn, les résultats de géochimie organique indiquent que les roches-mères mésozoïques prélevées dans le Champ de fractures de Saverne ont une maturité thermique pré-fenêtre à huile. La calibration du modèle thermique (1D) de ce secteur pour la période pré-rift du Fossé Rhénan permet d'estimer que pendant le hiatus Jurassique supérieur/Crétacé, l'enfouissement additionnel n'a pas dépassé environ 300 m. Les sédiments additionnels ne peuvent être attribués spécifiquement au Jurassique supérieur ou au Crétacé. Toutefois, les résultats des simulations indiquent que si des sédiments crétacés ont été déposés, ils ont dû être préservés jusqu'au Paléocène, et leur épaisseur cumulée maximale a dû être de 100 m, tout au plus. La modélisation thermique indique également que lors de la période early-rift, les sédiments mésozoïques auraient pu être à nouveau enfouis par environ 250 m de sédiments cénozoïques (early-rift), avec un effet négligeable de la signature thermique pré-rift. Cela signifie que les roches-mères n'ont pas généré d'hydrocarbures avant la mise en place du Fossé Rhénan.

7.1.3 Conclusion du chapitre concernant les modélisations thermiques de bassin en 2D

Les modèles cinétiques du T_{max} Rock-Eval proposés dans le logiciel PetroMod© ne peuvent être utilisés pour reconstituer les histoires thermiques et d'enfouissement du sous-bassin de Pechelbronn. En revanche, les mesures de %Ro et l'application du modèle cinétique « Easy%Ro » (Burnham, 2019), selon les conditions aux limites et les postulats de départ considérés, permettent de calibrer les modèles thermiques des secteurs de Soultz-sous-Forêts (puits GPK-1), de Rittershoffen (puits GRT-1), de Scheibenhard (puits SCB-101 et SCB F102) et de Roeschwoog (puits RO1). Les résultats indiquent que les histoires thermique et d'enfouissement de Soultz-sous-Forêts et de Scheibenhard sont similaires, bien qu'elle soit un peu plus intense à Scheibenhard. Les résultats de modélisation thermique du secteur de Roeschwoog montrent que l'enfouissement est plus intense dans le prolongement ouest du fossé de Rastatt que dans le sous-bassin de Pechelbronn. Pour finir, les résultats de modélisation thermique indiquent que le flux de chaleur devait être considérablement plus élevé lors de la mise en place des failles (15 Ma) dans le secteur de Rittershoffen, en comparaison avec les flux de chaleur mesurés actuellement dans l'entièreté du Fossé Rhénan. Cela suggère que les boucles hydrothermales convectives responsables actuellement du flux de chaleur particulièrement élevé à Soultz-sous-Forêts se sont probablement déplacées au cours du temps, depuis l'est vers l'ouest.

La simulation numérique de génération d'huile révèle que les Schistes à Poissons semblent ne jamais avoir franchi la fenêtre à huile, ou de façon négligeable (≤ 0.6 %Ro), toutefois la base de la série early-/syn-rift a atteint un degré de maturité thermique suffisant pour générer des hydrocarbures. Cela explique la présence d'huile de type B à Oberlauterbach. L'absence d'huile de type B dans le sous-bassin de Pechelbronn peut être liée à l'absence des lignites éocènes et/ou des « schistes bitumineux » de la base de l'Oligocène. Les Schistes Cartons ont atteint la fenêtre à huile pour les quatre secteurs, voire la fenêtre à gaz à Roeschwoog et à Rittershoffen

(> 1.5 %Ro). Ces résultats s'accordent avec l'analyse de géochimie organique des huiles du secteur de Pechelbronn, dont l'origine commune est liasique. Cela signifie que les huiles piégées dans les réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn ont été générées autour de 29-28 Ma et ont migré in situ, à la suite de l'individualisation du sous-bassin de Pechelbronn.

Pour finir, les résultats des modélisations thermiques indiquent un épisode de surpression dans le système autour de 28 Ma, qui résulte de la génération et de l'accumulation des hydrocarbures au sein de la roche-mère principale (Schistes Cartons du Toarcien) et probablement de l'accumulation des fluides hydrothermaux dans le socle hercynien. L'expulsion et la migration ne se sont produites qu'après l'activation/réactivation des failles à environ 15 Ma (post-rift), probablement engendrée par l'augmentation de la pression dans les zones de faiblesse du socle (au niveau des structures préexistantes pré- et syn-rift). La libération rapide de la pression au cours de l'activation/réactivation des failles semble avoir entraîné la séparation des phases gazeuses et leur perte. Ce phénomène de fuite par dépressurisation expliquerait la rareté du gaz dans les réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn, bien que les Schistes Cartons aient générés une quantité non négligeable de gaz et d'hydrocarbures légers (C_5-C_{15}). Cette migration est enregistrée par l'observation d'inclusions fluides co-génétiques à eau et à hydrocarbures (correspondant à de l'huile légère) (M. Alexy Bahnan ; communication personnelle).

7.1.4 Détermination des moments clés du système pétrolier du sous-bassin de Pechelbronn

Les résultats de géochimie organique ont permis de documenter l'histoire du système pétrolier du sous-bassin de Pechelbronn et plus précisément : 1) de caractériser les hydrocarbures au sens large et d'identifier leur(s) source(s) et leurs relations génétiques ; 2) d'estimer les moments clés du système pétrolier (génération, expulsion, migration, dysmigration) ; et 3) d'évaluer les altérations thermiques et biologiques des pétroles. Le couplage des résultats de géochimie organique avec la modélisation thermique de bassin (1D et 2D), supportée par la géologie du Fossé Rhénan (chapitre **2**) et l'état des connaissances sur les systèmes pétroliers de la partie centrale du Fossé Rhénan (paragraphe **1.2.1**), a permis de reconstituer l'histoire thermique et d'enfouissement du sous-bassin de Pechelbronn (périodes pré-, syn- et post-rift ; du Permien à l'actuel). La combinaison des résultats permet d'établir le tableau résumant la chronologie des évènements du système pétrolier principal du sous-bassin de Pechelbronn (**Figure 7.1.1**).

Le tableau de la chronologie des évènements du système pétrolier du sous-bassin de Pechelbronn (**Figure 7.1.1**) représente les moments de dépôt des principales roches-mères (liasiques), roches réservoirs et roches couvertures. La surcharge sédimentaire (en anglais, *overburden rock*) correspond à l'enfouissement des roches-mères (la zone grisée dépend du scénario considéré dans la modélisation thermique de la période pré-rift du Fossé Rhénan; chapitre **5**). Quoiqu'il en soit, la génération des hydrocarbures par les roches-mères liasiques débutent au début de l'Oligocène (autour de 29-28 Ma). Par ailleurs, la formation de la plupart des chemins de migration et des pièges pétroliers (connexion entre les roches réservoirs/roches couvertures et les roches-mères) est liée à l'activation/réactivation des failles au Miocène (autour de 15 Ma). Ces failles permettent également le développement des cellules hydrothermales convectives. Le moment critique, qui correspond à un intervalle de temps entre le début de la génération des hydrocarbures et la fin de la migration, n'existe que lorsque tous les éléments du système pétrolier sont en place et fonctionnent. Il est représenté par une flèche noire dans la **Figure 7.1.1**.

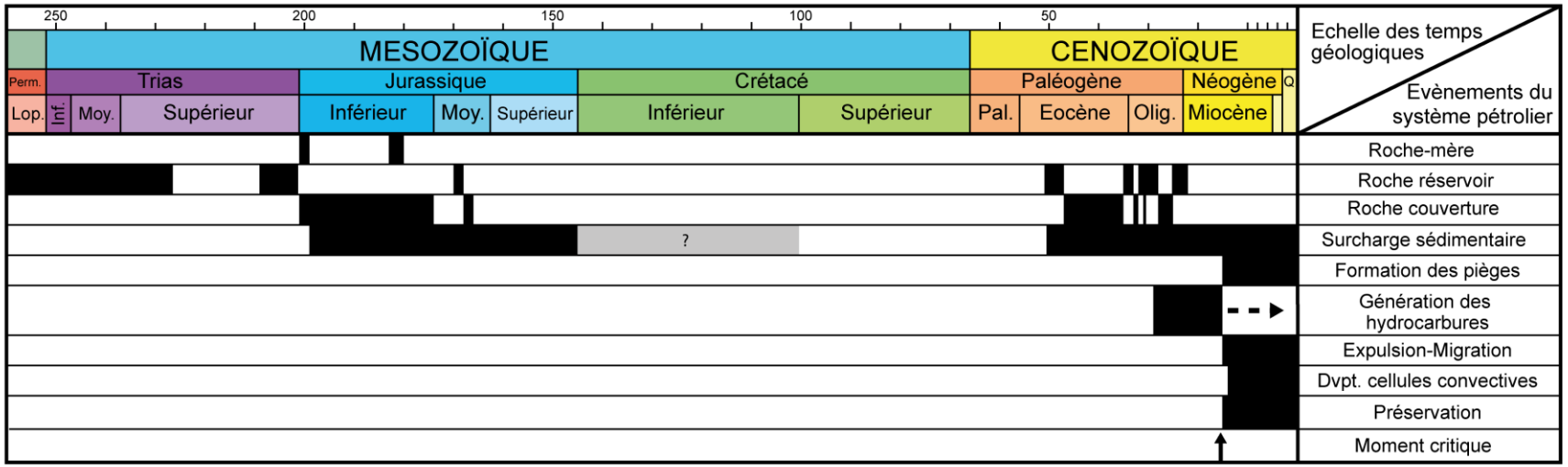


Figure 7.1.1: Tableau de la chronologie des évènements du système pétrolier principal du sous-bassin de Pechelbronn, réalisée à partir des résultats de géochimie organique et de modélisation thermique de bassin (1D et 2D) de cette étude, construite à partir de Schnaebele (1948), Ploethner (1988), Bruss (2000), Böcker (2015) et Böcker et al. (2017). *Les âges absolus sont en Ma et sont basés sur Cohen et al. (2013 ; révisé en 2019). Abréviations : Perm. : Permien ; Lop. : Lopingien ; Inf. : Inférieur ; Moy : Moyen ; Pal. : Paléocène ; Olig. : Oligocène ; Q : Quaternaire ; Dvpt. : Développement.*

7.2 Scénario de circulation des fluides hydrocarbonés et hydrothermaux dans le sous-bassin de Pechelbronn

La synthèse des résultats de géochimie organique et de modélisation thermique (1D et 2D, selon les conditions aux limites et les postulats de départ évoqués), supportée par la géologie du sous-bassin de Pechelbronn et plus largement du Fossé Rhénan, permet de proposer un scénario de circulation des fluides hydrocarbonés et hydrothermaux. Ce scénario conceptuel est illustré sur la base du secteur de Soultz-sous-Forêts mais la succession des évènements et leur temporalité sont valables pour l'ensemble du sous-bassin de Pechelbronn. Les profondeurs indiquées sont conformes au secteur de Soultz-sous-Forêts et indicatives pour le sous-bassin de Pechelbronn. Ce scénario tient compte de la génération, de l'expulsion, de la migration et de l'altération thermique et biologique des fluides hydrocarbonés. Ce scénario de circulation de fluides est représenté sous forme de schémas conceptuels 3D, depuis la mise en place du Fossé Rhénan jusqu'à l'actuel (**Figure 7.2.1**, **Figure 7.2.2** et **Figure 7.2.3**). Ces schémas 3D prennent en compte les principaux évènements géologiques (dépôt, érosion et hiatus) et tectoniques (activité des failles), les différentes étapes d'évolution des fluides hydrocarbonés (génération, expulsion, migration et altération) et les circulations des fluides hydrothermaux.

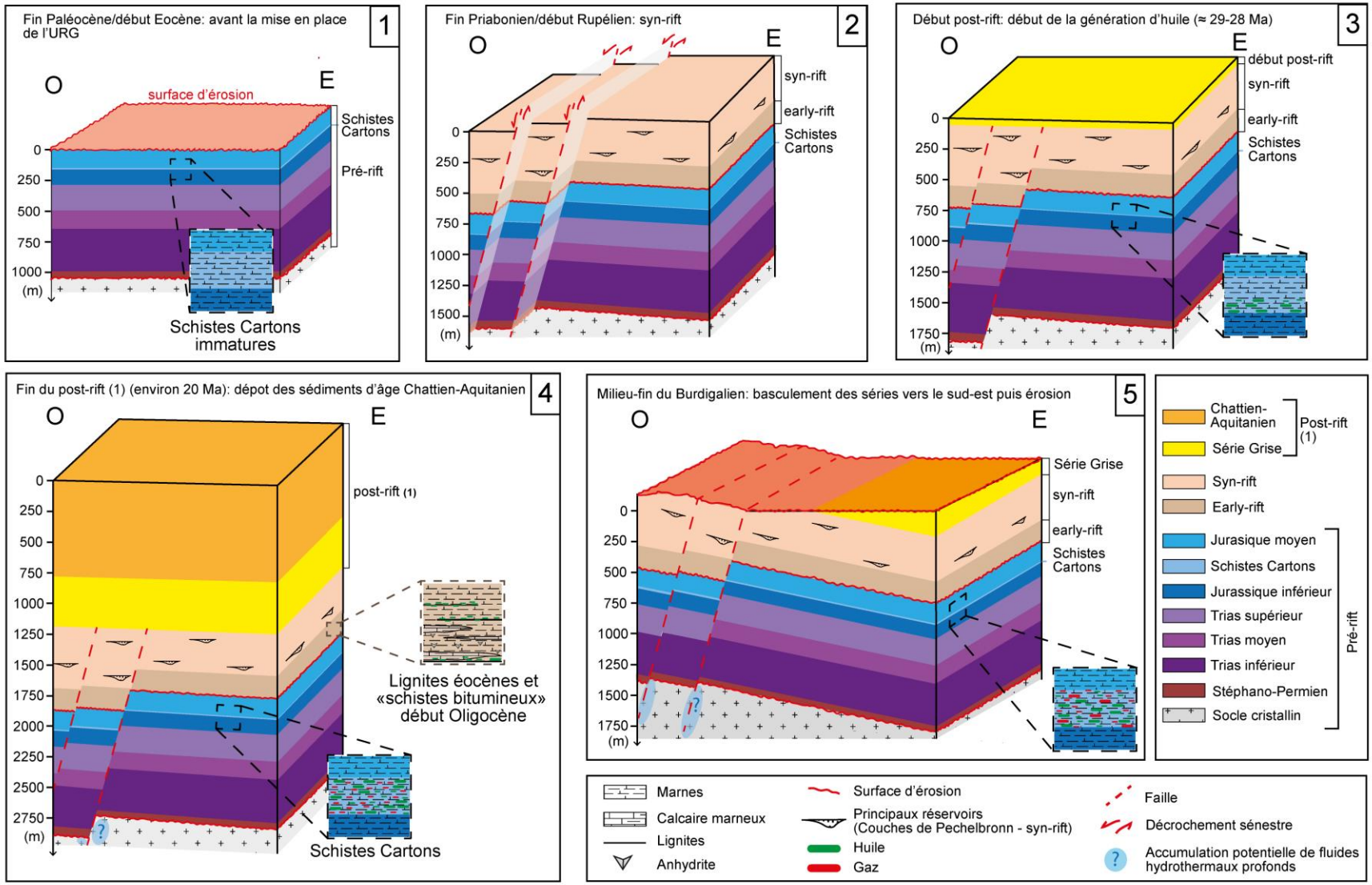


Figure 7.2.1: Schémas conceptuels de l'évolution du sous-bassin de Pechelbronn de la mise en place du Fossé Rhénan à la fin du Burdigalien avec la représentation des évènements géologiques majeurs (dépôt et érosion) et des moments de génération d'hydrocarbures par les Schistes Cartons et les roches-mères d'âge Eocène-début Oligocène.

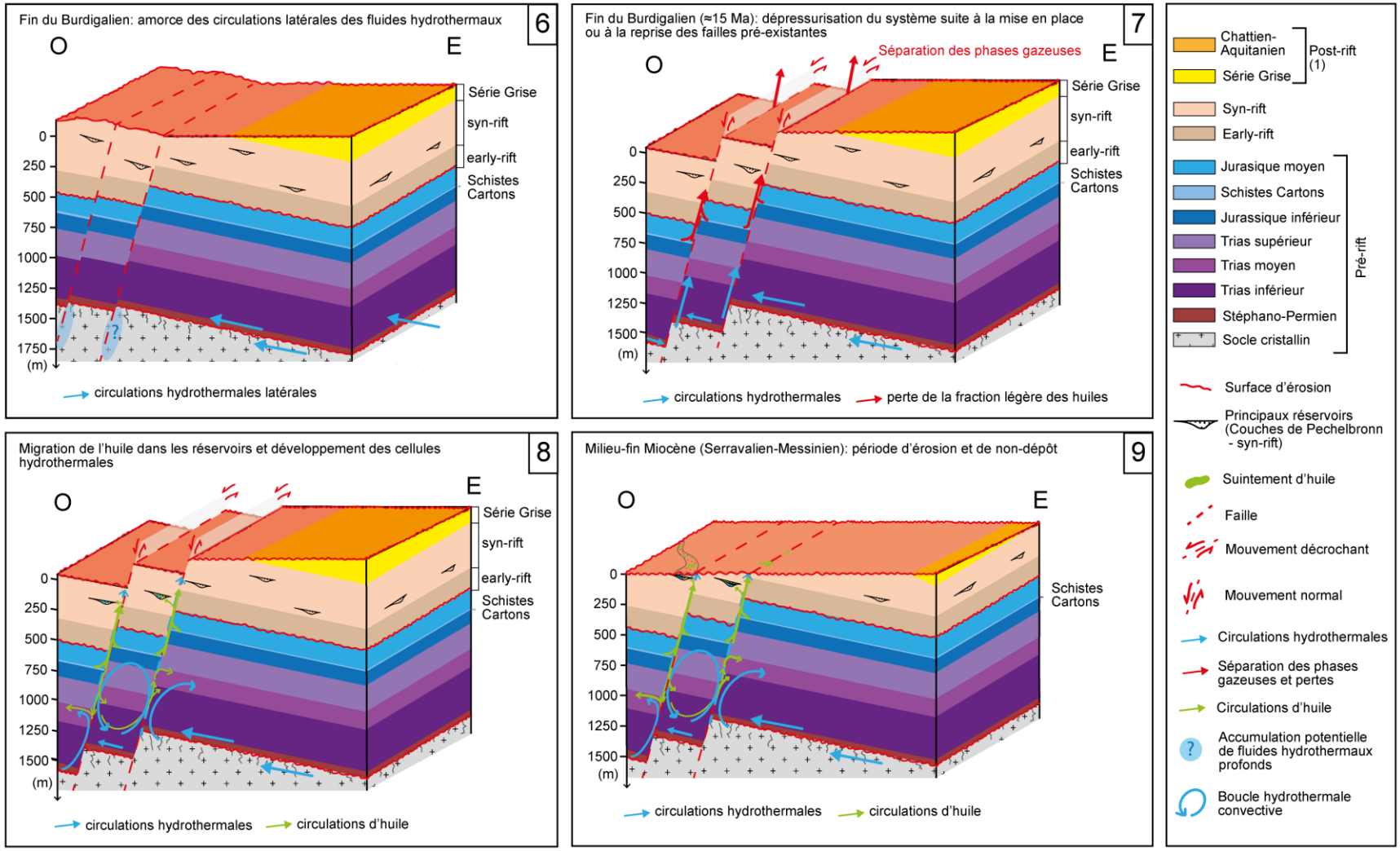


Figure 7.2.2: Schémas conceptuels de l'évolution du sous-bassin de Pechelbronn de la fin du Burdigalien à la fin du Miocène avec la représentation des évènements géologiques majeurs (dépôt et érosion) et des circulations des fluides hydrocarbonés et hydrothermaux.

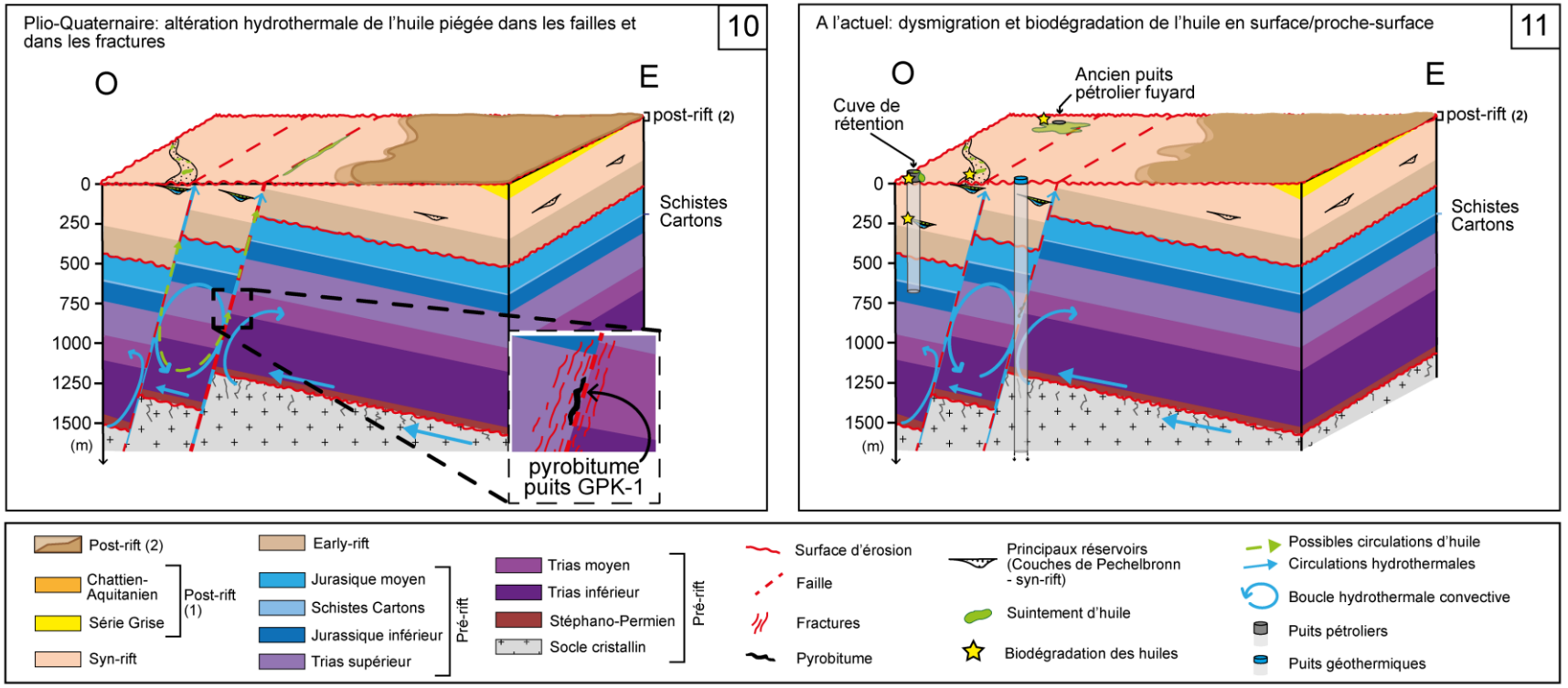


Figure 7.2.3: Schémas conceptuels de l'évolution du sous-bassin de Pechelbronn du Plio-Quaternaire à l'actuel avec la représentation des évènements géologiques majeurs, des circulations de fluides hydrothermaux et des processus d'altération hydrothermale et de biodégradation des huiles.

La première étape représentée dans la **Figure 7.2.1**.1 illustre la situation du sous-bassin de Pechelbronn après l'érosion d'âge Paléocène et avant la mise en place du Fossé Rhénan. Les résultats de modélisation thermique 1D (chapitre **5**) de la période pré- à early-rift révèlent que les roches-mères mésozoïques sont immatures avant la mise en place du Fossé Rhénan (**Figure 7.2.1**.1). La période syn-rift se rapporte principalement au dépôt des principaux réservoirs des champs pétroliers de Pechelbronn, c'est-à-dire aux passées sableuses et gréseuses des Couches de Pechelbronn (paragraphe **2.3.2**), et à l'activité des failles normales et décrochantes au niveau de Soultz-sous-Forêts (**Figure 7.2.1**.2). Cette période correspond également à l'individualisation du sous-bassin de Pechelbronn par rapport au fossé de Rastatt. Suite à cela, les premiers sédiments post-rift (Série Grise) se déposent et viennent sceller les failles syn-rift (**Figure 7.2.1**.2). C'est le début de la génération des hydrocarbures par les Schistes Cartons dans le sous-bassin de Pechelbronn (environ 29-28 Ma ; **Figure 7.2.1**.3). Le dépôt des sédiments post-rift se poursuit jusqu'au début du Miocène (à environ 20 Ma ; Aquitanien) et marquent le maximum d'enfouissement enregistré dans le sous-bassin de Pechelbronn. A ce stade-là, les roches-mères d'âge Eocène-début Oligocène (lignites éocènes et « schistes bitumunieux » des Couches de Pechelbronn Inférieures) ont atteint une maturité thermique suffisante pour générer des hydrocarbures à proximité d'Oberlauterbach (ouest de Scheibenhard) (**Figure 7.2.1**.4). L'accumulation des fluides hydrocarbonés dans les roches-mères et potentiellement des fluides hydrothermaux profonds au niveau des failles dans le socle, engendrent une surpression dans le système. Au cours du Burdigalien, les séries préalablement déposées sont basculées vers le sud/sud-est puis érodées graduellement du nord vers le sud (**Figure 7.2.1**.5). Les sédiments post-rift sont complètement décapés à l'ouest du sous-bassin de Pechelbronn, tandis que la Série Grise est partiellement préservée à l'est (**Figure 7.2.1**.5).

Suite au basculement des séries sédimentaires, un gradient topographique se développe entre les bordures et le centre du Fossé Rhénan. Les eaux souterraines circulent latéralement dans le socle et à l'interface socle-sédiments (**Figure 7.2.2**.6), en fonction du potentiel hydraulique asymétrique dirigé majoritairement vers Soultz-sous-Forêts (Le Carlier et al., 1994). A la fin du Burdigalien, autour de 15 Ma, les failles se développent ou se réactivent (**Figure 7.2.2**.7) et libèrent brusquement la pression. La dépressurisation du système entraîne l'expulsion des hydrocarbures, la séparation des phases gazeuses et leur perte (flèches rouges ; **Figure 7.2.2**.7). Les huiles peuvent alors migrer le long des failles vers les réservoirs tertiaires. Aussi, la mise en place des failles doit probablement avoir provoqué le développement des cellules hydrothermales convectives (**Figure 7.2.2**.8). Ces boucles convectives entraînent la migration verticale des huiles qui ont perdu leur fraction légère et des fluides hydrothermaux, *per ascensum* et *per descensum* (**Figure 7.2.2**.8). Ces circulations peuvent être responsables de la présence d'huile dans des réservoirs qui sont antérieurs aux roches-mères et structuralement plus profonds (Ledésert et al., 1996).

Du milieu à la fin du Miocène, les blocs décalés par les mouvements verticaux sont érodés et une période de non-dépôt est enregistrée jusqu'au Pliocène (**Figure 7.2.2**.9). Certains réservoirs pétroliers tertiaires sont exhumés (exemple du calcaire asphaltique de Lobsann ; Haas and Hoffmann, 1928) et des dysmigrations peuvent survenir (suintement d'huile en surface ; **Figure 7.2.2**.9). Au cours du Plio-Quaternaire, les derniers sédiments se déposent et sont préservés uniquement à l'est du sous-bassin de Pechelbronn. Au cours du Pliocène, les migrations d'huile s'amenuisent probablement (flèches vertes en pointillés ; **Figure 7.2.3**.10). Des résidus d'huile tapissent les systèmes majeurs de failles/fractures qui ont été empruntés. Ces huiles sont altérées thermiquement par le passage permanent de fluides hydrothermaux (**Figure 7.2.3**.10). Enfin, des processus de dysmigration peuvent exister à l'actuel. Toutefois, les principales manifestations d'huile en surface sont liées à d'anciens puits pétroliers fuyards (**Figure 7.2.3**.11). La biodégradation des huiles peut avoir lieu au sein des résurgences de pétrole (exemple en **Annexe 14**), qu'elles soient naturelles ou anthropiques, dans les cuves de rétention placées au niveau des têtes de puits pétroliers (exemple en **Annexe 15**) et dans les réservoirs pétroliers connectés à ces cuves (**Figure 7.2.3**.11).

7.3 Perspectives

Les résultats des analyses de géochimie organique n'ont pas permis de distinguer incontestablement la contribution relative des Schistes Cartons du Toarcien et des Marnes et Calcaires à Gryphées de l'Hettangien/Sinémurien dans la génération des huiles de Pechelbronn. L'utilisation de techniques avancées, telle que l'intelligence artificielle, pourraient être employées sur les chromatogrammes des huiles de Pechelbronn afin d'analyser et d'interpréter les signatures moléculaires des roches-mères de manière plus précise. Toutefois, l'utilisation de l'intelligence artificielle dans ce contexte nécessite des ensembles de données robustes et de haute qualité, ainsi que des modèles appropriés pour l'apprentissage automatique (chromatogrammes d'huiles et de roches-mères de bonne qualité, molécules pré-identifées, mêmes temps de rétention, etc.). Pour ce faire, une collaboration entre les géochimistes organiciens, les géologues et les experts en intelligence artificielle serait nécessaire pour développer des méthodes spécifiques adaptées au besoin de distinguer les relations génétiques des huiles qui résultent d'un mélange entre plusieurs roches-mères ; en particulier lorsque celles-ci ont des empreintes moléculaires très similaires. La distinction de ces deux roches-mères permettrait également de mieux quantifier le volume d'hydrocarbures qui ont été générés et expulsés au sein du bassin.

Les résultats des modélisations thermiques 2D de cette étude révèlent un épisode de surpression dans le sous-bassin de Pechelbronn qui précède la mise en place de la plupart des failles (post-rift). La mise en place ou la réactivation de ces failles a entraîné une depréssurisation dans le système conduisant à la séparation des phases gazeuses des hydrocarbures stockés jusqu'alors dans les roches-mères et leur perte. Cet épisode de surpression doit être davantage caractérisé par l'étude des conditions de pression et de température dans le sous-bassin, mais plus généralement dans le Fossé Rhénan. La caractérisation approfondie des ces paléo-conditions peut être obtenue par l'analyse des inclusions fluides à eau et à hydrocarbures. Par ailleurs, l'observation des lames minces et épaisses réalisées sur des échantillons de roche en provenance des différents puits de calibration de cette étude indique qu'il existe un nombre suffisant d'inclusions fluides à eau et à hydrocarbures, offrant ainsi la possibilité de mener ces analyses. Les résultats déductibles de ces analyses devraient permettre d'estimer les conditions de pression et de température de piégeage des inclusions fluides. Leur intégration dans les modélisations thermiques de bassin réalisées dans le cadre de cette étude pourrait apporter des contraintes géologiques supplémentaires dans la reconstitution de l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin. Une autre perspective intéressante consisterait à étendre les

modélisations thermiques du sous-bassin de Pechelbronn au fossé de Rastatt, tout en prenant en compte les caractéristiques géologiques et géochimiques spécifiques à cette région. Cette approche permettrait de 1) mieux comprendre l'évolution de la distribution de la température au cours des temps géologiques, depuis la bordure est du Fossé Rhénan vers l'ouest ; 2) de caractériser le(s) moment(s) de génération des hydrocarbures dans cette zone ; et 3) d'identifier leur expulsion/migration par rapport au sous-bassin de Pechelbronn.

Par ailleurs, toutes les modélisations 2D ont été réalisées à partir de coupes géologiques synthétiques orientées ouest-est, de façon à intercepter les failles du secteur orientées globalement nord-sud. Toutefois, il semblerait que l'anomalie thermique de Soultz-sous-Forêts résulterait de la superposition et de l'interaction de plusieurs systèmes de convection parallèles au fossé, c'est-à-dire à des circulations globalement nord-sud (failles décrochantes ; Bächler et al., 2003). De ce fait, il serait pertinent d'explorer les zones de failles décrochantes en prenant en compte leur dimension 3D. Cela permettrait de mieux comprendre l'impact des structures complexes sur les transferts de fluides, en utilisant des modèles géologiques et numériques plus sophistiqués pour simuler ces interactions à différentes échelles. Enfin, ces modélisations numériques 3D pourraient être utilisées pour développer des modèles de simulation dynamique afin d'étudier les circulations de fluides hydrothermaux et hydrocarbonés. Ces modèles permettraient d'appréhender au mieux les mécanismes de migration des fluides et d'explorer les interactions complexes entre les fluides et les réservoirs géologiques.

8 Références bibliographiques

Abuhelou, F., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Catteloin, D., Collin, V., Bauer, A., Kanbar, H.J., Gley, R., Manceau, L., Thomas, F., 2017. Suspended particulate matter collection methods influence the quantification of polycyclic aromatic compounds in the river system. *Environmental Science and Pollution Research* 24(28), 22717–22729.

Ahmed, M., Gong, S., Fuentes, D., Sestak, S., Theobald, F., D'Silva, K., 2013. Molecular characterisation of petroleum. *Thermo Scientific CSIRO*, Application Note 30263.

Aichholzer, C., Duringer, P., Orciani, S., Genter, A., 2016. New stratigraphic interpretation of the Soultz-sous-Forêts 30-year-old geothermal wells calibrated on the recent one from Rittershoffen (Upper Rhine Graben, France). *Geothermal Energy* 4(1), 1-26.

Aichholzer, C., 2019. Le log complet de la stratigrahie de la zone rhénane ainsi que les modalités stratigraphiques, sédimentaires et structurales de la transition socle-couverture: application à la géothermie profonde (Sciences de la Terre et de l'Environnement). Doctoral Dissertation, Université de Strasbourg, 460 pp.

Aigner, D., 1985. Storm depositional systems: Dynamic stratigraphy in modern and ancient shallow-marine sequences. *Lecture notes in earth science* (3), 174 pp.

Allen, P., Allen, J., 1990. Basin analysis: principles and applications. *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, London, 451 pp.

Alpern, B., Cheymol, D., 1978. Réflectance et fluorescence des organoclastes du Toarcien du Bassin de Paris en fonction de la profondeur et de la température. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 33, 515–536.

Aquilina, L., Genter, A., Elsass, P., Pribnow, D., 2000. Evolution of fluid circulation in the Rhine Graben: Constraints from the chemistry of present fluids. *Hydrogeology of crystalline Rocks*, 177–203.

Arpino, P., 1973. Les lipides de sédiments lacustres éocènes. Doctoral Dissertation, Université de Strasbourg, 107 pp.

Arthaud, F., Matte, P., 1977. Late Paleozoic strike-slip faulting in southern Europe and northern Africa: Result of a right-lateral shear zone between the Appalachians and the Urals. *Geological Society of America Bulletin* 88(9), 1305–1320.

Bächler, D., Kohl, T., Rybach, L., 2003. Impact of graben-parallel faults on hydrothermal convection—Rhine Graben case study. *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C 28(9-11), 431–441.

Baillieux, P., 2012. Multidisciplinary approach to understand the localization of geothermal anomalies in the upper Rhine graben from regional to local scale. Doctoral Dissertation, Université de Neuchâtel, 131 pp.

Baillieux, P., Schill, E., Edel, J.-B., Mauri, G., 2013. Localization of temperature anomalies in the Upper Rhine Graben: insights from geophysics and neotectonic activity. *International Geology Review* 55(14), 1744–1762.

Bajor, M., Roquebert, M., Van der Weide, B., 1969. Transformation de la matiere organique sedimentaire sous l'influence de la temperature. *Bull. Centre Recherches Pau–SNPA* 3(1), 113–124.

Bartier, D., Ledésert, B., Clauer, N., Meunier, A., Liewig, N., Morvan, G., Addad, A., 2008. Hydrothermal alteration of the Soultz-sous-Forêts granite (Hot Fractured Rock geothermal exchanger) into a tosudite and illite assemblage. *European Journal of Mineralogy* 20(1), 131-142.

Baujard, C., Genter, A., Dalmais, E., Maurer, V., Hehn, R., Rosillette, R., Vidal, J., Schmittbuhl, J., 2017. Hydrothermal characterization of wells GRT-1 and GRT-2 in Rittershoffen, France: Implications on the understanding of natural flow systems in the Rhine Graben. *Geothermics* 65, 255–268.

Beccaletto L., Nitsch, E., Anders, B., Dressmann, H., Rupf, I., Tesch, J., Zumsprekel, H., Cruz-Mermy, D., Capar, L., GeORG Team, 2013. Structural control and 3D modelling of a wrench rift basin: the Upper Rhine Graben of NW Europe as a case study – Contribution of the EU GeORG project. Presentend at *EGU General Assembly*, Vienna, Austria, 10587.

Beccaletto, L., Capar, L., Badinier, G., Marc, S., 2014. Étude sismique Non-Exclusive du Fossé rhénan français - Rapport de traitement et d'interprétation - Apport de la sismique à la connaissance géologique du Fossé rhénan français. Rapport final. *BRGM/RC-63950-FR*, 150 pp. (confidentiel)

Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic geochemistry* 26(5-6), 321–339.

Beltran, A., 2015. Pechelbronn, un gisement français pas comme les autres. *La Revue de l'Energie* (624), 6 pp.

Benkhedda, Z., Landais, P., Kister, J., Dereppe, J. M., Monthioux, M., 1992. Spectroscopic analyses of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals. *Energy & fuels* 6(2), 166-172.

Berger, J.-P., Reichenbacher, B., Becker, D., Grimm, M., Grimm, K., Picot, L., Storni, A., Pirkenseer, C., Derer, C., Schaefer, A., 2005. Paleogeography of the upper Rhine Graben (URG) and the Swiss Molasse basin (SMB) from Eocene to Pliocene. *International Journal of Earth Sciences* 94(4), 697–710.

Bergerat, F., 1985. Déformations cassantes et champs de contrainte tertiaires dans la plate-forme européenne. Doctoral Dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 317 pp.

Bertrand, L., 2017. Etude des réservoirs géothermiques développés dans le socle et à l'interface avec les formations sédimentaires. Doctoral dissertation, Université de Lorraine, 495 pp.

Biache, C., 2010. Evaluation des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle. Doctoral Dissertation, Université de Lorraine, 316 pp.

Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsihoarana, S., Colombano, S., Faure, P., 2015. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *Journal of hazardous materials* 286, 55–63.

Blaise, T., Izart, A., Michels, R., Suarez-Ruiz, I., Cathelineau, M., Landrein, P., 2011. Vertical and lateral changes in organic matter from the Mesozoic, eastern Paris Basin (France): variability of sources and burial history. International journal of coal geology 88(2-3), 163–178.

Blaise, T., 2012. Histoire thermique et interactions fluides-roches dans l'Est du Bassin de Paris. Doctoral Dissertation, Université de Lorraine, 348 pp.

Blaise, T., Barbarand, J., Kars, M., Ploquin, F., Aubourg, C., Brigaud, B., Cathelineau, M., El Albani, A., Gautheron, C., Izart, A., Janots, D., Michels, R., Pagel, M., Pozzi, J.-P., Boiron, M.-C., Landrein, P., 2014. Reconstruction of low temperature (< 100 C) burial in sedimentary basins: a comparison of geothermometer in the intracontinental Paris Basin. *Marine and Petroleum Geology* 53, 71–87.

Blaise, T., Clauer, N., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Techer, I., Boulvais, P., 2016. Reconstructing fluid-flow events in Lower-Triassic sandstones of the eastern Paris Basin by elemental tracing and isotopic dating of nanometric illite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 176, 157–184.

Blanc-Valleron, M.-M., 1990. Les formations paléogènes évaporitiques du bassin potassique de Mulhouse et des bassins plus septentrionaux d'Alsace. Doctoral Dissertation, Université de Strasbourg, 350 pp.

Blümel, G., Eder, M., Gerling, P., Ploethner, D., Ranke, U., Trippler, K., 1989. Application of hydraulic theory in petroleum exploration. *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochemie* 42(1).

Böcker, J., Littke, R., 2014. Source rock characterisation and thermal maturity of the Rupelian Fish Shale (Bodenheim Fm./Hochberg Subfm.) in the central Upper Rhine Graben. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 165(2), 247–274.

Böcker, J., 2015. Petroleum system and thermal history of the Upper Rhine Graben: Implications from organic geochemical analyses, oil-source rock correlations and numerical modelling. Doctoral Dissertation, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch - Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 104 pp.

Böcker, J., Littke, R., 2016. Thermal maturity and petroleum kitchen areas of Liassic Black Shales (Lower Jurassic) in the central Upper Rhine Graben, Germany. *International Journal of Earth Sciences* 105(2), 611–636.

Böcker, J., Littke, R., Forster, A., 2017. An overview on source rocks and the petroleum system of the central Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* 106(2), 707–742.

Bogaard, P., Wörner, G., 2003. Petrogenesis of basanitic to tholeiitic volcanic rocks from the Miocene Vogelsberg, Central Germany. *Journal of Petrology* 44(3), 569–602.

Boigk, H., Schöneich, H., 1970. Die Tiefenlage der Permbasis im nördlichen Teil des Oberrheingrabens. *Graben problems* 27, 48–55.

Bossennec, C., 2019. Évolution des propriétés de transfert des grès par diagénèse et déformation: application aux formations du Buntsandstein Gp., Graben du Rhin. Doctoral Dissertation, Université de Lorraine, 580 pp.

Bossennec, C., Géraud, Y., Böcker, J., Klug, B., Mattioni, L., Sizun, J.-P., Sudo, M., Moretti, I., 2021. Evolution of diagenetic conditions and burial history in Buntsandstein Gp. fractured sandstones (Upper Rhine Graben) from in-situ δ18O of quartz and 40Ar/39Ar geochronology of K-feldspar overgrowths. *International Journal of Earth Sciences* 110(8), 2779–2802.

Bourgeois, O., Ford, M., Diraison, M., Veslud, C., Gerbault, M., Pik, R., Ruby, N., Bonnet, S., 2007. Separation of rifting and lithospheric folding signatures in the NW-Alpine foreland. *International Journal of Earth Sciences* 96(6), 1003–1031.

Bourquin, S., Mathis, B., Clermonte, J., Didelot, B., Durand, M., Ghanem-Alkhaddour, G., Le Roux, J., 1990. Diagraphies et analyse facio-sequentielle; approche methodologique et exemples d'applications dans le Bassin parisien et le Fosse Rhenan. *Bulletin de la Société géologique de France* 6(4), 693–707.

Bourquin, S., Guillocheau, F., 1996. Keuper stratigraphic cycles in the Paris Basin and comparison with cycles in other Peritethyan basins (German Basin and Bresse-Jura Basin). *Sedimentary geology* 105(3-4), 159–182.

Bourquin, S., Robin, C., Guillocheau, F., Gaulier, J.-M., 2002. Three-dimensional accommodation analysis of the Keuper of the Paris Basin: discrimination between tectonics, eustasy and sediment supply in the stratigraphic record. *Marine and Petroleum Geology* 19(4), 469–498.

Bourquin, S., Peron, S., Durand, M., 2006. Lower Triassic sequence stratigraphy of the western part of the Germanic Basin (west of Black Forest): fluvial system evolution through time and space. *Sedimentary Geology* 186(3-4), 187–211.

Bourquin, S., Guillocheau, F., Péron, S., 2009. Braided rivers within an arid alluvial plain (example from the Lower Triassic, western German Basin): recognition criteria and expression of stratigraphic cycles. *Sedimentology* 56(7), 2235–2264.

Bourquin, S., Bercovici, A., López-Gómez, J., Diez, J.B., Broutin, J., Ronchi, A., Durand, M., Arché, A., Linol, B., Amour, F., 2011. The Permian–Triassic transition and the onset of Mesozoic sedimentation at the northwestern peri-Tethyan domain scale: palaeogeographic maps and geodynamic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 299* (1-2), 265–280.

Brand, E., Hoffman, K., 1963. Stratigraphy and Facies of the Northwest German Jurassic and genesis of its oil deposits. *Erdöl und Kohle*, Kongressausgabe 1963, Section I, Paper 17, Hannover.

Bray, E., Evans, E., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica* Acta 22(1), 2–15.

Brigaud, B., Vincent, B., Carpentier, C., Robin, C., Guillocheau, F., Yven, B., Huret, E., 2014. Growth and demise of the Jurassic carbonate platform in the intracratonic Paris Basin (France): interplay of climate change, eustasy and tectonics. *Marine and Petroleum Geology* 53, 3–29.

Brown, J., Ladner, W., 1960. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. 2. A comparison with infra-red measurement and the conversion to carbon structure. *Fuel* 39, 87–96.

Brown, J., Ladner, W., Sheppard, N., 1960. A Study of the Hydrogen Distribution in Coal like Materials by High Resolution NMR Spectroscopy I–the Measurement and Interpretation of the Spectra. *Fuel* 39, 79–86.

Bruce, B., Bowers, G., 2002. Pore pressure terminology. *The Leading Edge* 21(2), 170–173.

Brun, J., Gutscher, M.-A., DEKORP-ECORS team, 1992. Deep crustal structure of the Rhine Graben from DEKORP-ECORS seismic reflection data: a summary. *Tectonophysics* 208(1-3), 139–147.

Bruns, B., Littke, R., Gasparik, M., van Wees, J., Nelskamp, S., 2016. Thermal evolution and shale gas potential estimation of the Wealden and Posidonia Shale in NW-Germany and the Netherlands: a 3D basin modelling study. *Basin Research* 28(1), 2–33.

Bruss, D., 2000. Zur Herkunft der Erdoele im mittleren Oberrheingraben und ihre Bedeutung fuer die Rekonstruktion der Migrationsgeschichte und der Speichergesteinsdiagenese. Doctoral Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Forschungszentrum Jülich. Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3831, 222 pp.

Buchmann, T.J., Connolly, P.T., 2007. Contemporary kinematics of the Upper Rhine Graben: A 3D finite element approach. *Global and Planetary Change* 58(1-4), 287–309.

Burnham, A.K., 2019. Kinetic models of vitrinite, kerogen, and bitumen reflectance. *Organic geochemistry* 131, 50–59.

Burrus, J., 1986. Thermal Modeling in Sedimentary Basins: 1st IFP Exploration Research Conference, *Editions Technip.*, Carcans, France, June 3-7, 1985.

Burrus, J., Osadetz, K., Gaulier, J., Brosse, E., Doligez, B., Choppin de Janvry, G., Barlier, J., Visser, K., 1993. Source rock permeability and petroleum expulsion efficiency: modelling examples from the Mahakam delta, the Williston Basin and the Paris Basin. Presented at the Geological Society, London, Petroleum Geology Conference Series, *The Geological Society of London*, 1317–1332.

Câmara, G., Andrade, C., Júnior, A. S., Rocha, P., 2013. Storage of carbon dioxide in geological reservoirs: is it a cleaner technology?. *Journal of Cleaner Production* 47, 52-60.

Carr, A., Williamson, J., 1990. The relationship between aromaticity, vitrinite reflectance and maceral composition of coals: implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter. *Organic Geochemistry* 16(1-3), 313–323.

Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, D.A., Guillocheau, F., 2012. A major Late Jurassic fluid event at the basin/basement unconformity in western France: 40Ar/39Ar and K–Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chemical Geology* 322, 99–120.

Chantraine, J., Autran, A., Cavelier, C., Alabouvette, B., Barféty, J., Cecca, F., Clozier, L., Debrand-Passard, S., Dubreuilh, J., Feybesse, J., 1996. Carte géologique de la France à 1/1 000 000. *BRGM* Orléans ed.

Châteauneuf, J.-J., Ménillet, F., 2014. Découverte d'une microflore bartonienne dans le Fossé rhénan supérieur: la formation de Mietesheim (Bas-Rhin, Alsace, France). *Géologie de la France* (1), 3–20.

Clauer, N., Liewig, N., Ledesert, B., Zwingmann, H., 2008. Thermal history of Triassic sandstones from the Vosges Mountains-Rhine Graben rifting area, NE France, based on K-Ar illite dating. *Clay Minerals* 43(3), 363–379.

Clauser, C., Villinger, H., 1990. Analysis of conductive and convective heat transfer in a sedimentary basin, demonstrated for the Rheingraben. *Geophysical Journal International* 100(3), 393–414.

Cloethingh, S., Ziegler, P.A., 2007. Tectonic Models for the Evolution of Sedimentary Basins, in Crust and Lithosphere Dynamics. In: Treatise on Geophysics, *Watts, A.B. (eds)*, 486–611.

Cloos, H., 1939. Hebung-Spaltung-Vulkanismus, Elemente einer geomet-risch en Analyse irdischer Grossformen. *Geol. Rund.* 30, 406–527.

Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L., Fan, J.-X., 2013 (updated). The ICS international chronostratigraphic chart. *Episodes* 36, 199–204.

Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D., Albrecht, P., 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry* 10(1-3), 29–50.

Cooles, G., Mackenzie, As., Quigley, T., 1986. Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. *Organic geochemistry* 10(1-3), 235–245.

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J., 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. *Earth Surface Processes and Landforms* 31(2), 135–153.

Courel, L., Durand, M., Maget, P., Maiaux, C., Ménillet, F., Pareyn, C., et al., 1980. Trias. In: Synthèse Géologique Du Bassin de Paris, *Mém. BRGM Mégnien, C. (Eds)* 1, 37–74.

Courtot, C., Gannat, E., Wendling, E., 1972. Le bassin potassique de Mulhouse et ses environs. Étude du Tertiaire. *Sciences Géologiques*, bulletins et mémoires 25(2), 69–91.

Cuenot, N., Faucher, J.P., Fritsch, D., Genter, A., Szablinski, D., 2008. The European EGS project at Soultz-sous-Forêts: from extensive exploration to power production. In: Power and Energy Society General Meeting-Conversion and Delivery of Electrical Energy in the 21st Century, *2008 IEEE*, 1-8.

Curiale, J.A., 1986. Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. *Organic Geochemistry* 10(1-3), 559–580.

Curnelle, R., Dubois, P., 1986. Évolution mésozoique des grands bassins sédimentaires Français; bassins de Paris, d'Aquitaine et du Sud-Est. *Bulletin de la Société géologique de France* 2(4), 529-546.

Czerminski, J., Pajchlowa, M., 1975. Atlas litologiczno-paleogeograficzny obsarow platformowych Polski 1 : 2 000 000. Czese II: Mezozoik (Bez Kredy Gornej). Wydawniczwa Geologiczne (Warszawa).

Damsté, J.S.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(9), 1895–1900.

Daubrée, A., 1852. Description géologique et minéralogique du département du Bas-Rhin. *Lithographie d'E. Simon*, 500 pp.

Debelmas, J., Mascle, G., Basile, C., 2008. Les grandes structures géologiques-5ème édition. Dunod, 314 pp.

De Chambrier, P., 1919. Historique de Pechelbronn (1498-1918). *Attinger frères (eds)*, Paris, Neuchâtel, 372 pp.

De Graciansky, P.-C., Jacquin, T., 2003. Structural and palaeogeographical evolution of the Paris Basin during the Mid-Cimmerian events. *Bulletin de la Société Géologique de France* 174(1), 3–17.

Demaison, G., Huizinga, B.J., 1991. Genetic classification of petroleum systems. *AAPG bulletin* 75(10), 1626–1643.

Dembicki Jr, H., 2009. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals. *AAPG bulletin* 93(3), 341–356.

Derer, C.E., 2003. Tectono-sedimentary evolution of the northern Upper Rhine Graben (Germany), with special regard to the early syn-rift stage. Doctoral dissertation, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 103 pp.

Derer, C.E., Schumacher, M.E., Schäfer, A., 2005. The northern Upper Rhine Graben: basin geometry and early syn-rift tectono-sedimentary evolution. *International Journal of Earth Sciences* 94(4), 640–656.

Dewey, J.F., Windley, B.F., 1988. Palaeocene-Oligocene tectonics of NW Europe. *Geological Society*, London, Special Publications 39(1), 25–31.

Dezayes, C., Thinon, I., Courrioux, G., Haffen, S., Bouchot, V., 2010. Towards a better knowledge of the clastic Lower Triassic reservoirs in the Upper Rhine Graben (France). In: *World Geothermal Congress 2010,* 7 pp.

Dezayes, C., Beccaletto, L., Oliviero, G., Baillieux, P., Capar, L., Schill, E., 2011. 3-D visualization of a fractured geothermal field: the example of the EGS Soultz site (Northern Upper Rhine Graben, France). Presented at the Stanford University, *ed. Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering,* Stanford.

Dezayes, C., Lerouge, C., 2019. Reconstructing paleofluid circulation at the Hercynian basement/Mesozoic sedimentary cover interface in the Upper Rhine Graben. *Geofluids* 2019, 1-30.

Dèzes, P., Ziegler, P.A., 2002. Moho depth map of Western and Central Europe. World Wide Web (http://www.unibas.ch/eucor-urgent).

Dèzes, P., Schmid, S.M., Ziegler, P.A., 2004. Evolution of the European Cenozoic Rift System: interaction of the Alpine and Pyrenean orogens with their foreland lithosphere. *Tectonophysics* 389(1-2), 1–33.

Dèzes, P., Schmid, S.M., Ziegler, P.A., 2005. Reply to comments by L. Michon and O. Merle on "Evolution of the European Cenozoic Rift System: interaction of the Alpine and Pyrenean orogens with their foreland lithosphere, by P. Dèzes, S.M. Schmid and P.A. Ziegler, *Tectonophysics* 389 (2004) 1–33". *Tectonophysics* 401(3-4), 257–262.

Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S. t, Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272(5650), 216–222.

Dietl, G., Etzold, A., 1977. Aalenian type Locality. *Stuttgarter Beitr. Naturk.* (30), 1-13.

Dietl, G., 1978. Zur Braunjura gamma/delta-Grenze (Unter-Bajocium) im Westteil der Schwäbischen Alb (Baden-Württemberg). *Stuttgarter Beitr. Naturk.*, ser. B (36), 1-15.

Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Bichet, V., Campy, M., Guillet, B., 1998. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a postglacial detrital organic supply (Chaillexon Lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms: The Journal of the British Geomorphological Group* 23(12), 1057–1069.

Doebl, F., 1967. The Tertiary and Pleistocene sediments of the northern and central part of the Upper Rhinegraben. In: The Rhinegraben Progress Report, edited by *J.P.S. Rothe, Abh. Geol. Landesans. Baden-Württemb.* 1967(6), 48–54.

Doebl, F., 1970. Die tertiären und quartären Sedimente des südlichen Rheingrabens. In: Graben Problems: Proceedings International Rift Symposium Karlsruhe 1968, edited by *J.H. Illies and S. Mueller, Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung,* Stuttgart, 56–66.

Doebl, F., Geissert, F., 1971. Chattien supérieur et «Aquitanien» dans le Nord de l'Alsace. *Sciences Géologiques*, bulletins et mémoires 24(2), 107–117.

Donsimoni, M., 1981. Le bassin houiller lorrain: Synthèse géologique. Mém. BRGM, Orléans, 117, 102 pp.

Dubois, P., Umbach, P., 1974. A propos du Trias de deux bassins sedimentaires francais; le Bassin de Paris et le Bassin du Sud-Est. *Bulletin de la Société Géologique de France* 7(6), 696–707.

Dugamin, E., 2022. Facteurs contrôlant les concentrations en métaux dans les eaux de formation des bassins sédimentaires. Doctoral dissertation, Université de Lorraine, 346 pp.

Duringer, P., 1984. Tempetes et tsunamis; des depots de vagues de haute energie intermittente dans le Muschelkalk superieur (Trias germanique) de l'Est de la France. *Bulletin de la Société géologique de France* 7(6), 1177–1185.

Duringer, P., Doubinger, J., 1985. La palynologie: un outil de caractérisation des faciès marins et continentaux à la limite Muschelkalk supérieur-Lettenkohle. *Sciences Géologiques*, bulletins et mémoires 38(1), 19–34.

Duringer, P., Hagdorn, H., 1987. La zonation par cératites du Muschelkalk supérieur lorrain (Trias, Est de la France). Diachronisme des faciès et migration vers l'Ouest du dispositif sédimentaire. *Bulletin de la Société géologique de France* 8(3), 601-609.

Duringer, P., 1988. Les conglomérats des bordures du rift Cénozoïque Rhénan. Dynamique sédimentaire et contrôle climatique. Doctoral Dissertation, Université de Strasbourg, 328 pp.

Duringer, P., 1999. Anatomie, faciés et dynamique d'un fan-delta en contexte de rift intracratonique (Rift oligocène-Fossé Rhénan-Alsace). 7ème Congrès Français de Sédimentologie, Nancy-Livre des excursions. *Publ. Assoc. Sédimentologistes Français*, Paris 34, 1-52.

Duringer, P., Aichholzer, C., Orciani, S., Genter, A., 2019. The complete lithostratigraphic section of the geothermal wells in Rittershoffen (Upper Rhine Graben, eastern France): a key for future geothermal wells. *BSGF-Earth Sciences Bulletin* 190(1), 13.

Dylikowski, J., 1985. Etude en stratigraphie sismique de remplissage tertiaire de la région de Pechelbronn (Fossé Rhénan): application au développement pétrolier en domaine de fossé d'effondrement. Doctoral Dissertation, Université de Paris 11, 225 pp.

Edel, J., Fuchs, K., Gelbke, C., Prodehl, C., 1975. Deep structure of the southern Rhinegraben area from seismic refraction investigations. *Journal of Geophysics* 41(1), 333–356.

Edel, J., Fluck, P., 1989. The upper Rhenish Shield basement (Vosges, Upper Rhinegraben and Schwarzwald): main structural features deduced from magnetic, gravimetric and geological data. *Tectonophysics* 169(4), 303–316.

Edel, J., Weber, K., 1995. Cadomian terranes, wrench faulting and thrusting in the central Europe Variscides: geophysical and geological evidence. *Geologische Rundschau* 84, 412–432.

Edel, J.-B., Lutz, H., Elsass, P., 2002. Socle varisque et tectoniques rhénanes dans le Fossé rhénan supérieur méridional: traitement et interprétation de la carte gravimétrique du fossé à partir du levé haute densité des MDPA. *Géologie de la France* (3), 43–59.

Edel, J.-B., Schulmann, K., Rotstein, Y., 2007. The Variscan tectonic inheritance of the Upper Rhine Graben: evidence of reactivations in the Lias, Late Eocene–Oligocene up to the recent. *International Journal of Earth Sciences* 96(2), 305–325.

Elie, M., 1994. Effets des conditions temps-température et de la matrice minérale sur l'évolution de matières organiques de type II et III au cours de la pyrolyse en milieu confiné. Doctoral Dissertation, Université Henri Poincaré – Nancy 1, 340 pp.

Elie, M., Mazurek, M., 2008. Biomarker transformations as constraints for the depositional environment and for maximum temperatures during burial of Opalinus Clay and Posidonia Shale in northern Switzerland. *Applied Geochemistry* 23(12), 3337-3354.

Ellwanger, D., Gabriel, G., Hoselmann, C., Lämmermann-Barthel, J., Weidenfeller, M., 2005. The Heidelberg Drilling Project (Upper Rhine Graben, Germany). Quaternaire. *Revue de l'Association française pour l'étude du Quaternaire* 16(3), 191–199.

Equipe du projet GeORG, 2013. Potentiel géologique profond du Fossé rhénan supérieur. Rapport scientifique et technique du projet Interreg GeORG, Part 1-4; Internet (PDF-document : http://www.geopotenziale.eu).

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40(6), 563–579.

Espitalié, J., Marquis, F., Sage, L., Barsony, I., 1987. Géochimie organique du bassin de Paris. Revue de l'Institut français du pétrole 42(3), 271–302.

Espitalié, J., Marquis, F., Barsony, I., Fritz, B., 1988a. Diagraphie géochimique du forage géothermique de Soultz-sous-Forêts (GPK1) en Alsace. *IFP* Doc. Ref. 35829, 6 pp.

Espitalié, J., Maxwell, J., Chenet, Y., Marquis, F., 1988b. Aspects of hydrocarbon migration in the Mesozoic in the Paris Basin as deduced from an organic geochemical survey. In: Organic Geochemistry In Petroleum Exploration, *Pergamon*, 467–481.

Evenick, J.C., 2021. Examining the relationship between Tmax and vitrinite reflectance: an empirical comparison between thermal maturity indicators. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 91, 103946.

Færseth, R. B., Pederstad, K., 1988. Regional sedimentology and petroleum geology of marine, late Bathonian-Valanginian sandstone in the North Sea. *Marine and petroleum geology* 5(1), 17-33.

Flores Marquez, E.L., 1992. Transferts de chaleur et de masse en milieu sédimentaire et fracture: modélisation numérique de la convection naturelle autour du site géothermique de Soultz (Graben du Rhin). Doctoral Dissertation, Université de Lorraine, 294 pp.

Franke, W., 1995. Stratigraphy. In: Pre-Permian Geology of Central and Eastern Europe, edited by *R.D. Dallmeyer, W. Franke, K. Weber, Springer*, 33–49.

Frey, M., Bär, K., Stober, I., Reinecker, J., van der Vaart, J., Sass, I., 2022a. Assessment of deep geothermal research and development in the Upper Rhine Graben. *Geothermal Energy* 10, 1–67.

Frey, M., Van der Vaart, J., Bär, K., Bossennec, C., Calcagno, P., Dezayes, C., Sass, I., 2022b. Techno-Economic Assessment of Geothermal Resources in the Variscan Basement of the Northern Upper Rhine Graben. *Natural Resources Research*, 1–22.

Fries, D., Lebouil, S., Maurer, V., Martin, C., Baujard, C., Ravier, G., Boguais, R., Amari, S., 2022. Lithium extraction through pilot scale tests under real geothermal conditions of the Upper Rhine Graben. Presented at the *Proceedings European Geothermal Congress*, p. 7.

Frimmel, A., 2003. Hochauflösende Untersuchungen von Biomarkern an epikontinentalen Schwarzschiefern des Unteren Toarciums (Posidonienschiefer, Lias ε [Lias-epsilon]) von SW-Deutschland. Doctoral dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 109 pp.

Frimmel, A., Oschmann, W., Schwark, L., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany: I. Influence of sea-level variation on organic facies evolution. *Chemical Geology* 206(3-4), 199–230.

Frisch, W., 1981. Plate motions in the Alpine region and their correlation to the opening of the Atlantic ocean. *Geologische Rundschau* 70, 402–411.

Fuchs, K., Gehlen, K., Mälzer, H., Murawski, H., Semmel, A., 1983. Plateau uplift: The Rhenish Shield—a case history, *Springer Berlin* (104), 413 pp.

Gallagher, K., Evans, E., 1991. Estimating kinetic parameters for organic reactions from geological data: an example from the Gippsland Basin, Australia. *Applied geochemistry* 6(6), 653–664.

Gawthorpe, R., Hurst, J.M., 1993. Transfer zones in extensional basins: their structural style and influence on drainage development and stratigraphy. *Journal of the Geological Society* 150(6), 1137–1152.

Genter, A., Guillou-Frottier, L., Feybesse, J.-L., Nicol, N., Dezayes, C., Schwartz, S., 2003. Typology of potential hot fractured rock resources in Europe. Geothermics 32(4-6), 701–710.

Genter, A., Guillou-Frottier, L., Breton, J.P., Denis, L., Dezayes, C., Egal, E., Feybesse, J.L., Goyeneche, O., Nicol, N., Quesnel, F., Quinquis, J.P., Roig, J.Y., Schwartz, S., 2004. Typologie des systèmes géothermiques HDR/HFR en Europe. *Rapport final. BRGM/RP-53452-FR*, 165 pp.

Genter, A., Evans, K., Cuenot, N., Fritsch, D., Sanjuan, B., 2010. Contribution of the exploration of deep crystalline fractured reservoir of Soultz to the knowledge of enhanced geothermal systems (EGS). *Comptes Rendus Geoscience* 342(7-8), 502–516.

Genre, C., 1981. BRGM Carte géologique de la France au 1: 50 000 Feuille Saverne. *Norois* 110(1), 237–238.

Gérard, A., Kappelmeyer, O., 1987. The Soultz-sous-Forêts project. *Geothermics* 16(4), 393–399.

Gerard, L., Elie, M., Landais, P., 1994. Analysis of confined pyrolysis effluents by thermodesorption-multidimensional gas chromatography. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 29(2), 137-152.

Gérard, A., Genter, A., Kohl, T., Lutz, P., Rose, P., Rummelf, F., 2006. The deep EGS (Enhanced Geothermal System) project at Soultz-sous-Forêts (Alsace, France). *Geothermics* 35, 473-483.

Geyer, O.F., Gwinner, M.P., Geyer, M., Nitsch, E., Simon, T., 1991. Geologie von baden-Württemberg. *Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung*, Stuttgart, Germany, 472 pp.

Geyer, O. F., Gwinner, M. P., Geyer, M., Nitsch, E., Simon, T., 2011. Geologie von baden-Württemberg. Edited by M. Geyer, E. Nitsch, T. Simon, Geology of the state of Baden-Württemberg, Stuttgart, Germany, 5th edition, 627 pp.

Gignoux, M., Hoffmann, C., 1920. Le Bassin Pétrolifère de Péchelbronn (Alsace). Etude géologique (Planches I-III). *Sciences Géologiques*, bulletins et mémoires 1, 1–46.

Goryl, M., Marynowski, L., Brocks, J.J., Bobrovskiy, I., Derkowski, A., 2018. Exceptional preservation of hopanoid and steroid biomarkers in Ediacaran sedimentary rocks of the East European Craton. *Precambrian Research* 316, 38–47.

Grimm, M.C., Wielandt-Schuster, U., Hottenrott, M., Grimm, K.I., Radtke, G. (2011): Oberrheingraben. In: Deutsche Stratigraphische Kommission (Ed.): Stratigraphie von Deutschland IX; Tertiär, Teil 1: Oberrheingraben und benachbarte Tertiärgebiete. – *Schriftenr. Deut. Ges. Geow. (Hannover)* 75, 57-132.

Grimmer, J., Ritter, J., Eisbacher, G., Fielitz, W., 2017. The late Variscan control on the location and asymmetry of the Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* 106(3), 827–853.

Groten, E., Gerstenecker, C., Hein, G., 1979. Geodetic high-precision measurements in active tectonic areas; example: The Rhinegraben. *Tectonophysics* 52(1-4), 157–165.

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

Guillou-Frottier, L., Carrė, C., Bourgine, B., Bouchot, V., Genter, A., 2013. Structure of hydrothermal convection in the Upper Rhine Graben as inferred from corrected temperature data and basin-scale numerical models. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 256, 29–49.

Gwinner, M.P., 1971. Geologie der Alpen. *Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung*, Stuttgart, 477 pp.

Haas, J.O., Hoffmann, C., 1928. Le gisement de calcaire asphaltique de Lobsann et son origine (Planches XII et XIII). In: *Bulletin du Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine*, tome 1(3), 277-301.

Hamar, G. P., Fjaeran, T., Hesjedal, A., 1983. Jurassic stratigraphy and tectonics of the south-southeastern Norwegian offshore. *Petroleum Geology of the Southeastern North Sea and the Adjacent Onshore Areas:* (The Hague, 1982), 103-114.

Hantschel, T., Kauerauf, A.I., 2009. Fundamentals of basin and petroleum systems modeling. *Springer Science & Business Media*, 476 pp.

Hanzo, M., Guérin-Franiatte, S., Espitalié, J., de Graciansky, P.C., 1992. Source-rocks and Liassic Sequence Stratigraphy in Lorraine (Eastern Paris Basin, France). In: International Symposium on Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins, 344–345.

Hanzo, M., Espitalié, J., 1994. Relationship between organic matter and sedimentation in the Lias of Lorraine (France). In: Hydrocarbon and Petroleum Geology of France: European Association of Petroleum Geoscientists Special Publication 4, edited by *I. Mascle Springer*, 121–136.

Haq, B.U., 2014. Cretaceous eustasy revisited. *Global and Planetary change* 113, 44–58.

Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry* 37(5), 610–625.

He, Y., Buch, A., Szopa, C., Williams, A. J., Millan, M., Guzman, M., Freissinet, C., Malespin, C., Glavin, D.P., Eigendbrode, J.L., Coscia, D., Teinturier, S., Pin, L., Cabane, M., Mahaffy, P.R., 2020. The search for organic compounds with TMAH thermochemolysis: from Earth analyses to space exploration experiments. *Trends in Analytical Chemistry* 127, 115896.

Hegerl, G.C., Cubasch, U., 1996. Greenhouse gas induced climate change. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 3, 99–102.

Hibsch, C., Jarrige, J.-J., Cushing, E.M., Mercier, J., 1995. Palaeostress analysis, a contribution to the understanding of basin tectonics and geodynamic evolution. Example of the Permian/Cenozoic tectonics of Great Britain and geodynamic implications in western Europe. *Tectonophysics* 252(1-4), 103–136.

Hillebrand, T., Leythaeuser, D., 1992. Reservoir geochemistry of Stockstadt oilfield: compositional heterogeneities reflecting accumulation history and multiple source input. *Organic geochemistry* 19(1-3), 119–131.

Hinsken, S., Ustaszewski, K., Wetzel, A., 2007. Graben width controlling syn-rift sedimentation: the Palaeogene southern Upper Rhine Graben as an example. *International Journal of Earth Sciences* 96(6), 979–1002.

Hinsken, S., Schmalholz, S.M., Ziegler, P.A., Wetzel, A., 2011. Thermo-Tectono-Stratigraphic Forward Modelling of the Upper Rhine Graben in reference to geometric balancing: Brittle crustal extension on a highly viscous mantle. *Tectonophysics* 509(1-2), 1-13.

Hintze, M., Plasse, B., Bär, K., Sass, I., 2018. Preliminary studies for an integrated assessment of the hydrothermal potential of the Pechelbronn Group in the northern Upper Rhine Graben. *Advances in Geosciences*, 45, 251-258.

Hirlemann, G., 1972. Les champs de fractures du département du Haut-Rhin. *Sciences Géologiques*, bulletins et mémoires 25(2), 51–67.

Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(5), 739–745.

Huc, A.-Y., 1979. Geochimie organique des schistes bitumineux du Toarcien du Bassin de Paris. Doctoral Dissertation, Université de Strasbourg, 154 pp.

Huismans, R.S., Podladchikov, Y.Y., Cloetingh, S., 2001. Transition from passive to active rifting: Relative importance of asthenospheric doming and passive extension of the lithosphere. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 106(B6), 11271–11291.

Hunt, J., 1996. Petroleum geology and geochemistry, 2nd ed. *W.H. Freeman and Company*, New-York, 743 pp.

Hutton, A., Bharati, S., Robl, T., 1994. Chemical and petrographic classification of kerogen/macerals. *Energy & Fuels* 8(6), 1478–1488.

Isaksen, G., Bohacs, K., 1995. Geological controls of source rock geochemistry through relative sea level; Triassic, Barents Sea. In: Petroleum source rocks, *Springer Berlin Heidelberg*, 25–50.

Illies, J., 1975. Recent and paleo-intraplate tectonics in stable Europe and the Rhinegraben rift system. In: Developments in Geotectonics. *Elsevier* 9, 251–264.

Illies, J.H., Greiner, G., 1978. Rhinegraben and the Alpine system. *Geological Society of America Bulletin* 89(5), 770–782.

Jacquin, T., de Graciansky, P.-C., 1998. Major transgressive/regressive cycles: The stratigraphic signature of European basin development. In: Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins, edited by P.C. De Graciansky, J. Hardenbol, T.H. Jacquin, P.R. Vail eds., copyright 1998 by *SEPM Spec. Publ.* 60, 15-29.

Jarvie, D.M., Claxton, B.L., Henk, F., Breyer, J.T., 2001. Oil and shale gas from the Barnett Shale, Ft. Worth basin, Texas. Presented at the *AAPG National Convention, American Association of Petroleum Geologists*, Denver, Colorado, A100.

Jubitz, K. B., Znosko, J., Franke, D., 1987. Lithologic paleogeographic map of the Buntsandstein (1: 500000). *International geological correlation programme* 86.

Kappelmeyer, O., Gérard, A., Schloemer, R., Ferrandes, F., Rummel, F., Benderriter, Y., 1992. European HDR Project at Soultz-sous-Forêts: General Presentation. In: Geothermal Energy in Europe-The Soultz Hot Dry Rock Project. *CRC Press*, Montreux, Switzerland, xvii-xliii.

Katz, B.J., 1995. Petroleum source rocks—An introductory overview. In: Katz, B.J. (eds) Petroleum Source Rocks. Casebooks in Earth Sciences. *Springer*, Berlin, Heidelberg, 1–8.

Keenan, J. H., Keys, F. G., 1936. Thermodynamic properties of steam. *John Wiley & Sons*, New York.

Kemnitz, H., Romer, R.L., Oncken, O., 2002. Gondwana break-up and the northern margin of the Saxothuringian belt (Variscides of Central Europe). *International Journal of Earth Sciences* 91, 246–259.

Kimble, B., Maxwell, J., Philp, R., Eglinton, G., Albrecht, P., Ensminger, A., Arpino, P., Ourisson, G., 1974. Tri-and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(7), 1165–1181.

Kohl, T., Bächler, D., Rybach, L., 2000. Steps towards a comprehensive thermo-hydraulic analysis of the HDR test site Soultz-sous-Forêts. Presented at the *Proceedings World Geothermal Congress*, Kyushu-Tohoku Japan, 2671–2676.

Kohl, T., Mégel, T., 2007. Predictive modeling of reservoir response to hydraulic stimulations at the European EGS site Soultz-sous-Forêts. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 44(8), 1118–1131.

Kölbel, H., 1968. Regionalgeologische Stellung der DDR im Rahmen Mitteleuropas. In: Grundriss der Geologie der Deutschen Demokratischen Republik, Bd. 1, Berlin.

Koopmans, M.P., Rijpstra, W.I.C., Klapwijk, M.M., de Leeuw, J.W., Lewan, M.D., Damsté, J.S.S., 1999. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 30(9), 1089–1104.

Krohe, A., 1992. Structural evolution of intermediate-crustal rocks in a strike-slip and extensional setting (Variscan Odenwald, SW Germany): differential upward transport of metamorphic complexes and changing deformation mechanisms. *Tectonophysics* 205(4), 357–386.

Krohe, A., Eisbacher, G., 1988. Oblique crustal detachment in the Variscan Schwarzwald, southwestern Germany. *Geologische Rundschau* 77, 25–43.

Kupecz, J.A., Gluyas, J., Bloch, S., 1997. Reservoir quality prediction in sandstones and carbonates: An overview. *AAPG* Memoir 69, VII-XXIV.

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 53(4), 421–437.

Lahner, L., Toloczyki, M., 2004. Geowissenschaftliche Karte der Bundesrepublik Deutschland 1: 2.000. 000. *Geologie, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, Hannover.

Landais, P., MONIN, J.-C., Monthioux, M., Poty, B., Zaugg, P., 1989. Détermination expérimentale de l'évolution d'indicateurs de maturité de la matière organique. Application aux kérogènes du Toarcien du bassin de Paris. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, *Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* 308(13), 1161–1166.

Landais, P., Michels, R., Elie, M., 1994. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation?. *Organic Geochemistry* 22(3-5), 617-630.

Landais, P., Elie, M., 1999. Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. *EDP Sciences* 1999, 35–58.

Landrein, P., Vigneron, G., Delay, J., Lebon, P., Pagel, M., 2013. Lithologie, hydrodynamisme et thermicité dans le système sédimentaire multicouche recoupé par les forages Andra de Montiers-sur-Saulx (Meuse). *Bulletin de la Société géologique de France* 184(6), 519–543.

Lardeaux, J., Schulmann, K., Faure, M., Janoušek, V., Lexa, O., Skrzypek, E., Edel, J., Štípská, P., 2014. The moldanubian zone in the French Massif Central, Vosges/Schwarzwald and Bohemian Massif revisited: differences and similarities. *Geological Society*, London, Special Publications 405(1), 7–44.

Laubscher, H.P., 1971. Das Problem von Rheintalflexur un Tafeljura. *Eclogae geol. Helv., Basel* 64(1), 157-162.

Laubscher, H.P., 1987. Die tektonische Entwicklung der Nordschweiz. Eclogae Geologicae Helvetiae 80(2), 287–303.

Laurent, H., 1974. Etudes préliminaires des possibilités géothermiques de la Basse Alsace, entre Schirrhein et Scheibenhard (Bas-Rhin). *BRGM*, report 74SGN080GTH, 63 pp.

Le Carlier, C., Royer, J.-J., Flores, E.L., 1994. Convective heat transfer at the Soultz-sous-Forets Geothermal Site: implications for oil potential. *First break* 12(11), 553–560.

Ledésert, B., Joffre, J., Amblès, A., Sardini, P., Genter, A., Meunier, A., 1996. Organic matter in the Soultz HDR granitic thermal exchanger (France): natural tracer of fluid circulations between the basement and its sedimentary cover. *Journal of volcanology and geothermal research* 70(3-4), 235–253.

Ledésert, B., Hébert, R.L., 2020. How Can Deep Geothermal Projects Provide Information on the Temperature Distribution in the Upper Rhine Graben? The Example of the Soultz-Sous-Forêts-Enhanced Geothermal System. *Geosciences* 10(11), 459.

Ledley, T. S., Sundquist, E. T., Schwartz, S. E., Hall, D. K., Fellows, J. D., Killeen, T. L., 1999. Climate change and greenhouse gases. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 80(39), 453-458.

Leif, R.N., Simoneit, B.R., 2000. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale. *Organic Geochemistry* 31(11), 1189-1208.

Le Metayer, P., 2007. Marqueurs biogéochimiques d'environnements marins de l'oligocène du fossé rhénan. Doctoral Dissertation, Thèse de l'Université de Strasbourg, 280 pp.

Le Meur, M., Boussafir, M., Le Milbeau, C., Debure, M., Claret, F., Robinet, J.-C., Lerouge, C., 2021. Organic Matter Oxidation of the Tégulines Clay formation, (Paris Basin, France): Spatial Heterogeneities. *Applied Geochemistry* 134, 105093.

Lemgruber-Traby, A., Bossennec, C., Béthune, G., Souque, C., Divies, R., Van der Vaart, J., Bär, K., Sass, I., 2023. Basin-scale 3D modelling of the northern Upper Rhine Graben: insights into basement fault-related geothermal flow pathways. *Geoenergy* 1(1), geoenergy2023-002.

Le Roux, J., Harmand, D., 2003. Origin of the Hydrographic network in the Eastern Paris Basin and its border massifs. *Géologie de la France* 1, 105–110.

Lewan, M. D., 1985. Evaluation of petroleum generation by hydrous phrolysis experimentation. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, *Mathematical and Physical Sciences* 315(1531), 123-134.

Lewan, M. D., 1993. Laboratory simulation of petroleum formation: hydrous pyrolysis. In: Organic Geochemistry, Chapter 18, edited by *M.H. Engel and S.A. Macko*, *Plenum Publishing*, 419-442.

Lewan, M. D., Fisher, J., 1994. Organic acids from petroleum source rocks. In: Organic acids in geological processes*, Springer Berlin Heidelberg*, 70–114.

Lewan, M. D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(17), 3691-3723.

Leythaeuser, D., Littke, R., Radke, M., Schaefer, R., 1988. Geochemical effects of petroleum migration and expulsion from Toarcian source rocks in the Hils syncline area, NW-Germany. In: Organic Geochemistry in Petroleum Exploration, *Pergamon,* 489–502.

LGRB, 1998. Geologische Übersichtskarte von Baden-Württemberg 1:300,000 (GÜ 300) [Geological map of the state of Baden-Württemberg 1:300,000]. *Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau*, Baden-Württemberg.

Li, Y., Michels, R., Mansuy, L., Fleck, S., Faure, P., 2002. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction–application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel* 81(6), 747–755.

Lichtfouse, E., Albrecht, P., Béhar, F., Hayes, J.M., 1994. A molecular and isotopic study of the organic matter from the Paris Basin, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(1), 209–221.

Lippolt, H.-J., Todt, W., Horn, P., 1974. Apparent potassium-argon ages of lower Tertiary Rhine graben volcanics. In: Approaches to Taphrogenesis, edited by *J.-H. Illies, K. Fuchs*, 213–221.

Littke, R., Baker, D., Leythaeuser, D., 1988. Microscopic and sedimentologic evidence for the generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks of different maturities. In: Organic Geochemistry in Petroleum Exploration, *Pergamon*, 549–559.

Littke, R., Lückge, A., Wilkes, H., 1998. Organic matter in Neogene sediments of the southern Canary Channel, Canary Islands (Sites 955 and 956). Presented at the *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Scientific Results, 361–372.

Littke, R., Bayer, U., Gajewski, D., Nelskamp, S. 2008. Dynamics of complex intracontinental basins: the central European basin system. *Springer*, 227–290.

Lu, Y., 2014. Détermination de la signature moléculaire des conifères fossiles par la maturation artificielle de leurs homologues actuels: Implications paléobotaniques et paléoenvironnementales. Doctoral dissertation, Université de Lorraine, 265 pp.

Lucazeau, F., Vasseur, G., 1989. Heat flow density data from France and surrounding margins. *Tectonophysics* 164(2-4), 251–258.

Lutz, M., Cleintuar, M., 1999. Geological results of a hydrocarbon exploration campaign in the southern Upper Rhine Graben (Alsace Centrale, France). Bulletin für angewandte Geologie 4, 3–80.

Lutz, H., Lorenz, V., Engel, T., Häfner, F., Haneke, J., 2013. Paleogene phreatomagmatic volcanism on the western main fault of the northern Upper Rhine Graben (Kisselwörth diatreme and Nierstein–Astheim Volcanic System, Germany). *Bulletin of Volcanology* 75(7), 1–11.

Mackenzie, A., Hoffmann, C., Maxwell, J., 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(8), 1345–1355.

Mackenzie, A., McKenzie, D., 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geological Magazine* 120(5), 417–470.

Mackenzie, A.S., Leythaeuser, D., Altebäumer, F.-J., Disko, U., Rullkötter, J., 1988. Molecular measurements of maturity for Lias δ shales in NW Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(5), 1145–1154.

Madec, M., Espitalie, J., 1984. Application of pyrolysis to the characterization and the upgrading of the Toarcian oil shales from the Paris basin. Fuel 63(12), 1720–1725.

Magoon, L.B., Dow, W.G., 1994. The Petroleum System—From Source to Trap. *American Association of Petroleum Geologists*, Mém. 60, 619 pp.

Mahdaoui, F., Michels, R., Reisberg, L., Pujol, M., Poirier, Y., 2015. Behavior of Re and Os during contact between an aqueous solution and oil: Consequences for the application of the Re–Os geochronometer to petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158, 1-21.

Maïkovsky, V., 1952. Le pétrole dans le Haut-Rhin : le sondage Staffelfelden IV-DP 25. *Bull. Soc. Industr. Mulhouse* 1, 25-34.

Majorowicz, J., Wybraniec, S., 2011. New terrestrial heat flow map of Europe after regional paleoclimatic correction application. *International Journal of Earth Sciences* 100(4), 881-887.

Makhous, M., Galushkin, Y., 2004. Basin analysis and modeling of the burial, thermal and maturation histories in sedimentary basins. *Editions OPHRYS*, 360 pp.

Mälzer, H., Schlemmer, H., 1975. Geodetic measurements and recent crustal movements in the southern Upper Rhinegraben. In: Developments in Geotectonics 9, *Elsevier*, 275–282.

Martini, E., Reichenbacher, B., 2007. Nannoplankton und fisch-otolithen in den Mittleren Pechelbronn-Schichten (Unter-Oligozän, Oberrheingraben/Mainzer Becken). *Geologische Abhandlungen Hessen* 116, 235–73.

Marzi, R., 1992. Qualitative and quantitative evolution and kinetics of biological marker transformations-laboratory experiments and application to the Michigan Basin. In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (eds) Biological markers in sediments and petroleum. *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, NJ, 18–41.

Marzi, R., Torkelson, B., Olson, R., 1993. A revised carbon preference index. *Organic Geochemistry* 20(8), 1303–1306.

Matte, P., 1986. Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics* 126(2-4), 329–374.

Matte, P., 1991. Accretionary history and crustal evolution of the Variscan belt in Western Europe. *Tectonophysics* 196(3-4), 309–337.

Matte, P., 2001. The Variscan collage and orogeny (480–290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: a review. *Terra nova* 13(2), 122-128.

Maubeuge, P.L., 1948. Sur un nouvel horizon paleontologique du Lias superieur et le contact du Lias moyen et superieur dans l'est de la France (note preliminaire). *Bulletin de la Société géologique de France* 5(1-3), 59–68.

Maurer, V., Aichholzer, C., Richard, A., Harlé, P., Hehn, R., Genter, A., Duringer, P., 2018. Geothermal reservoir temperature estimation derived from gradient wells in a continental rift context (Upper Rhine Graben). Presented at the *43rd Stanford geothermal workshop, Stanford*, California, USA, 12–14.

Mauthe, G., Brink, H.J., Burri, P., 1993. Kohlenwasserstoffvorkommen und-potential im deutschen Teil des Oberrheingrabens. *Bulletin der Vereinigung Schweizerischer Petroleum-Geologen und-Ingenieure* 60(137), 15-29.

Mazurek, M., Hurford, A.J., Leu, W., 2006. Unravelling the multi-stage burial history of the Swiss Molasse Basin: integration of apatite fission track, vitrinite reflectance and biomarker isomerisation analysis. *Basin Research* 18(1), 27–50.

McCann, T., Pascal, C., Timmerman, M., Krzywiec, P., López-Gómez, J., Wetzel, L., Krawczyk, C., Rieke, H., Lamarche, J., 2006. Post-Variscan (end Carboniferous-Early Permian) basin evolution in western and central Europe. *Geological Society*, London, Memoirs 32(1), 355–388.

McKenzie, D.P., Sclater, J., 1969. Heat flow in the eastern Pacific and sea floor spreading. Bulletin Volcanologique 33, 101–117.

McKenzie, D.P., 1978. Some remarks on the development of sedimentary basins. *Earth and Planetary science letters* 40(1), 25–32.

Mégnien, C. 1980. Synthèse géologique du Bassin de Paris. *Editions du BRGM* (101-103), 466 pp.

Mello, M., Telnaes, N., Gaglianone, P., Chicarelli, M., Brassell, S., Maxwell, J., 1988. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. In: Organic Geochemistry in Petroleum Exploration, *Pergamon*, 31–45.

Ménillet, F., Vogt, H., Reichelt, R., Schumacher, E., Van Werveke, L., Haug, E., Bucking, H., Gross, J., Schirardin, J., Thévenin, A., 1979. Notice de la carte géologique de France (1/50 000). Feuille Bouxwiller (197). *BRGM*, Orléans, 59 pp.

Ménillet, F., Durand, M., Genter, A., Party, J., 2015. Notice explicative de la carte géologique de France (1/50 000). Feuille Haguenau (198)(2e éd.). *BRGM*, Orléans.

Meyer, R., 1976. Continental sedimentation, soil genesis and marine transgression in the basal beds of the Cretaceous in the east of the Paris Basin. *Sedimentology* 23(2), 235–253.

Michels, R., Langlois, E., Ruau, O., Mansuy, L., Elie, M., Landais, P., 1996. Evolution of asphaltenes during artificial maturation: A record of the chemical processes. *Energy & fuels* 10(1), 39–48.

Michon, L., Merle, O., 2005. Discussion on "Evolution of the European Cenozoic Rift System: interaction of the Alpine and Pyrenean orogens with their foreland lithosphere, by P. Dèzes, SM Schmid and P.A. Ziegler, *Tectonophysics* 389 (2004) 1–33". *Tectonophysics* 401(3-4), 251–256.

Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry* 10(4-6), 915–926.

Montero-Serrano, J.-C., Föllmi, K.B., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Tribovillard, N., Fantasia, A., Suan, G., 2015. Continental weathering and redox conditions during the early Toarcian Oceanic Anoxic Event in the northwestern Tethys: Insight from the Posidonia Shale section in the Swiss Jura Mountains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 429, 83–99.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J.C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry* 8(4), 275-292.

Monthioux, M., 1986. Maturations naturelle et artificielle d'une série de charbons homogènes. Doctoral Dissertation, Université d'Orléans, 331 pp.

Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Organic Geochemistry* 10(1-3), 299–311.

Monthioux, M., Landais, P., 1987. Evidence of free but trapped hydrocarbons in coals. *Fuel* 66(12), 1703-1708.

Monthioux, M., 1988. Expected mechanisms in nature and in confined-system pyrolysis. *Fuel* 67(6), 843-847.

Monthioux, M., Landais, P., 1988. Natural and artificial maturations of a coal series: Infrared spectrometry study. *Energy & fuels* 2(6), 794-801.

Monthioux, M., Landais, P., 1989a. Natural and artificial maturation of coal: Hopanoid stereochemistry. *Chemical geology* 75(3), 209-226.

Monthioux, M., Landais, P., 1989b. Natural and artificial maturation of coal: non-hopanoid biomarkers. *Chemical geology* 77(1), 71-85.

Montzka, S., Dlugokencky, E., Butler, J., 2011. Non-CO2 greenhouse gases and climate change. *Nature* 476, 43–50.

Mourgues, R., Gressier, J. B., Bodet, L., Bureau, D., Gay, A., 2011. "Basin scale" versus "localized" pore pressure/stress coupling–Implications for trap integrity evaluation. *Marine and Petroleum Geology* 28(5), 1111-1121.

Munck, F., Sauer, K., Walgenwitz, F., Tietze, R., 1980. Geothermal synthesis of the Upper Rhine-Graben. In: Proceedings of the Second International Seminar on the Results of EC Geothermal Energy Research, Advances in European Geothermal Research, *Springer Netherlands*, Strasbourg, 45-49.

Musée du Pétrole, 2008. http://www.musee-du-petrole.com.

Nemčok, M., 2016. The role of lithospheric composition and compositional variations in evolving rift margin architectural development and in breakup locations. In: Rifts and Passive Margins: Structural Architecture, Thermal Regimes, and Petroleum Systems. *Cambridge University Press*, Cambridge, 122–145.

Ohmer, M., Liesch, T., Wunsch, A., 2022. Spatiotemporal optimization of groundwater monitoring networks using data-driven sparse sensing methods. *Hydrology and Earth System Sciences* 26(15), 4033–4053.

Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modelling an open system. *Marine and Petroleum Geology* 12(4), 417–452.

Perner, M.J., 2018. Evolution of Palaeoenvironment, Kerogen Composition and Thermal History in the Cenozoic of the Northern Upper Rhine Graben, SW-Germany, Doctoral Dissertation, Universität Heidelberg, 115 pp.

Person, M., Garven, G., 1992. Hydrologie Constraints on Petroleum Generation Within Continental Rift Basins: Theory and Application to the Rhine Graben. *AAPG bulletin* 76(4), 468–488.

Peters, K., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. AAPG bulletin 70(3), 318–329.

Peters, K., Moldowan, J., Sundararaman, P., 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. Organic Geochemistry 15(3), 249–265.

Peters, K., Moldowan, J., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic geochemistry* 17(1), 47–61.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. *Prentice Hall International*, New-York.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005a. The biomarker guide: Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history. *Cambridge University Press*, 471 pp.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005b. The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history. *Cambridge University Press*, 471-1155.

Petersen, N., Hickey, P., 1987. California Plio-Miocene Oils: Evidence of Early Generation. In: Exploration for Heavy Crude oil and Natural Bitumen, *AAPG Studies in Geology* 25, 351-359.

Pharisat, A., 1998. Marine fish biodiversity in the Oligocene of Froidefontaine (Belfort Territory, France). *Italian Journal of Zoology* 65(S1), 189–191.

Philippi, G., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29(9), 1021–1049.

Ploethner, D., 1988. Entwicklung und Anwendung einer erdölgeologisch-geochemischen Explorationmethode unter besonderer Berücksichtigung der Hydraulik im Pechelbronner Gebiet-Flachbohrprogram: Temperatur- und Hydrochemiedaten. *–Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe* – Hannover (FRG), BMFT-Forschungsvorhaben 032 6476 A.

Poelchau, H., Baker, D., Hantschel, T., Horsfield, B., Wygrala, B., 1997. Basin simulation and the design of the conceptual basin model. In: Petroleum and Basin Evolution. *Springer*, 3–70.

Pomar, L., Hallock, P., 2008. Carbonate factories: a conundrum in sedimentary geology. *Earth-Science Reviews* 87(3-4), 134–169.

Pagel, M., Barbarand, J., Beaufort, D., Gautheron, C., Pironon, J., 2014. Bassins sédimentaires-les marqueurs de leur histoire thermique. *SGF*, 228 pp.

Praeg, D., 2004. Diachronous Variscan late-orogenic collapse as a response to multiple detachments: a view from the internides in France to the foreland in the Irish Sea. *Geological Society*, London, Special Publications 223(1), 89–138.

Preusser, F., Büschelberger, M., Kemna, H.A., Miocic, J., Mueller, D., May, J.-H., 2021. Exploring possible links between Quaternary aggradation in the Upper Rhine Graben and the glaciation history of northern Switzerland. *International Journal of Earth Sciences* 110(5), 1827–1846.

Pribnow, D., Schellschmidt, R., 2000. Thermal tracking of upper crustal fluid flow in the Rhine graben. *Geophysical Research Letters* 27(13), 1957–1960.

Prodehl, C., Haak, V., 2006. The European Cenozoic Rift System. In: Developments in Geotectonics vol. 5., *Elsevier*, 133–212.

Przyrowski, R., Schäfer, A., 2015. Quaternary fluvial basin of northern Upper Rhine Graben. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 166(1), 71–98.

Qian, Y., Zhang, T., Wang, Z., Tuo, J., Zhang, M., Wu, C., Tian, C., 2018. Organic geochemical characteristics and generating potential of source rocks from the Lower-Middle Jurassic coal-bearing strata in the East Junggar Basin, NW China. *Marine and Petroleum Geology* 93, 113–126.

Reicherter, K., Froitzheim, N., Jarosinski, M., Badura, J., Franzke, H.-J., Hansen, M., Hubscher, C., Müller, R., Poprawa, P., Reinecker, J., Stackebrandt, W., Voigt, T., von Eynatten, H., and Zuchiewicz, W., 2008. Alpine tectonics north of the Alps. In: The Geology of Central Europe, Vol. 1: Precambrian and Palaeozoic, Vol. 2: Mesozoic and Cenozoic, edited by T. McCann, *Geol. Soc. Lond.*, 1233–1285.

Richard, A., 1994. Petroleum exploration in the French Rhine Graben. In: Hydrocarbon and Petroleum Geology of France, *Springer Berlin Heidelberg*, 361–363.

Ricou, L.-E., 1994. Tethys reconstructed: plates, continental fragments and their Boundaries since 260 Ma from Central America to South-eastern Asia. *Geodinamica Acta* 7(4), 169–218.

Rinck, G., 1987. Bilan de l'exploration et de l'exploitation du pétrole en Alsace durant la dernière décennie. *Service Géologie Régional Alsace*, Strasbourg, France, 144 pp.

Robert, P., 1985. Histoire géothermique et diagenèse organique. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*, Pau, Mém. 8, 345 pp.

Robin, C., 1995. Mesure stratigraphique de la déformation: application à l'évolution Jurassique du Bassin de Paris: Application à l'évolution jurassique du Bassin de Paris. Doctoral Dissertation, Université de Rennes 1, Mém. Géosciences-Rennes 77, 293 pp.

Robin, C., Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Dromart, G., Gaulier, J.-M., Prijac, C., 2000. Echelles de temps et d'espace du controle tectonique d'un bassin flexural intracratonique; le bassin de Paris. *Bulletin de la Société Géologique de France* 171(2), 181–196.

Röhl, H.-J., Schmid-Röhl, A., Oschmann, W., Frimmel, A., Schwark, L., 2001. The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 165(1-2), 27–52.

Roll, A., 1979. Versuch einer Volumenbilanz des Oberrheintalgrabens und seiner Schultern. *Geologisches Jahrbuch/A: Allgemeine und regionale Geologie Bundesrepublik Deutschland und Nachbargebiete, Tektonik, Stratigraphie, Paläontologie* 52, 82 pp.

Roman, F., 1899. Monographie de la faune lacustre de l'éocène moyen. *Annales de l'Université de Lyon Nouvelle Série, I. Sciences, Médecine* 1, 1-41.

Ronov, A., 1958. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). *Geochemistry* 5, 497–509.

Rosenbaum, G., Lister, G.S., Duboz, C., 2002. Relative motions of Africa, Iberia and Europe during Alpine orogeny. *Tectonophysics* 359(1-2), 117–129.

Rothausen, K., Sonne, V., 1984. Mainzer Becken. Sammlung Geologischer Führer 79, *Gebrüder Bomtraeger*, Berlin, 203 pp.

Rotstein, Y., Behrmann, J.-H., Lutz, M., Wirsing, G., Luz, A., 2005. Tectonic implication of transpression and transtension: Upper Rhine Graben. *Tectonics* 24(6), 1-12.

Rotstein, Y., Schaming, M., 2008. Tectonic implications of faulting styles along a rift margin: The boundary between the Rhine Graben and the Vosges Mountains. *Tectonics* 27(2).

Roussé, S., 2006. Architecture et dynamique des séries marines et continentales de l'oligocène moyen et supérieur du sud du fossé rhénan : Evolution des milieux de dépôt en contexte de rift en marge de l'avant-pays alpin. Doctoral Dissertation, Université de Strasbourg, 474 pp.

Rückheim, J., 1989. Migrations-und Akkumulations-Geschichte der Erdöle des nördlichen Oberrheingrabens und deren Beziehung zur Diagenese der klastichen Speichergesteine. *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich* (2307), 282 pp.

Ruffell, A., 1991. Sea-level events during the Early Cretaceous in Western Europe. *Cretaceous Research* 12(5), 527–551.

Ruhl, M., Hesselbo, S.P., Hinnov, L., Jenkyns, H.C., Xu, W., Riding, J.B., Storm, M., Minisini, D., Ullmann, C.V., Leng, M.J., 2016. Astronomical constraints on the duration of the Early Jurassic Pliensbachian Stage and global climatic fluctuations. *Earth and Planetary Science Letters* 455, 149–165.

Rullkötter, J., Leythaeuser, D., Horsfield, B., Littke, R., Mann, U., Müller, P., Radke, M., Schaefer, R., Schenk, H.-J., Schwochau, K., 1988. Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: A natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, northern Germany). *Organic Geochemistry* 13(4-6), 847–856.

Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry* 13(4-6), 639–645.

Sanjuan, B., Gourcerol, B., Millot, R., Rettenmaier, D., Jeandel, E., Rombaut, A., 2022. Lithium-rich geothermal brines in Europe: An up-date about geochemical characteristics and implications for potential Li resources. *Geothermics* 101, 102385.

Scalan, E., Smith, J., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et cosmochimica Acta* 34(5), 611–620.

Scheck-Wenderoth, M., Krzywiec, P., Zühlke, R., Maystrenko, Y., Froitzheim, N., 2008. Permian to Cretaceous tectonics. In: The Geology of Central Europe, Volume 2: Mesozoic and Cenozoic. *The Geological Society Publishing House*, London, 999–1030.

Scheck-Wenderoth, M., Schmeißer, D., Mutti, M., Kolditz, O., Huenges, E., Schultz, H. M., Liebscher, A., Bock, M., 2013. Geoenergy: new concepts for utilization of geo-reservoirs as potential energy sources. *Environmental Earth Sciences* 70, 3427-3431.

Scheidt, S., Egli, R., Frederichs, T., Hambach, U., Rolf, C., 2017. A mineral magnetic characterization of the Plio-Pleistocene fluvial infill of the Heidelberg Basin (Germany). *Geophysical Journal International* 210(2), 743–764.

Scheidt, S., Hambach, U., Hao, Q., Rolf, C., Wennrich, V., 2020. Environmental signals of Pliocene-Pleistocene climatic changes in Central Europe: Insights from the mineral magnetic record of the Heidelberg Basin sedimentary infill (Germany). *Global and Planetary Change* 187, 103112.

Schellschmidt, R., Clauser, C., 1996. The thermal regime of the Upper Rhine Graben and the anomaly at Soultz. *Zeitschrift für Angewandte Geologie* 42(1), 40–44.

Schirardin, J., 1960. Sur la limite du Toarcien et de l'Aalénien en Alsace. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires* 13(3), 95–126.

Schmoker, J.W., Gautier, D.L., 1988. Sandstone porosity as a function of thermal maturity. *Geology* 16(11), 1007–1010.

Schmoker, J.W., Hester, T.C., 1989. Regional trends of sandstone porosity versus vitrinite reflectance—a preliminary framework. Presented at the AAPG Rocky Mountain Section meeting, *AAPG Bulletin*, Albuquerque, NM (USA) 73(CONF-8910195-).

Schnaebele, R., 1948. Monographie géologique du champ pétrolifère de Pechelbronn. *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.* 7, 254 pp.

Schuler, M., Ollivier-Pierre, M.-F., 1981. Étude palynologique (pollen et spores) du Lutétien continental de Bouxwiller (Bas-Rhin, France). *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires* 34(4), 219–238.

Schuler, M., 1990. Environnements et paléoclimats paléogènes. Palynologie et biostratigraphie de l'Eocène et de l'Oligocène inférieur dans les fossés rhénan, rhodanien et de Hesse. *Documents B.R.G.M.* (190), 503 pp.

Schulmann, K., Konopásek, J., Janoušek, V., Lexa, O., Lardeaux, J.-M., Edel, J.-B., Štípská, P., Ulrich, S., 2009. An Andean type Palaeozoic convergence in the Bohemian massif. *Comptes Rendus Geoscience* 341(2-3), 266–286.

Schumacher, M.E., 2002. Upper Rhine Graben: Role of preexisting structures during rift evolution. *Tectonics* 21(1), 6–1.

Schwarz, F., 2021. Le pays de Pechelbronn. Un territoire façonné par l'industrie pétrolière. *Revue d'Alsace* (147), 239–268.

Scotese, C.R., Schettino, A., 2017. Late Permian-Early Jurassic paleogeography of western Tethys and the world. In: Permo-Triassic salt provinces of Europe, North Africa and the Atlantic margins, *Elsevier*, 57-95.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et cosmochimica Acta* 42(1), 77–95.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. Physics and Chemistry of the Earth 12, 229–237.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., Demaison, G.J., 1984. Source correlation of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* 6, 633–643.

Seifert, W., Moldowan, J., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics* 24, 261–290.

Senftle, J., Landis, C.R., 1991. Vitrinite Reflectance as a tool to assess thermal maturity. In: Source and migration processes and evaluation techniques, edited by *R.K. Merill, Geologists teatrise of petroleum geology*, *Handbook of petroleum geology*, 119-125.

Sinclair, H., Coakley, B., Allen, P., Watts, A., 1991. Simulation of foreland basin stratigraphy using a diffusion model of mountain belt uplift and erosion: an example from the central Alps, Switzerland. *Tectonics* 10(3), 599–620.

Sissingh, W., 1998. Comparative tertiary stratigraphy of the Rhine Graben, Bresse Graben and Molasse Basin: correlation of Alpine foreland events. *Tectonophysics* 300(1-4), 249–284.

Sissingh, W., 2003. Tertiary paleogeographic and tectonostratigraphic evolution of the Rhenish Triple Junction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196(1-2), 229–263.

Sissingh, W., 2006. Syn-kinematic palaeogeographic evolution of the West European Platform: correlation with Alpine plate collision and foreland deformation. *Netherlands Journal of Geosciences* 85(2), 131–180.

Sittler, C., 1965. Le Paléogène des fossés rhénan et rhodanien. Etudes sédimentologiques et paléoclimatiques, *Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine* (24), 329 pp.

Sittler, C., 1967. Le soubassement et le remplissage sédimentaire du Fossé Rhénan au niveau du Bassin de Pechelbronn et du Seuil d'Erstein. Coupes Géologiques à travers le Fossé Rhénan. *The Rhinegraben Progress Report*, Strasbourg, 69–80.

Sittler, C., 1972. Le pétrole dans le département du Haut-Rhin. Bilan d'un siècle et demi de recherches et d'exploitations. *Sciences Géologiques*, bulletins et mémoires 25(2), 151–161.

Sittler, C., 1974. Le fossé Rhénan ou la plaine d'Alsace. *Géologie de la France* 1, 78–104.

Sittler, C., 1985. Les hydrocarbures d'Alsace dans le contexte historique et géodynamique du Fossé Rhénan. *Bulletin des centres de recherches exploration-Production Elf-Aquitaine* 9(2), 335–371.

Sittler, C., Ollivier-Pierre, M.-F., 1994. Palynology and palynofacies analyses: some essential clues to assess and identify West-European Tertiary depositional environments in terms of relative high or lowstands. Application to the case of three Eocene and Oligocene sections in France. *Bulletin des centres de recherches exploration-Production Elf-Aquitaine* 18(2), 475–488.

Slaczka, A., 1976. Trends of textural and structural variation in turbidite sandstones : the Cergowa sandstone (Oligocene, outer Carpathians). Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego XLVI (1-2), 55-75.

Sokolowski, S., Cieslinski, S., Czerminski, J., 1976. Geology of Poland, Volume 1. Stratigraphy, Part 2. Mesozoic: Warsaw, *Geol. Inst.,* Poland, 859 pp.

Soleymanzadeh, A., Yousefi, M., Kord, S., Mohammadzadeh, O., 2019. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 9, 1375–1396.

Song, J., Littke, R., Weniger, P., Ostertag-Henning, C., Nelskamp, S., 2015. Shale oil potential and thermal maturity of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe. *International Journal of Coal Geology* 150, 127–153.

Stahmer, G., 1980. Stratigraphie des Oberrheingraben-Tertiärs und seiner nördlichen Fortsetzungen. *Wintershall AG* (Interner Bericht), Kassel.

Stalker, L., Farrimond, P., Larter, S.R., 1994. Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO2 precursors) during kerogen maturation. *Organic Geochemistry* 22(3-5), 477-IN4.

STDKe, 2012. Stratigraphic Table of Germany Compact 2012. *Deutsche Stratigraphische Komission, M. Menning*, A. Hendrich (eds), GFZ, Potsdam.

Sugden, M.A., Abbott, G.D., 2002. The stereochemistry of bound and extractable pentacyclic triterpenoids during closed system pyrolysis. *Organic geochemistry* 33(12), 1515–1521.

Sweeney, J., Burnham, A.K., Braun, R., 1987. A model of hydrocarbon generation from type I kerogen: application to Uinta Basin, Utah. *AAPG bulletin* 71(8), 967–985.

Teichmüller, M., 1979. Die Diagenese der kohligen Substanzen in den Gesteinen des Tertiärs und Mesozoikums des mittleren Oberrheingrabens. *–Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf. (Krefeld)* 27, 19-49.

Teichmüller, M., Teichmüller, R., 1979. Diagenesis of coal (coalification). In: Developments in Sedimentology, *Elsevier* 25, 207–246.

Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology* 2(3), 197-230.

Teichmüller, M., 1986. Organic petrology of source rocks, history and state of the art. *Organic Geochemistry* 10(1-3), 581–599.

Théobald, N., Maubeuge, P.-L., 1949. Paléographie du jurassique inférieur et moyen dans le Nord-Est de la France et le Sud-Ouest de l'Allemagne. *Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau* 39, 249-320.

Thomas, R., Schulz, R., 2007. Facies differentiation of the Malm by interpretation of reflection seismic profiles and a moving source VSP experiment. Presented at the *Proceedings European Geothermal Congress* 2007, Unterhaching, Germany.

Timar-Geng, Z., Fügenschuh, B., Wetzel, A., Dresmann, H., 2006. Low-temperature thermochronology of the flanks of the southern Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* 95(4), 685–702.

Tissot, B., Durand, B., Espitalie, J., Combaz, A., 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *AAPG Bulletin* 58(3), 499–506.

Tissot, B., Demaison, G., Masson, P., Delteil, J.R., Combaz, A., 1980. Paleoenvironment and petroleum potential of middle Cretaceous black shales in Atlantic basins. *AAPG Bulletin* 64(12), 2051–2063.

Tissot, B., 1984. Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration. *AAPG bulletin* 68(5), 545–563.

Tissot, P.B., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. *Springer Heidelberg Berlin*, 702 pp.

Tissot, B., Pelet, R., Ungerer, P., 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG bulletin* 71(12), 1445–1466.

Tóth, J., Otto, C.J., 1993. Hydrogeology and oil-deposits at Pechelbronn-Soultz - Upper Rhine Graben. In: Acta Geologica Hungarica, *Akademiai Kiado*, Budapest, 36(4), 375–393.

Underhill, J.R., Partington, M., 1993. Jurassic thermal doming and deflation in the North Sea: implications of the sequence stratigraphic evidence. In: Geological Society, London, *Petroleum Geology Conference Series* 4(1), 337–345.

Ustaszewski, K., Schumacher, M.E., Schmidt, S.E., 2005. Simultaneous normal faulting and extensional flexuring during rifting: an example from the southernmost Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* 94(4), 680-696.

Vallier, B., Magnenet, V., Schmittbuhl, J., & Fond, C., 2018. THM modeling of hydrothermal circulation at Rittershoffen geothermal site, France. *Geothermal Energy* 6, 1-26.

Van Krevelen, D.W., 1961. Coal. Typology – Chemistry – Physics – Constitution. 1st ed*.*, *Elsevier*, Amsterdam, The Netherlands, 514 pp.

Villemin, T., Alvarez, F., Angelier, J., 1986. The Rhinegraben: extension, subsidence and shoulder uplift. *Tectonophysics* 128(1-2), 47–59.

Villemin, T., Bergerat, F., 1987. L'évolution structurale du fossé rhénan au cours du Cenozoique; un bilan de la deformation et des effets thermiques de l'extension. *Bulletin de la Société géologique de France* 3(2), 245–255.

Vink, A., Schouten, S., Sephton, S., Damsté, J.S.S., 1998. A newly discovered norisoprenoid, 2, 6, 15, 19-tetramethylicosane, in Cretaceous black shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(6), 965–970.

Volk, H., George, S.C., Kempton, R.H., Liu, K., Ahmed, M., Ambrose, G.J., 2007. Petroleum migration in the Georgina Basin: Evidence from the geochemistry of oil inclusions and bitumens. Presented at the Proceedings of the Central Australian Basins Symposium (CABS). *Northern Territory Geological Survey, Alice Springs*, Northern Territory, Australia, 282–303.

Volkman, J.K., Maxwell, J., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. Biological markers in the sedimentary record, 1-42.

Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., 1994. C25 and C30 highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms. *Organic Geochemistry* 21(3-4), 407–414.

Von Eller, J.-P., Sittler, C., 1974. Les Vosges et le Fossé Rhénan. In : Vieux massifs et grands bassins sédimentaires, J. Debelmas edition, *Géologie de la France*, Doin, Paris 1, 63-104.

Walter, R., 1995. Geologie von mitteleuropa. *Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung*, Stuttgart, Germany, 566 pp.

Wannesson, J., 1998. Alsace-Rapport régional d'évaluation pétrolière. *Institut Français du pétrole*, Technical report, (96), 62 pp.

Waples, D.W., Kamata, H., Suizu, M., 1992a. The art of maturity modeling. Part 1: Finding a satisfactory geologic model. *AAPG bulletin* 76(1), 31–46.

Waples, D.W., Suizu, M., Kamata, H., 1992b. The art of maturity modeling. Part 2: Alternative models and sensitivity analysis. *AAPG bulletin* 76(1), 47–66.

Welte, D.H., 1966. Kohlenwasserstoffgenese in Sedimentgesteinen: Untersuchungen über den thermischen Abbau von Kerogen unter besonderer Berücksichtigung der n-Paraffinbildung. *Geologische Rundschau* 55(1), 131–144.

Welte, D.H., 1979. Organisch-geochemische Untersuchungen zur Bildung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen an Gesteinen des mittleren Oberrhein-Grabens. –Fortschr. Geol. Rheinld. Westf. (Krefeld) 27, 51-73.

Wenger, L.M., Davis, C.L., Isaksen, G.H., 2001. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 5(05), 375-383.

Werner, D., 1970. Geothermal anomalies of the Rhinegraben. In: Graben Problems. *Int. Upper Mantle Proj. Sci. Rep. Illies, J.H., Mueller, St. (eds.)* 27, 121–124 pp.

Werner, D., Doebl, F., 1974. Geothermal anomalies and consequences for diagenesis and thermal waters. In: Approaches to Taphrogenesis, *Illies, J.H., Fuchs, K., Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung*, Stuttgart, 182–191.

Wetzel, A., Allenbach, R., Allia, V., 2003. Reactivated basement structures affecting the sedimentary facies in a tectonically "quiescent" epicontinental basin: an example from NW Switzerland. *Sedimentary Geology* 157(1-2), 153–172.

Wickert, F., Eisbacher, G.H., 1988. Two-sided Variscan thrust tectonics in the Vosges Mountains, northeastern France. *Geodinamica Acta* 2(3), 101–120.

Wilson, N.S., 2000. Organic petrology, chemical composition, and reflectance of pyrobitumen from the El Soldado Cu deposit, Chile. *International Journal of Coal Geology* 43(1-4), 53–82.

Wilson, M., Neumann, E.-R., Davies, G.R., Timmerman, M., Heeremans, M., Larsen, B.T., 2004. Permo-Carboniferous magmatism and rifting in Europe: introduction. *Geological Society*, London, Special Publications 223(1), 1–10.

Yalcin, M., Littke, R., Sachsenhofer, R., 1997. Thermal history of sedimentary basins. In: Petroleum and Basin Evolution. *Springer*, 71–167.

Yang, S., Horsfield, B., 2020. Critical review of the uncertainty of Tmax in revealing the thermal maturity of organic matter in sedimentary rocks. *International Journal of Coal Geology* 225, 103500.

Ziegler, P.A., 1987. Late Cretaceous and Cenozoic intra-plate compressional deformations in the Alpine foreland—a geodynamic model. *Tectonophysics* 137(1-4), 389–420.

Ziegler, P.A., 1990. Geological atlas of western and central Europe. *Shell Int. Pet. Maatschappij, Geol. Soc. Publ. House*, Bath, UK, 239 pp.

Ziegler, P.A., 1992. European Cenozoic rift system. *Tectonophysics* 208(1-3), 91–111.

Ziegler, P.A., 1994. Cenozoic rift system of Western and Central-Europe: An overview. *Geologie en Mijnbouw* 73(2-4), 99–127.

Ziegler, P.A., Dèzes, P., 2005. Evolution of the lithosphere in the area of the Rhine Rift System. *International Journal of Earth Sciences* 94(4), 594–614.

Ziegler, P.A., Schumacher, M.E., Dèzes, P., Van Wees, J.-D., Cloetingh, S., 2006. Post-Variscan evolution of the lithosphere in the area of the European Cenozoic Rift System. *Geological Society*, London, Memoirs 32(1), 97–112.

Zucca, J., 1984. The crustal structure of the southern Rhinegraben from re-interpretation of seismic refraction data. *Journal of Geophysics* 55(1), 13–22.

Zumberge, J.E., 1987. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Organic geochemistry* 11(6), 479–496.

Zumberge, J.A., Rocher, D., Love, G.D., 2020. Free and kerogen-bound biomarkers from late Tonian sedimentary rocks record abundant eukaryotes in mid-Neoproterozoic marine communities. *Geobiology* 18(3), 326–347.

Annexes

Annexe 1

Annexe 1: Inventaire des échantillons de roche collectés à l'affleurement et les informations relatives à leur échantillonnage et aux analyses réalisées.
Abréviations : FR : France ; DE : Allemagne ; sup. : supérieur ; moy. : moyen ; Hett./Sine. : Hettangien/Sinémurien.

Type d'échantillon	Nom de l'échantillon	Localisation	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Analyses effectuées
Echantillon frais - Affleurement rocheux	3Rs2	Retzwiller (FR)	Couches à Mélettes	Rupélien sup.	Rock-Eval, Analyses GC-MS, PRV
	3Rs1	Guewenheim (FR)	Marnes à Foraminifères		Rock-Eval, Analyses GC-MS
	3Rm	Rheinweiller (DE)	Schistes à Poissons	Rupélien moy.	Rock-Eval, Analyses GC-MS, pyrolyse confinée (330°C), PRV
	2T4	Rosenwiller (FR)	Couches à Dactylioceras c.	Toarcien	Rock-Eval, Analyses GC-MS, pyrolyse confinée (330°C)
	2T3		Schistes Cartons		Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2T2				
	2T1				Rock-Eval, Analyses GC-MS, pyrolyse confinée (330, 340 et 350 °C), PRV
	2P18	Lixhausen (FR)	Marnes à Ovoïdes	Pliensbachien	Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P13				Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P8				Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P7	Rosenwiller (FR)	Calcaire de Kirrwiller		Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P6		Marnes à Septaria		Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P5				Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P4				Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P3				Rock-Eval, Analyses GC-MS, pyrolyse confinée (330°C), PRV
	2P2				Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2P1				Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2H	Dettwiller (FR)	Marnes et calcaires à Gryphées	Hett./Sine.	Rock-Eval, Analyses GC-MS, pyrolyse confinée (330, 340 et 350 °C), PRV
	2H2L	Carrière de Lixhausen (FR)			Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2R2	Dettwiller (FR)	Argiles de Levallois	Rhétien	Rock-Eval, Analyses GC-MS, PRV
	2R1	Dettwiller (FR)	Grès rhétiens		Rock-Eval, Analyses GC-MS, PRV
	2K	Dettwiller (FR)	Marnes Irisées supérieures	Norien	Rock-Eval, Analyses GC-MS
	2M	Carrière de Wasselonne (FR)	Couches à Cératites	Anisien	Rock-Eval, Analyses GC-MS, PRV

Annexe 2

Annexe 2: Inventaire des échantillons de déblais et de carottes de forage des puits GPK-1, SCB 101, SCB F102, RO1 et GRT-1 et les informations relatives à l'échantillonnage et aux analyses réalisées. *Abréviations : Fm. : Formation ; sup. : supérieur ; moy. : moyen ; inf. : inférieur.*

Type d'échantil--lon	Localisation	Nom de l'échantillon	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Côte foreur (m)	Analyses effectuées
Déblais de forage	Puits GPK-1 Soultz-sous-Forêts (FR)	TTL/05/2021/100/GPK1	Couches de Pechelbronn sup.	Rupélien	100	Rock-eval
		TTL/05/2021/125/GPK1	Zone de Glaswinkel		125	
		TTL/05/2021/170/GPK1	Couches de Pechelbronn moy.		170	
		TTL/05/2021/250/GPK1	Couches de Pechelbronn inf.	Priabonien	250	
		TTL/05/2021/350/GPK1	Couche Rouge		350	
		TTL/05/2021/400/GPK1	Zone Dolomitique		400	
		TTL/05/2021/500/GPK1			500	
		TTL/05/2021/575/GPK1	Zone de transition	Bartonien	575	
		TTL/05/2021/585/GPK1	Zone de transition/ Fm. de Gundershoffen	Aalénien	585	
		TTL/05/2021/590/GPK1	Fm. de Gundershoffen		590	
		TTL/05/2021/600/GPK1	Fm. de Printzheim	Toarcien	600	
		TTL/05/2021/615/GPK1			615	
		TTL/05/2021/620/GPK1	Marnes de Schillerdorf/Schistes Cartons		620	
		TTL/05/2021/625/GPK1			625	Rock-Eval, PRV
		TTL/05/2021/630/GPK1	Calcaire de Kirrwiller/Marnes à Septaria	Pliensbachien	630	Rock-Eval
		TTL/05/2021/640/GPK1	Marnes à Ovoïdes		640	Rock-Eval, PRV
		TTL/05/2021/650/GPK1			650	Rock-Eval
		TTL/05/2021/655/GPK1			655	
		TTL/05/2021/675/GPK1	Calcaire de Gundershoffen/Fm. d'Obermodern	Sinémurien	675	
		TTL/05/2021/700/GPK1	Calcaire de Rittershoffen/Fm. de Hochefelden		700	
		TTL/05/2021/715/GPK1			715	
		TTL/05/2021/725/GPK1			725	
		TTL/05/2021/735/GPK1	Calcaires et marnes à Gryphées	Hettangien	735	Rock-Eval, PRV
		TTL/05/2021/745/GPK1			745	Rock-Eval

Annexe 2

Type d'échantil--lon	Localisation	Nom de l'échantillon	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Côte foreur (m)	Analyses effectuées
Déblais de forage	Puits GPK-1 Soultz-sous-Forêts (FR)	TTL/05/2021/750/GPK1	Argiles de Levallois	Rhétien	750	Rock-Eval
		TTL/05/2021/785/GPK1	Marnes Irisées sup.	Norien	785	
		TTL/05/2021/800/GPK1	Argiles de Chanville	Carnien	800	
		TTL/05/2021/875/GPK1	Marnes Irisées inf.		875	
		TTL/05/2021/95/GPK1	Dolomie Limite/Argiles de la Lettenkohle/ Dolomie inf.	Ladinien	925	
		TTL/05/2021/965/GPK1	Couches à Térébratules/Couches à Cératites		965	
Carotte de forage/ Bitume		TTL/05/2021/988.8/GPK1	Calcaires à Entroques		988.8	PY-GC-MS
Déblais de forage		TTL/05/2021/1000/GPK1	Dolomie à Lingules	Anisien	1000	Rock-Eval
		TTL/05/2021/1050/GPK1	Couches Intermédiaires		1050	
		TTL/05/2021/1150/GPK1	Couches de Karlstal	Olénékien	1150	
		TTL/05/2021/1200/GPK1	Couches de Rehberg		1200	
Carottes de forage	Puits SCB F102 Scheibenhard (FR)	TTL/05/2021/1652.4/SCB102	Marnes et grès de Schalkendorf	Aalénien sup.	1652.4	Rock-Eval
		TTL/05/2021/1653.4/SCB102			1653.4	
		TTL/05/2021/1654.9/SCB102			1654.9	
		TTL/05/2021/1655.9/SCB102			1655.9	Rock-eval, PRV
		TTL/05/2021/1745.5/SCB102	Marnes à Zeilleria numismalis	Pliensbachien inf.	1745.5	Rock-Eval
		TTL/05/2021/1746/SCB102			1746	
		TTL/05/2021/1746.5/SCB102			1746.5	
		TTL/05/2021/1747/SCB102			1747	
		TTL/05/2021/1747.5/SCB102			1747.5	
		TTL/05/2021/1767.5/SCB102	Argiles d'Obermodern	Sinémurien	1767.5	
		TTL/05/2021/1768/SCB102			1768	Rock-eval, PRV
		TTL/05/2021/1768.5/SCB102			1768.5	Rock-eval
		TTL/05/2021/1769/SCB102	Calcaires et marnes à Gryphées	Hettangien/ Sinémurien inf.	1769	

Annexe 2

Type d'échantil--lon	Localisation	Nom de l'échantillon	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Côte foreur (m)	Analyses effectuées
Carottes de forage	Puits SCB F102 Scheibenhard (FR)	TTL/05/2021/1770/SCB102	Calcaires et marnes à Gryphées	Hettangien/Sinémurien inf.	1770	Rock-eval, PRV
		TTL/05/2021/1770.5/SCB102			1770.5	Rock-Eval
		TTL/05/2021/1771/SCB102			1771	
		TTL/05/2021/1982.5/SCB102	Marnes Irisées inf.	Carnien	1982.5	
		TTL/05/2021/1984.5/SCB102			1984.5	
		TTL/05/2021/2024/SCB102	Marnes bariolées	Carnien/Ladinien	2024	
		TTL/05/2021/2024.5/SCB102			2024.5	
		TTL/05/2021/2025/SCB102			2025	
		TTL/05/2021/2025.5/SCB102			2025.5	
		TTL/05/2021/2026/SCB102			2026	
		TTL/05/2021/2026.5/SCB102			2026.5	
Carottes de forage	Puits SCB 101 Scheibenhard (FR)	LTT/10/06/2021/1560/BAJ1/SCB101	Marnes d'Ettendorf	Bajocien	1560	Rock-Eval
		LTT/10/06/2021/1561/BAJ2/SCB101			1561	
		LTT/10/06/2021/1561.5/AAL4/SCB101	Marnes et grès de Schalkendorf	Aalénien	1561.5	
		LTT/10/06/2021/1566.5/AAL3/SCB101			1566.5	
		LTT/10/06/2021/1605.5/AAL2/SCB101	Marnes de Gundershoffen		1605.5	
		LTT/09/06/2021/1610.5/AAL1/SCB101			1610.5	Rock-Eval, PRV
Carottes de forage	Puits RO1/4749 Auenheim/ Roeschwoog (FR)	TTL/08/2021/1214.1/RO1	Couches à Mélettes	Rupélien	1214.1	Rock-Eval
		TTL/08/2021/1437.3/RO1	Schistes à Poissons		1437.3	
		TTL/08/2021/1437.8/RO1			1437.8	
		TTL/08/2021/1467.6/RO1	Couches de Pechelbronn sup.		1467.6	Rock-eval, PRV
		TTL/08/2021/1782.7/RO1	Zone Dolomitique	Priabonien	1782.7	Rock-Eval
		TTL/08/2021/1863.7/RO1			1863.7	
		TTL/08/2021/1927.1/RO1	Fm. d'Ettendorf	Bajocien	1927.1	
		TTL/08/2021/1931.35/RO1			1931.35	

Annexe 2

Type d'échantil--lon	Localisation	Nom de l'échantillon	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Côte foreur (m)	Analyses effectuées
Carottes de forage	Puits RO1/4749 Auenheim/ Roeschwoog (FR)	TTL/08/2021/1958.5/RO1	Fm. d'Ettendorf	Bajocien	1958.5	Rock-eval, PRV
		TTL/08/2021/2008.5/RO1			2008.5	Rock-Eval
		TTL/08/2021/2014.5/RO1	Fm. de Schalkendorf	Aalénien	2014.5	
		TTL/08/2021/2015.5/RO1			2015.5	
		TTL/08/2021/2107.2/RO1	Marnes de Printzheim	Toarcien	2107.2	Rock-eval, PRV
		TTL/08/2021/2198.5/RO1	Calcaire de Kirrwiller	Pliensbachien	2198.5	Rock-Eval
		TTL/08/2021/2199.7/RO1			2199.7	
		TTL/08/2021/2201.4/RO1			2201.4	
		TTL/08/2021/2226.5/RO1	Fm. d'Obermodern	Hettangien/Sinémurien	2226.5	
		TTL/08/2021/2277.7/RO1	Calcaires et marnes à Gryphées		2277.7	Rock-eval, PRV
		TTL/08/2021/2280.2/RO1			2280.2	Rock-Eval
		TTL/08/2021/2360.5/RO1	Grès à roseaux	Carnien	2360.5	
		TTL/08/2021/2475.8/RO1	Dolomie Limite	Ladinien	2475.8	
		TTL/08/2021/2483.6/RO1	Marnes bariolées		2483.6	
		TTL/08/2021/2488.5/RO1			2488.5	
		TTL/08/2021/2492.7/RO1	Calcaire à Térébratules	Anisien	2492.7	
Déblais de forage	Puits GRT-1 Rittershoffen (FR)	TTL/07/2021/80-85/GRT1	Couches à Mélettes	Rupélien	82.5	Rock-Eval
		TTL/07/2021/135/GRT1			135	
		TTL/07/2021/180-185/GRT1			182.5	
		TTL/07/2021/225-230/GRT1			227.5	
		TTL/07/2021/330-335/GRT1			332.5	
		TTL/07/2021/425/GRT1	Schistes à Poissons		425	
		TTL/07/2021/430/GRT1			430	
		TTL/07/2021/435/GRT1			435	Rock-Eval, PRV
		TTL/07/2021/460/GRT1	Marnes à Foraminifères		460	Rock-Eval
		TTL/07/2021/515/GRT1	Couches de Pechelbronn sup.		515	
		TTL/07/2021/565/GRT1			565	

Annexe 2

Type d'échantil--lon	Localisation	Nom de l'échantillon	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Côte foreur (m)	Analyses effectuées
Déblais de forage	Puits GRT-1 Rittershoffen (FR)	TTL/07/2021/615-620/GRT1	Couches de Pechelbronn sup	Rupélien	617.5	Rock-Eval
		TTL/07/2021/715/GRT1	Couches de Pechelbronn moy.		715	
		TTL/07/2021/745/GRT1	Couches de Pechelbronn inf.		745	
		TTL/07/2021/790/GRT1			790	
		TTL/07/2021/870/GRT1	Couche Rouge	Priabonien	870	
		TTL/07/2021/895/GRT1			895	
		TTL/07/2021/955/GRT1	Marnes Vertes à Limnées	Bartonien	955	
		TTL/07/2021/1055-1060/GRT1	Zone Dolomitique		1057.5	
		TTL/07/2021/1105-1110/GRT1			1107.5	
		TTL/07/2021/1145-1150/GRT1			1147.5	
		TTL/07/2021/1155/GRT1			1155	
		TTL/07/2021/1165-1170/GRT1	Marnes et calcaires d'Ettendorf	Bajocien	1167.5	
		TTL/07/2021/1180/GRT1			1180	
		TTL/07/2021/1222/GRT1	Formation de Schalkendorf	Aalénien	1222	
		TTL/07/2021/1240-1243/GRT1	Formation de Gundershoffen		1241.5	
		TTL/07/2021/1282/GRT1	Formation de Printzheim	Toarcien	1282	
		TTL/07/2021/1297/GRT1			1297	
		TTL/07/2021/1315/GRT1	Couches à Dactylioceras		1315	Rock-Eval, PRV
		TTL/07/2021/1321/GRT1	Schistes Cartons		1321	
		TTL/07/2021/1327/GRT1	Marnes à Septaria	Pliensbachien	1327	
		TTL/07/2021/1354/GRT1	Marnes à Ovoïdes		1354	Rock-Eval
		TTL/07/2021/1372/GRT1			1372	

Annexe 2

Type d'échantil--lon	Localisation	Nom de l'échantillon	Formation stratigraphique	Etage stratigraphique	Côte foreur (m)	Analyses effectuées
Déblais de forage	Puits GRT-1 Rittershoffen (FR)	TTL/07/2021/1393/GRT1	Calcaire de Zinswiller	Sinémurien/ Hettangien	1393	Rock-Eval
		TTL/07/2021/1420/GRT1	Formation d'Obermodern		1420	
		TTL/07/2021/1429-1432/GRT1	Fm. d'Ober./Calcaire et Marnes à Gryphées		1430.5	Rock-Eval, PRV
		TTL/07/2021/1456/GRT1	Argiles de Levallois	Rhétien	1456	Rock-Eval
		TTL/07/2021/1498/GRT1	Argiles de Chanville	Norien	1498	
		TTL/07/2021/1534/GRT1	Marnes Irisées inf.	Carnien	1534	
		TTL/07/2021/1606/GRT1			1606	
		TTL/07/2021/1642/GRT1	Argiles de la Lettenkohle	Ladinien	1642	
		TTL/07/2021/1666/GRT1	Couches à Cératites	Anisien	1666	
		TTL/07/2021/1756/GRT1	Marnes bariolées		1756	
		TTL/07/2021/1765-1768-1771-1774/GRT1	Orb.-Schaumkalk-Wellenkalk		1769.5	
		TTL/07/2021/1778-1780-1783/GRT1	Wellenmergel-C.Térébratules		1780.3	
		TTL/07/2021/1786-1789-1792/GRT1	Wellenmergel-Couche à Térébratules/Couches à Myacites		1789	
		TTL/07/2021/1861/GRT1	Couches Intermédiaires		1861	
		TTL/07/2021/1909/GRT1	Couches de Karlstal	Olénékien	1909	

Annexe 3

Annexe 3: Inventaire des échantillons de pétrole provenant des résurgences, des puits et des piézomètres du secteur d'étude avec les informations relatives à leur échantillonnage et aux analyses réalisées. *Abréviations : SsF : Soultz-sous-Forêts.*

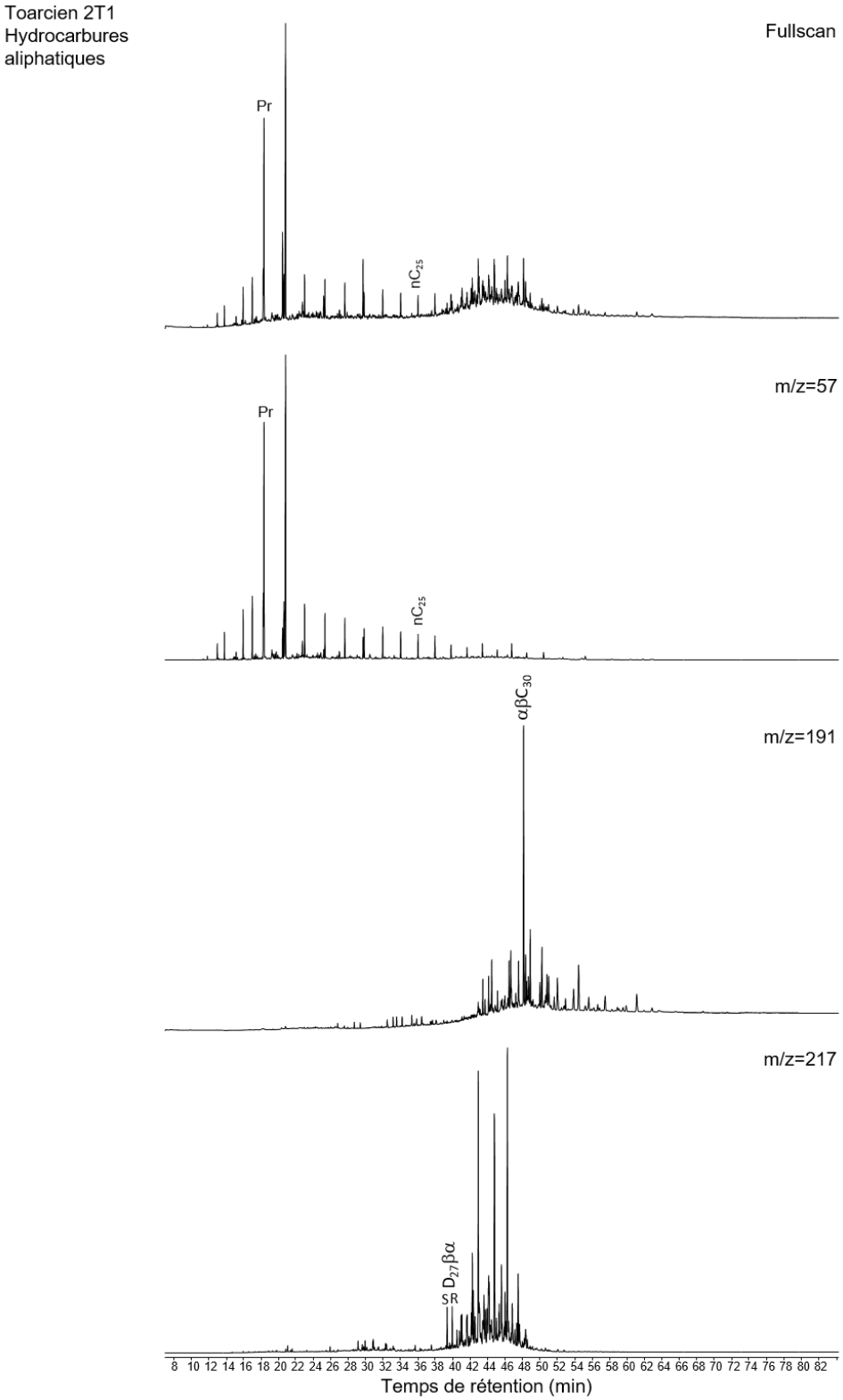
Nom de l'échantillon	Type d'échantillon	Localisation	Profondeur (m)	Commentaire	Analyses effectuées
Hoelschloch	Huile de résurgence	Hoelschloch	-	Potentiel puits fuyard associé : 2997	Analyses GC-MS
Oberlauterbach	Huile de production	Oberlauterbach	500-550	Code de puits inconnu ; pétrole offert par le Musée du Pétrole (Merkwiller-Pechelbronn)	
Gunstett	Huile de résurgence	Forêt de Gunstett	-	Potentiel puits fuyard associé : 4393	
Maison forestière		Forêt d'Haguenau, Surbourg	-	Potentiel puits fuyard associé : 4049	Analyses GC-MS, pyrolyse hydrous, PY-GC-MS
EtangVert		Forêt d'Haguenau, Les étangs	-	Potentiel puits fuyard associé : 1369	Analyses GC-MS
Compet		Forêt d'Haguenau, Les étangs	-	Potentiel puits fuyard associé : 4666	
Walbourg		Forêt de Walbourg	-	Potentiel puits fuyard associé : 3106	
Château		Forêt de Pechelbronn	-	Résurgence intermittente près du Château Le Bel (Merkwiller-Pechelbronn)	
Kutzenhausen	Huile de prélèvement en puits	Kutzenhausen	1910	Code de puits inconnu	
Clémenceau	Huile de prélèvement en exhaure	Merkwiller-Pechelbronn	120	Prélèvement en exhaure du terril formé des sédiments du Puits 1 - Clémenceau	
2962-1927	Huile de prélèvement en puits	Surbourg	175	Cuve de rétention au-dessus de la tête de puits (?) – pétrole échantillonné en 1927	
1684	Huile de prélèvement en cuve de rétention	Haguenau	-	Tête de puits pourvue d'un séparateur d'hydrocarbures	
3349		Ohlungen	-		
3103		Surbourg	-		

Annexe 3

Nom de l'échantillon	Type d'échantillon	Localisation	Profondeur (m)	Commentaire	Analyses effectuées
459	Huile de prélèvement en cuve de rétention	Merkwiller-Pechelbronn	-	Tête de puits pourvue d'un séparateur d'hydrocarbures	Analyses GC-MS
2761		Kutzenhausen	-		
3969		Kutzenhausen	-		
3059		Kutzenhausen	-		
2962-2021		Surbourg	-	Cuve de rétention au-dessus de la tête de puits	
3068		Kutzenhausen	-		
108		Durrenbach	-		
PZ1	Huile de prélèvement en tête de piézomètre	Preuschdorf	-	Piézomètre	
PZ2		Merkwiller-Pechelbronn	-		
PZ3		Merkwiller-Pechelbronn	-		
PZ7		Preuschdorf	-		
OPS4	Huile de prélèvement en cuve de rétention	Soultz-sous-Forêts	-	Puits périphérique d'un des puits géothermiques de SsF – cuve de rétention	

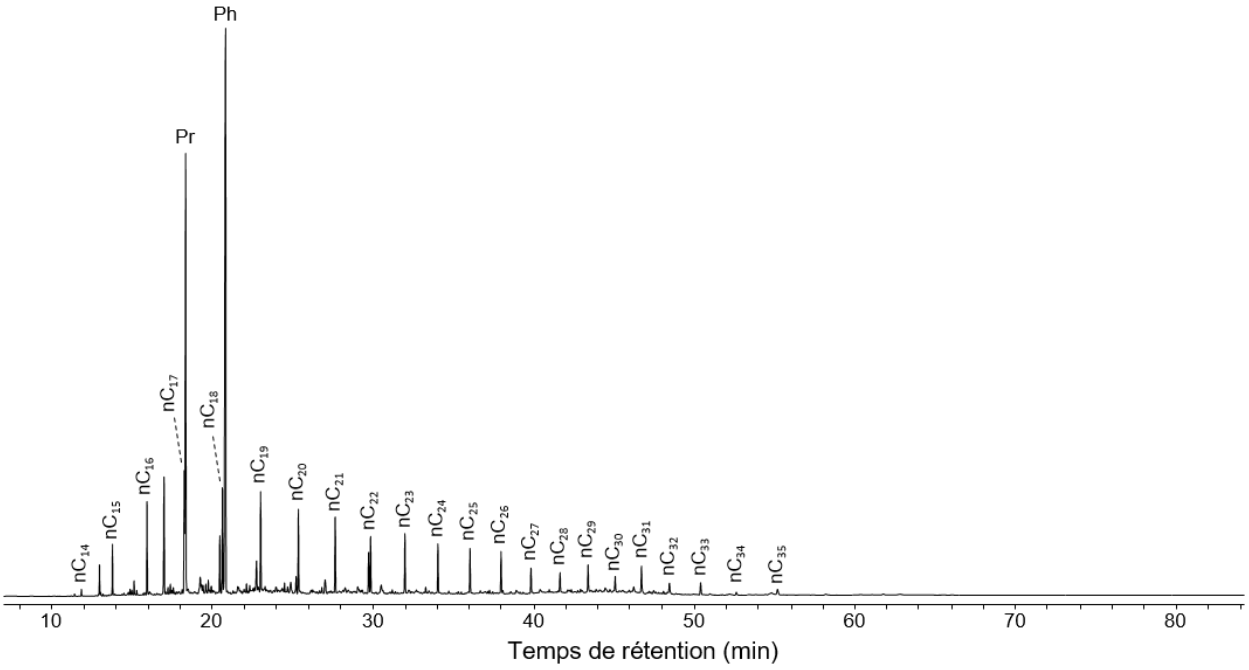
Annexe 4

Annexe 4: Chromatogrammes en phase gazeuse complets et des ions m/z=57, m/z=191 et m/z=217 des fractions aliphatiques des échantillons de roches et identification des pics utilisés dans l'étude (exemple des échantillons 2T1-Toarcien et 2H-Hettangien/Sinémurien).

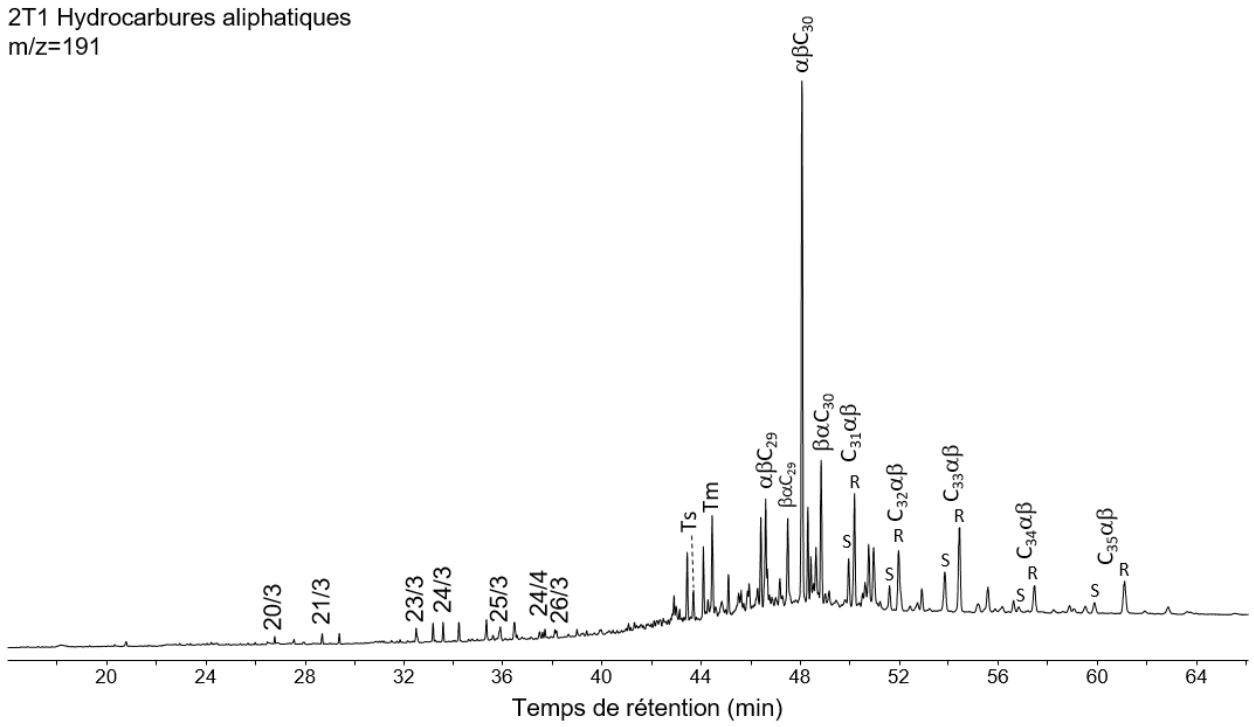


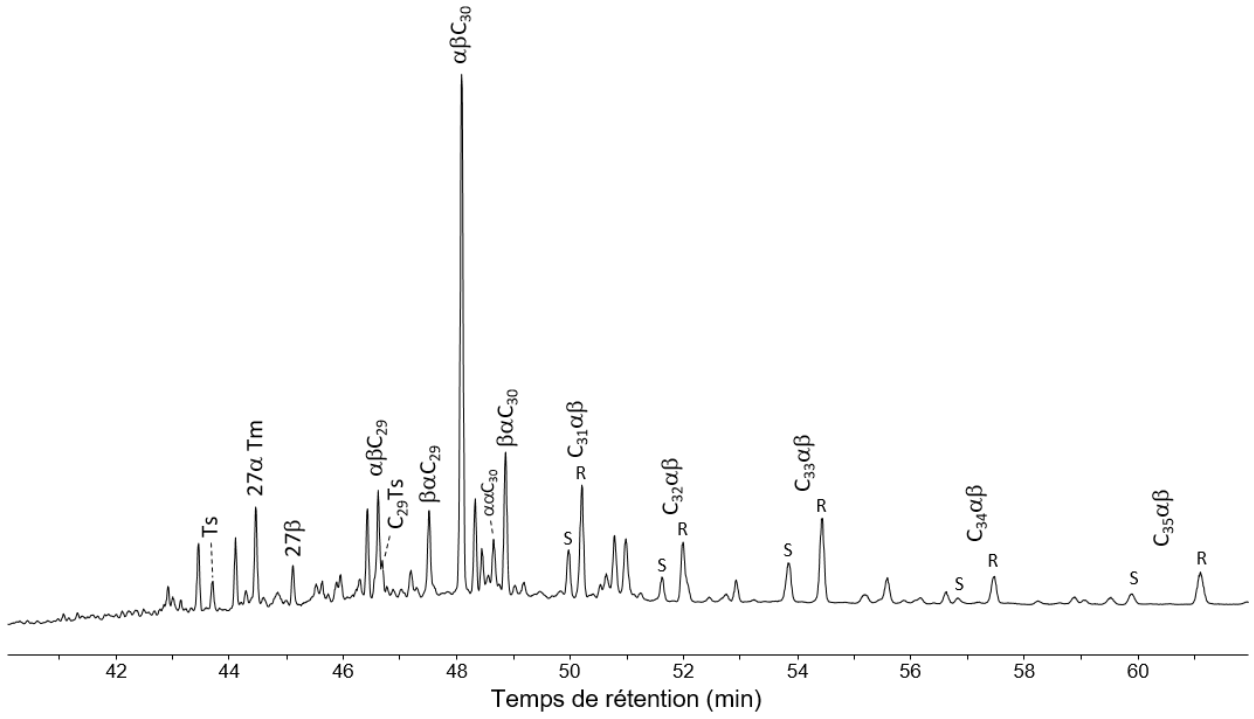
Annexe 4

2T1 Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57

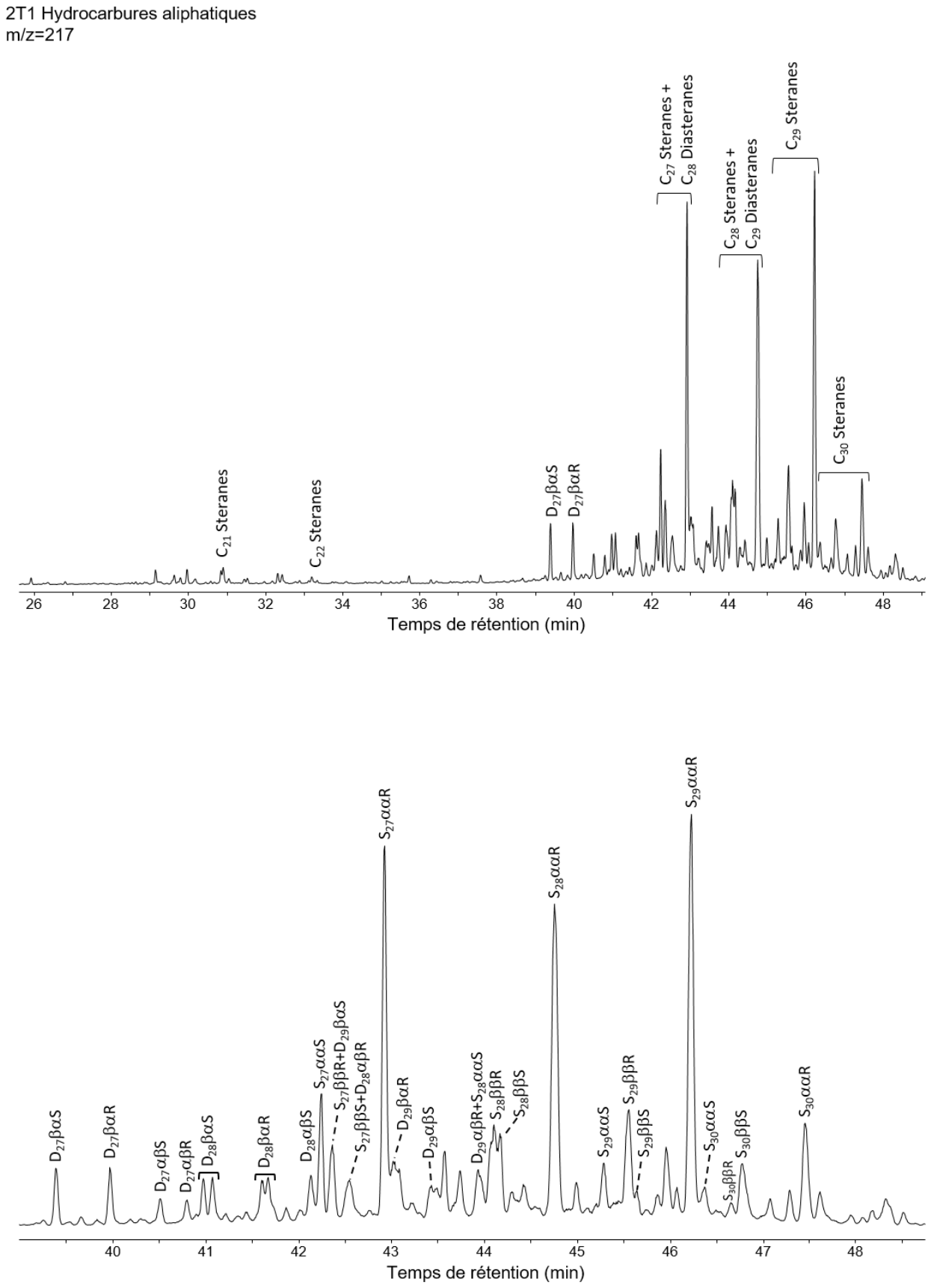


Annexe 4

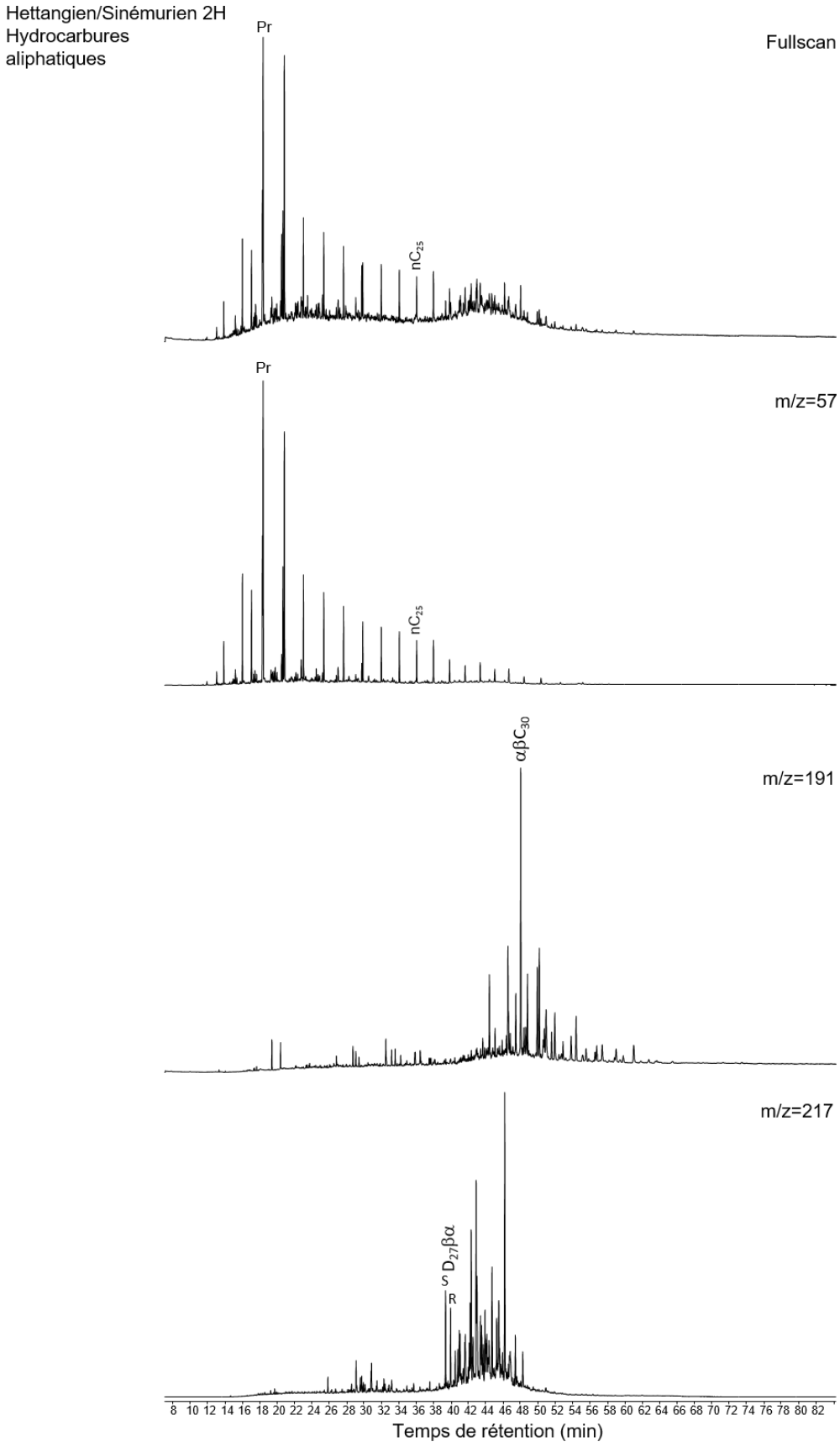

2T1 Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
αβC30
Ts
Tm
αβC29
βαC29
βαC30
C31αβ
C32αβ
C33αβ
C34αβ
C35αβ
20/3
21/3
23/3
24/3
25/3
24/4
26/3
S
R
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
Temps de rétention (min)


αβC30
Ts
27α Tm
27β
αβC29
C29Ts
βαC29
ααC30
βαC30
C31αβ
C32αβ
C33αβ
C34αβ
C35αβ
S
R
42
44
46
48
50
52
54
56
58
60
Temps de rétention (min)

Annexe 4

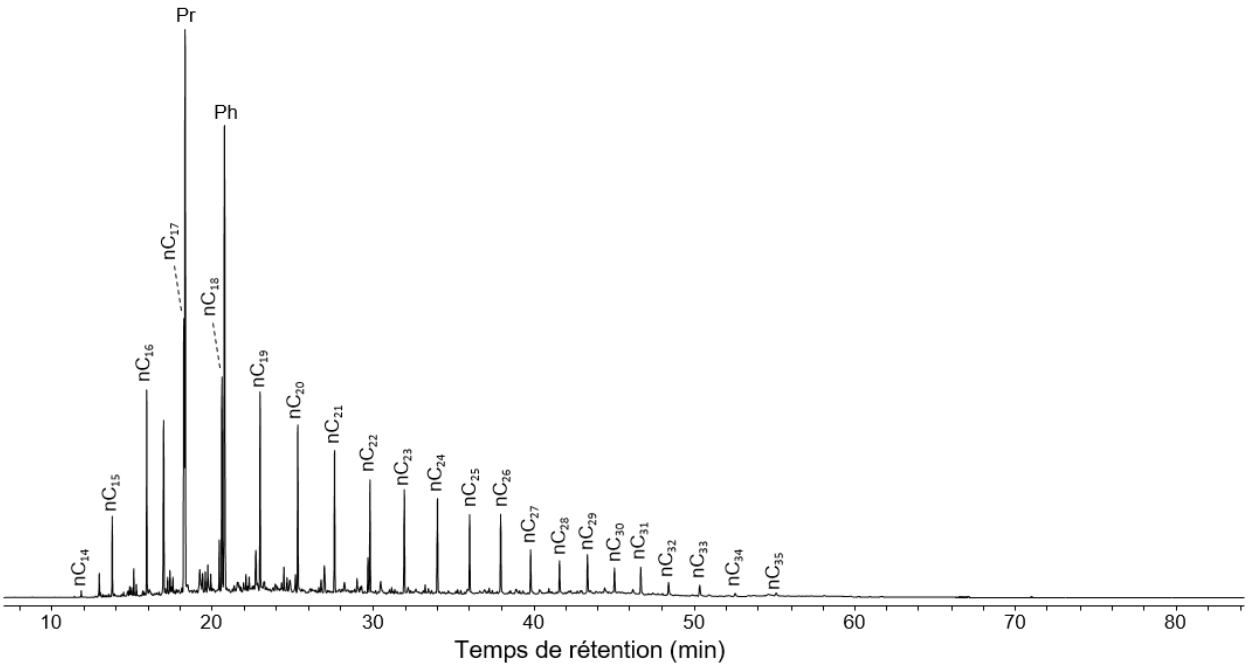

2T1 Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C21 Steranes
C22 Steranes
D27βαS
D27βαR
C27 Steranes + C28 Diasteranes
C28 Steranes + C29 Diasteranes
C29 Steranes
C30 Steranes
Temps de rétention (min)
D27βαS
D27βαR
D27αβS
D27αβR
D28βαS
D28βαR
D28αβS
S27ααS
S27ββR+D29βαS
S27ββS+D28αβR
S27ααR
D29βαR
D29αβS
D29αβR+S28ααS
S28ββR
S28ββS
S28ααR
S29ααS
S29ββR
S29ββS
S29ααR
S30ααS
S30ββR
S30ββS
S30ααR
Temps de rétention (min)

Annexe 4


Hettangien/Sinémurien 2H
Hydrocarbures
aliphatiques
Pr
nC25
Fullscan
Pr
nC25
m/z=57
αβC30
m/z=191
m/z=217
D27βα
S
R
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

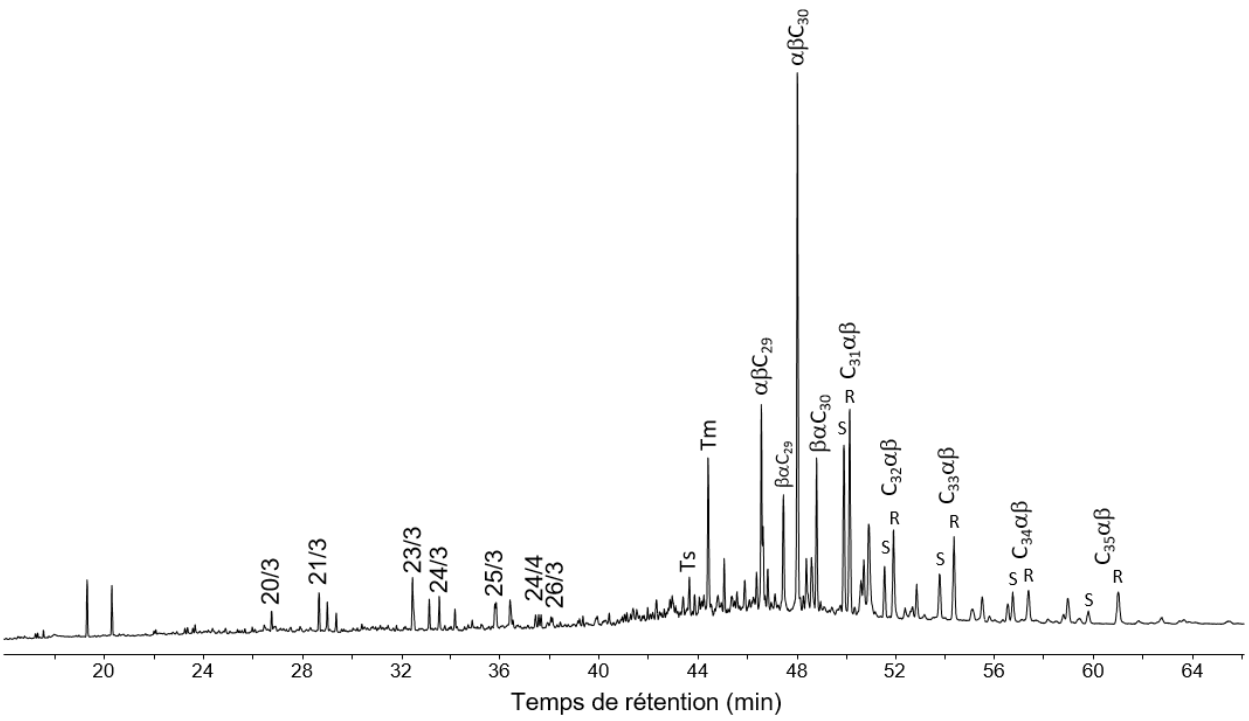
Annexe 4

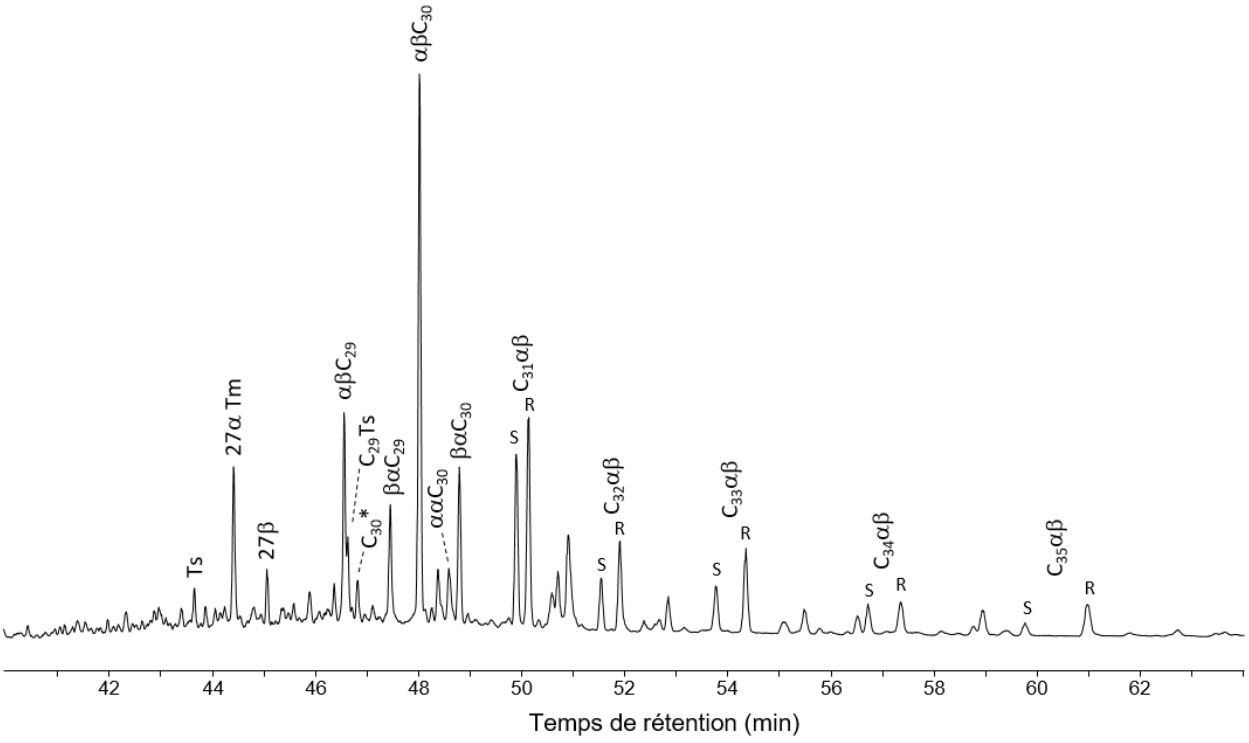
2H Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57



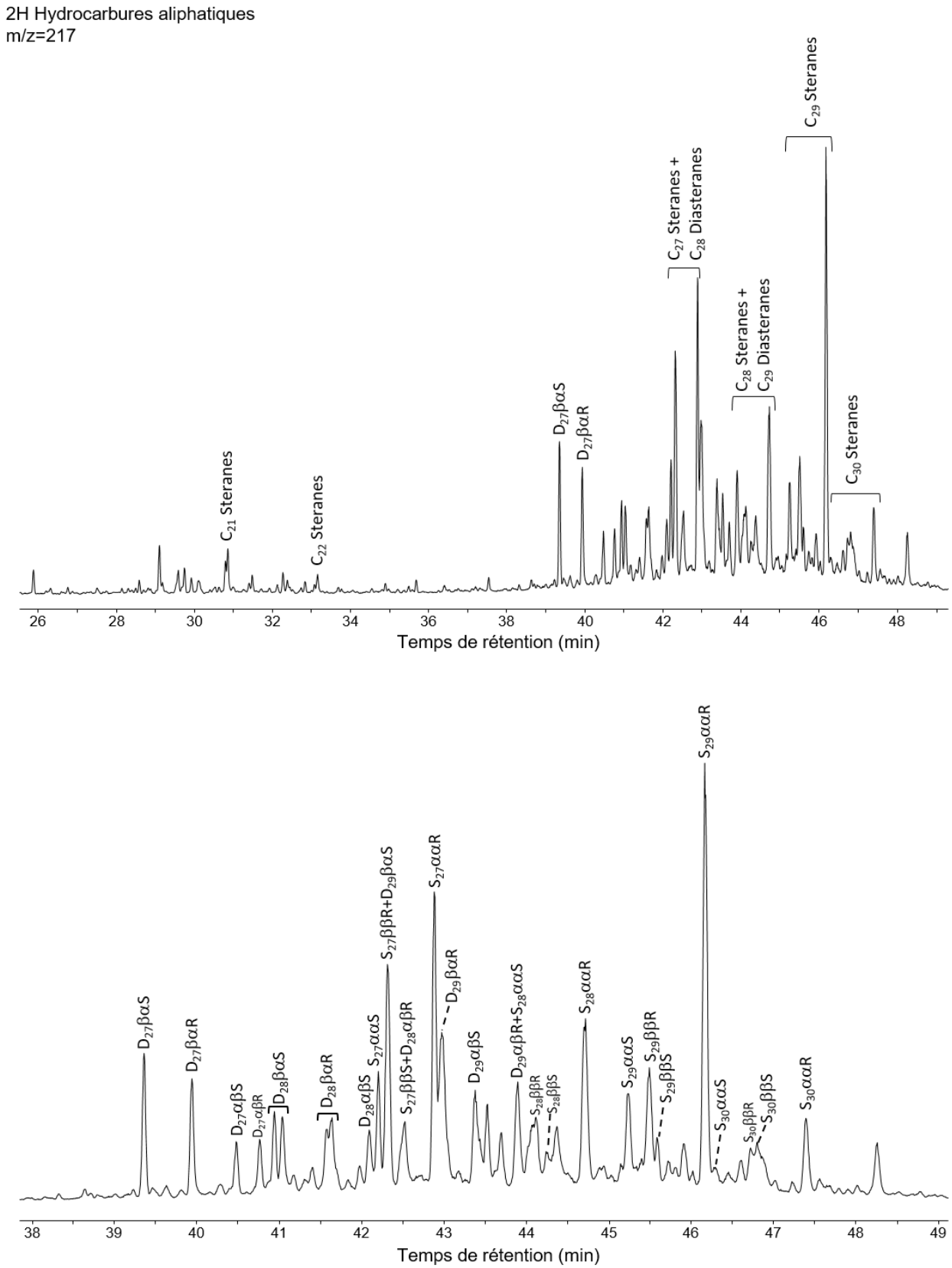
Annexe 4

2H Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191

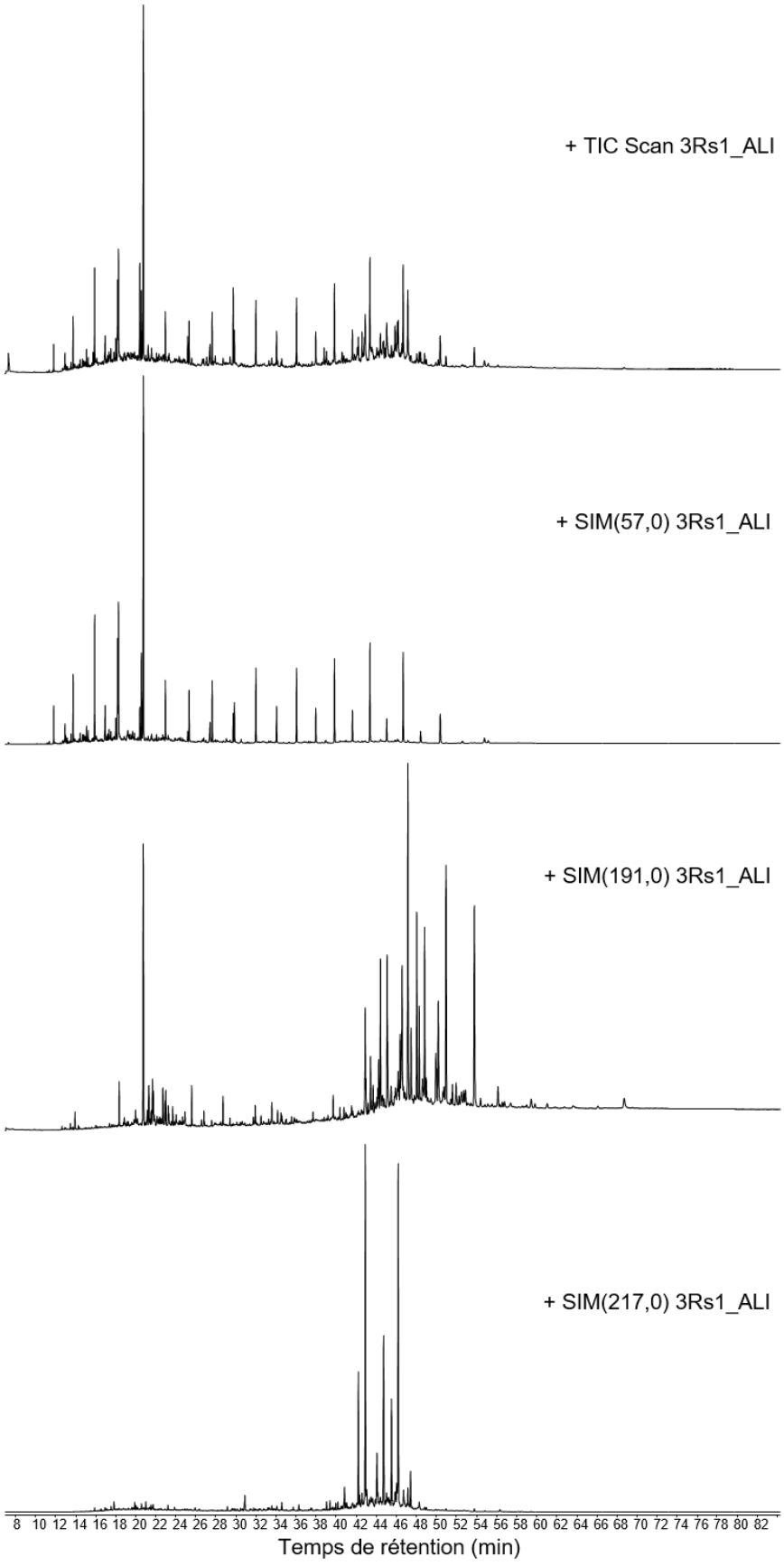




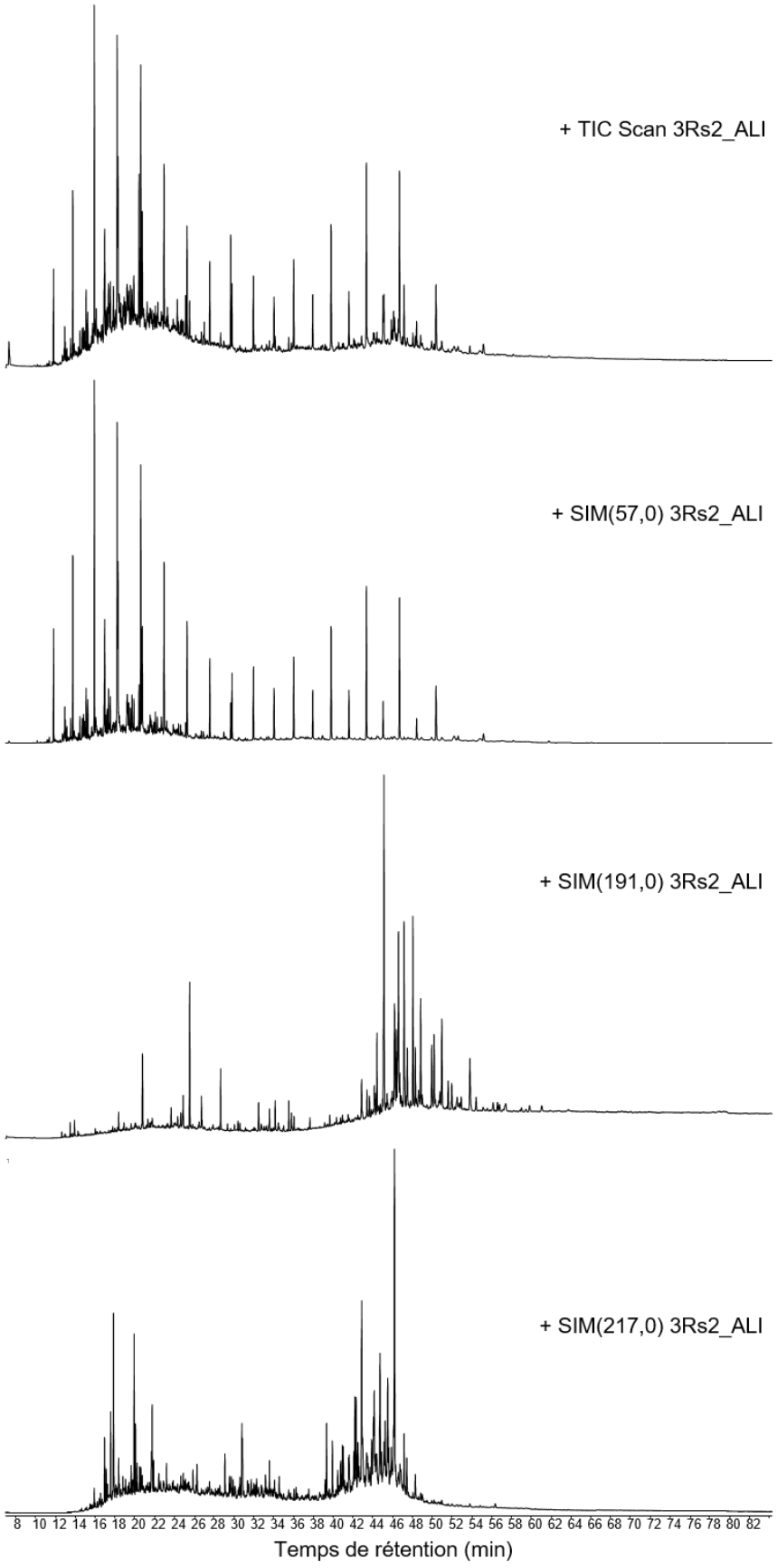
Annexe 4


2H Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C21 Steranes
C22 Steranes
D27βαS
D27βαR
C27 Steranes +
C28 Diasteranes
C28 Steranes +
C29 Diasteranes
C30 Steranes
C29 Steranes
Temps de rétention (min)
D27βαS
D27βαR
D27αβS
D27αβR
D28βαS
D28βαR
D28αβS
S27ααS
S27ββR+D29βαS
S27ββS+D28αβR
S27ααR
D29βαR
D29αβS
D29αβR+S28ααS
S28ββR
S28ββS
S28ααR
S29ααS
S29ββR
S29ββS
S29ααR
S30ααS
S30ββR
S30ββS
S30ααR
Temps de rétention (min)

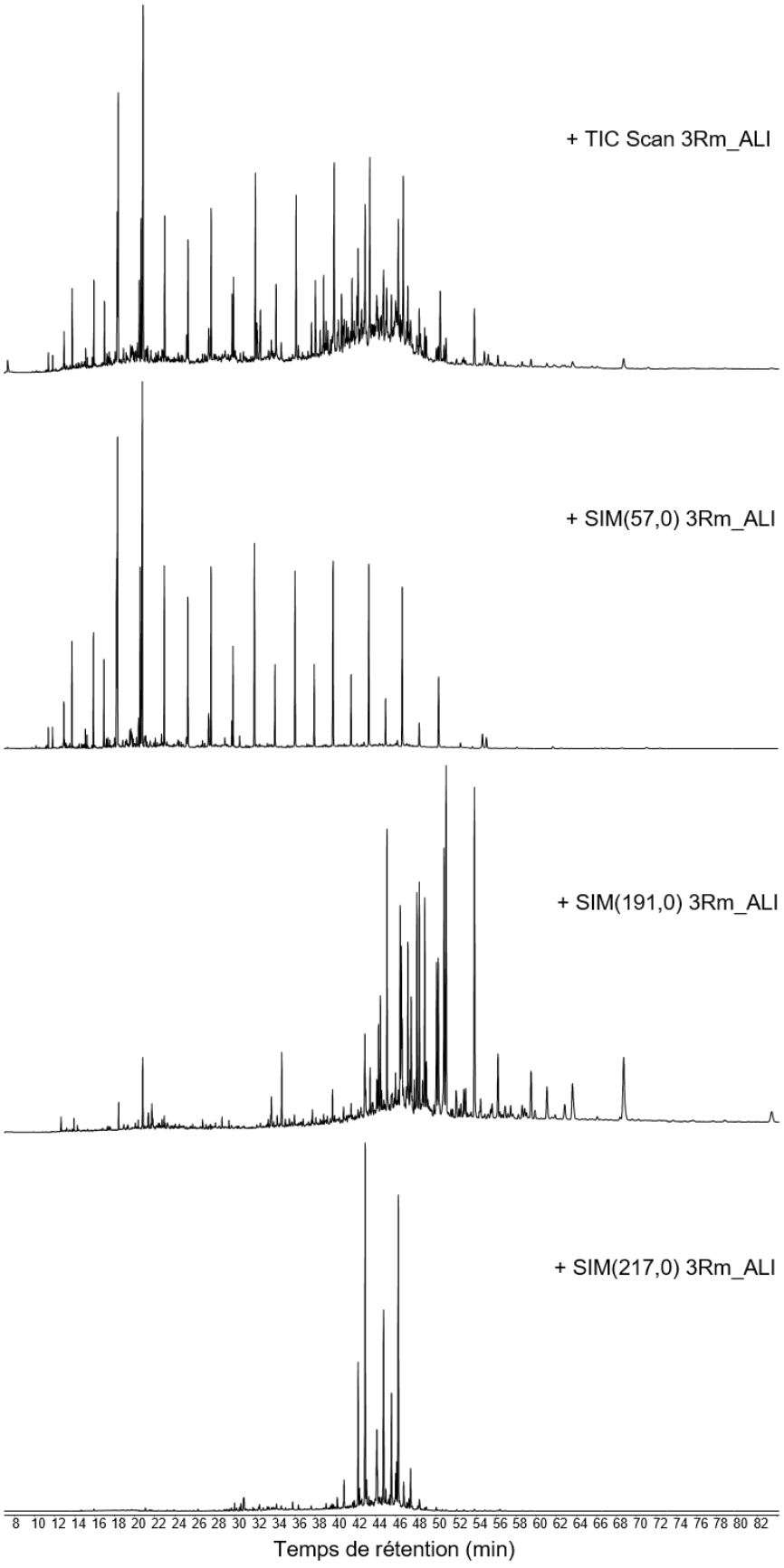
Annexe 4


+ TIC Scan 3Rs1_ALI
+ SIM(57,0) 3Rs1_ALI
+ SIM(191,0) 3Rs1_ALI
+ SIM(217,0) 3Rs1_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

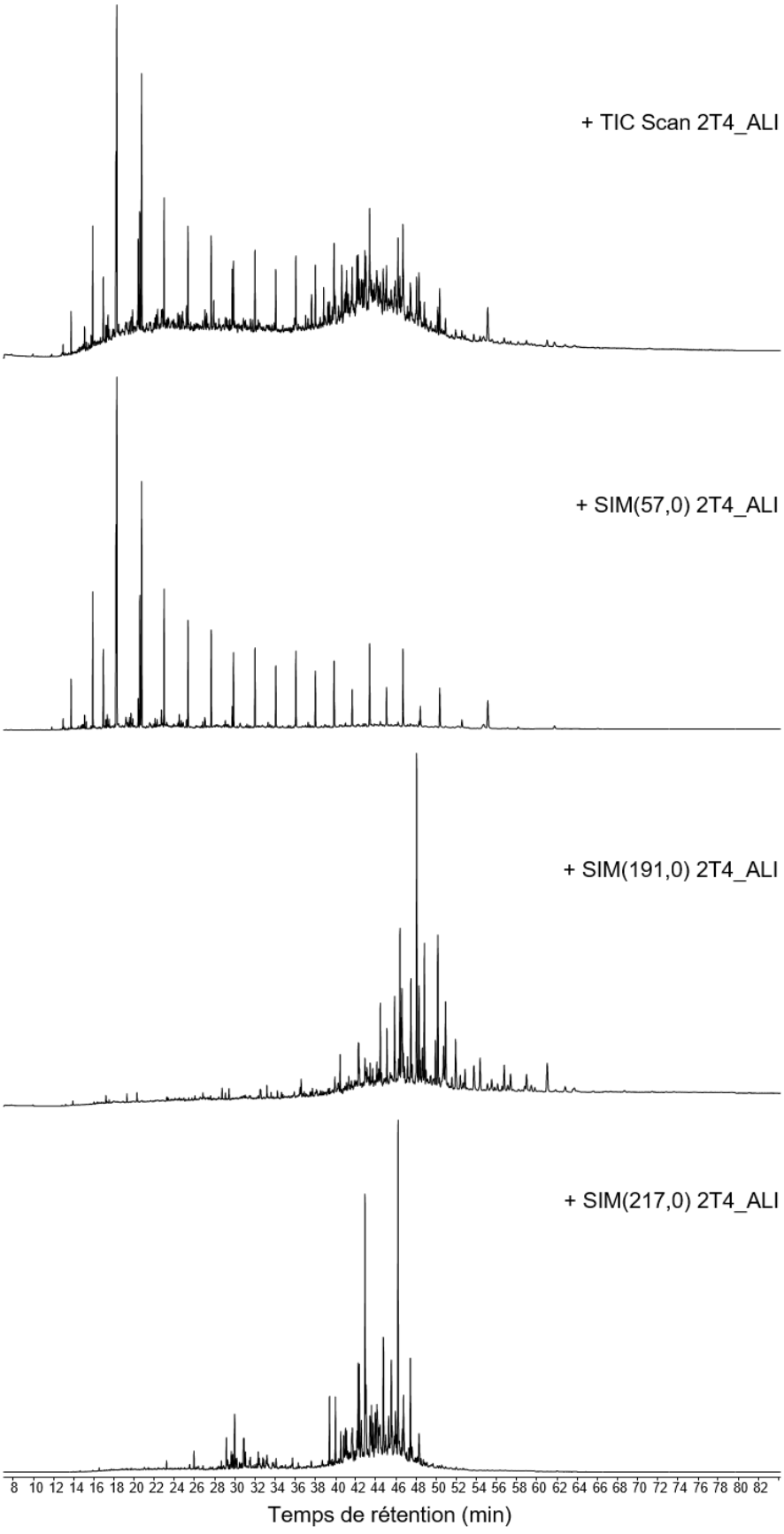
Annexe 4


+ TIC Scan 3Rs2_ALI
+ SIM(57,0) 3Rs2_ALI
+ SIM(191,0) 3Rs2_ALI
+ SIM(217,0) 3Rs2_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

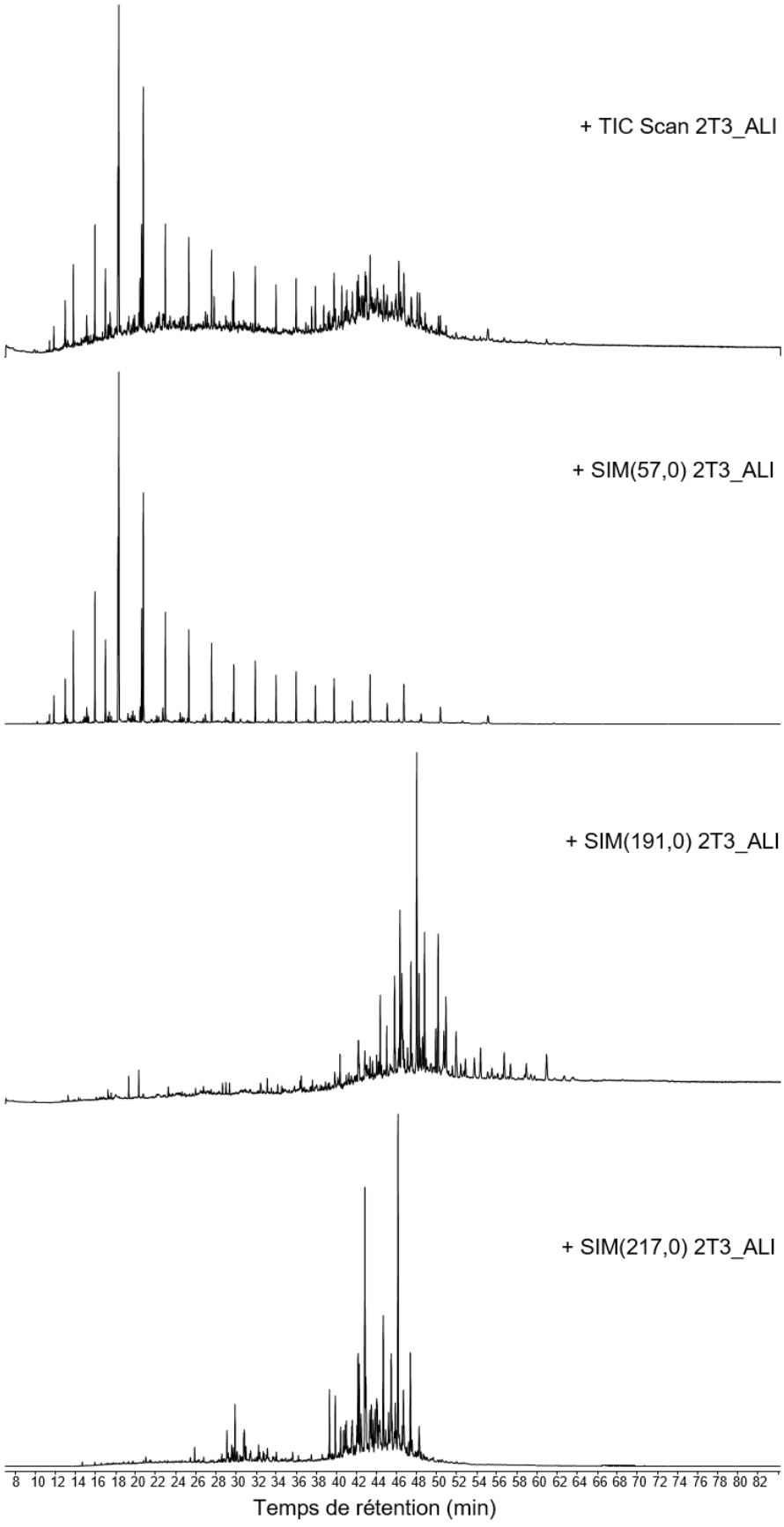
Annexe 4


+ TIC Scan 3Rm_ALI
+ SIM(57,0) 3Rm_ALI
+ SIM(191,0) 3Rm_ALI
+ SIM(217,0) 3Rm_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

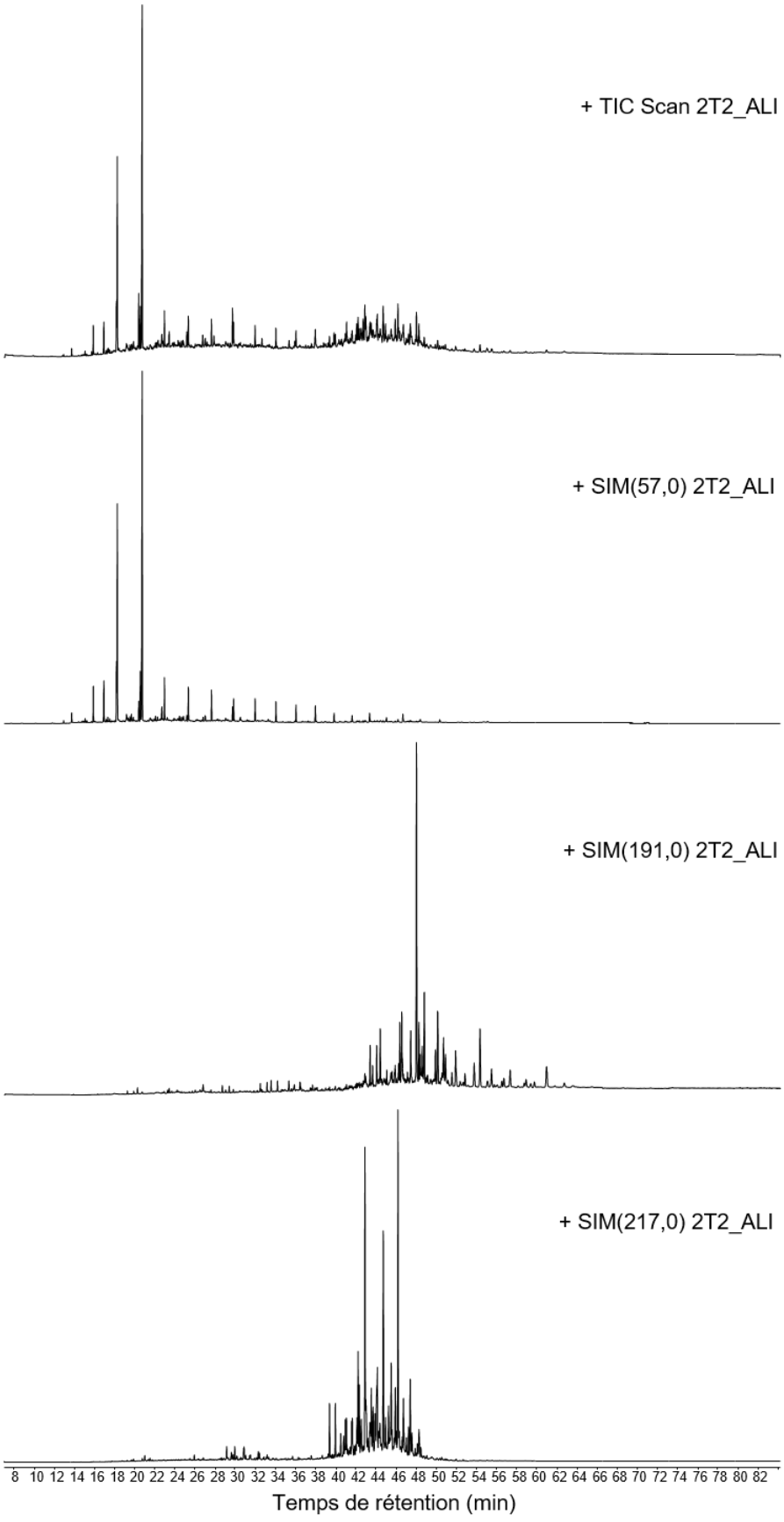
Annexe 4


+ TIC Scan 2T4_ALI
+ SIM(57,0) 2T4_ALI
+ SIM(191,0) 2T4_ALI
+ SIM(217,0) 2T4_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

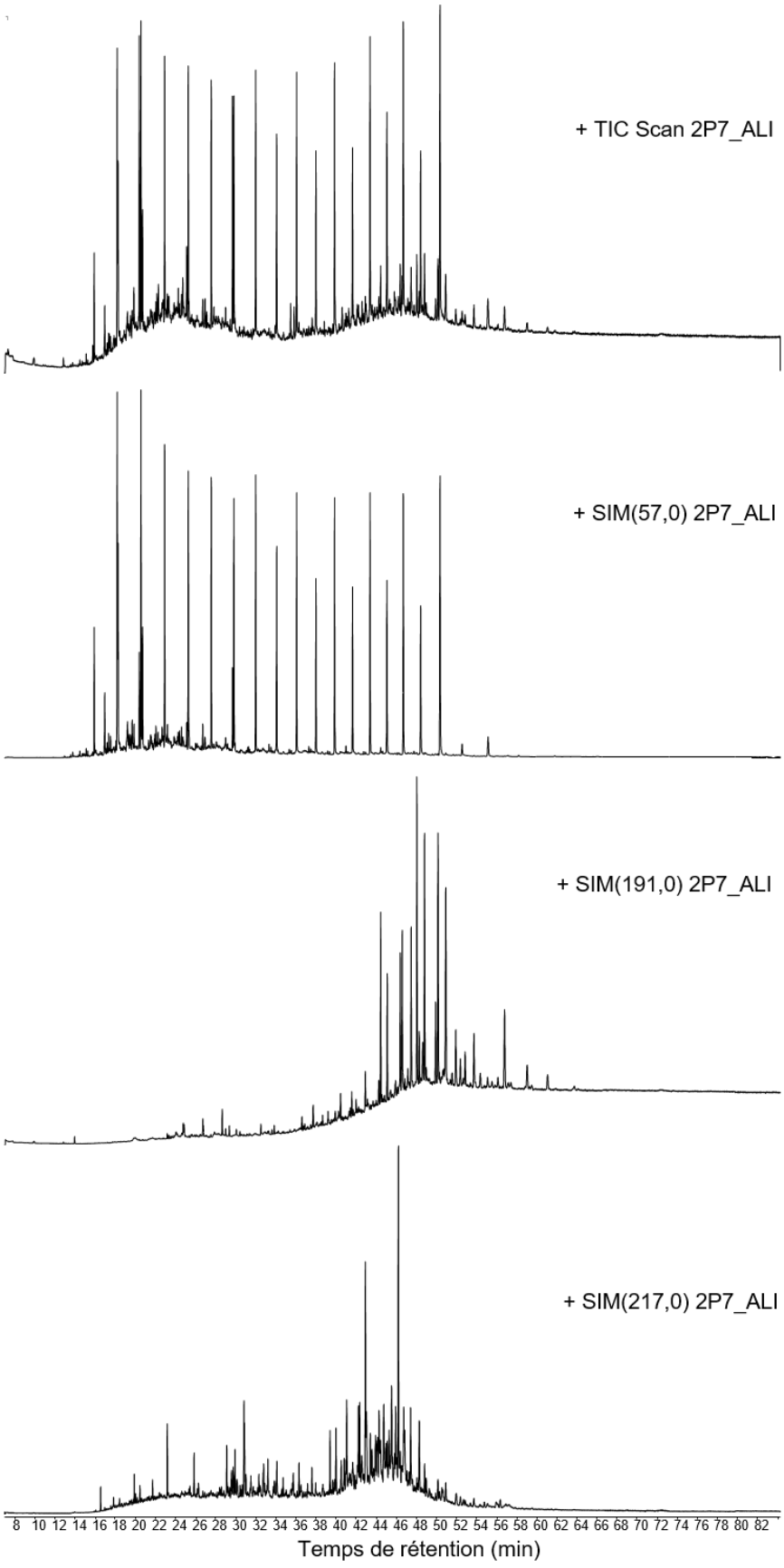
Annexe 4


+ TIC Scan 2T3_ALI
+ SIM(57,0) 2T3_ALI
+ SIM(191,0) 2T3_ALI
+ SIM(217,0) 2T3_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

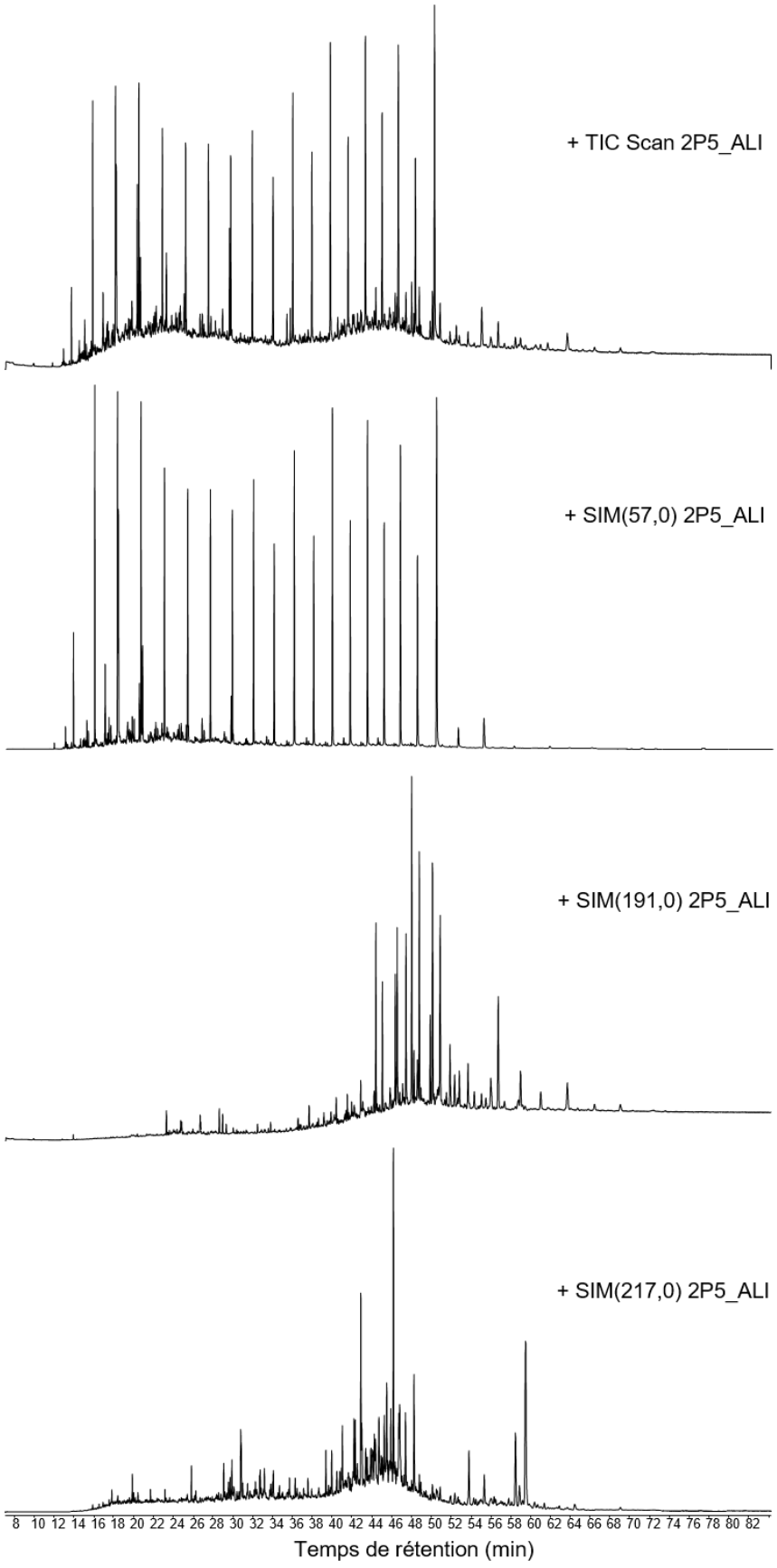
Annexe 4


+ TIC Scan 2T2_ALI
+ SIM(57,0) 2T2_ALI
+ SIM(191,0) 2T2_ALI
+ SIM(217,0) 2T2_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

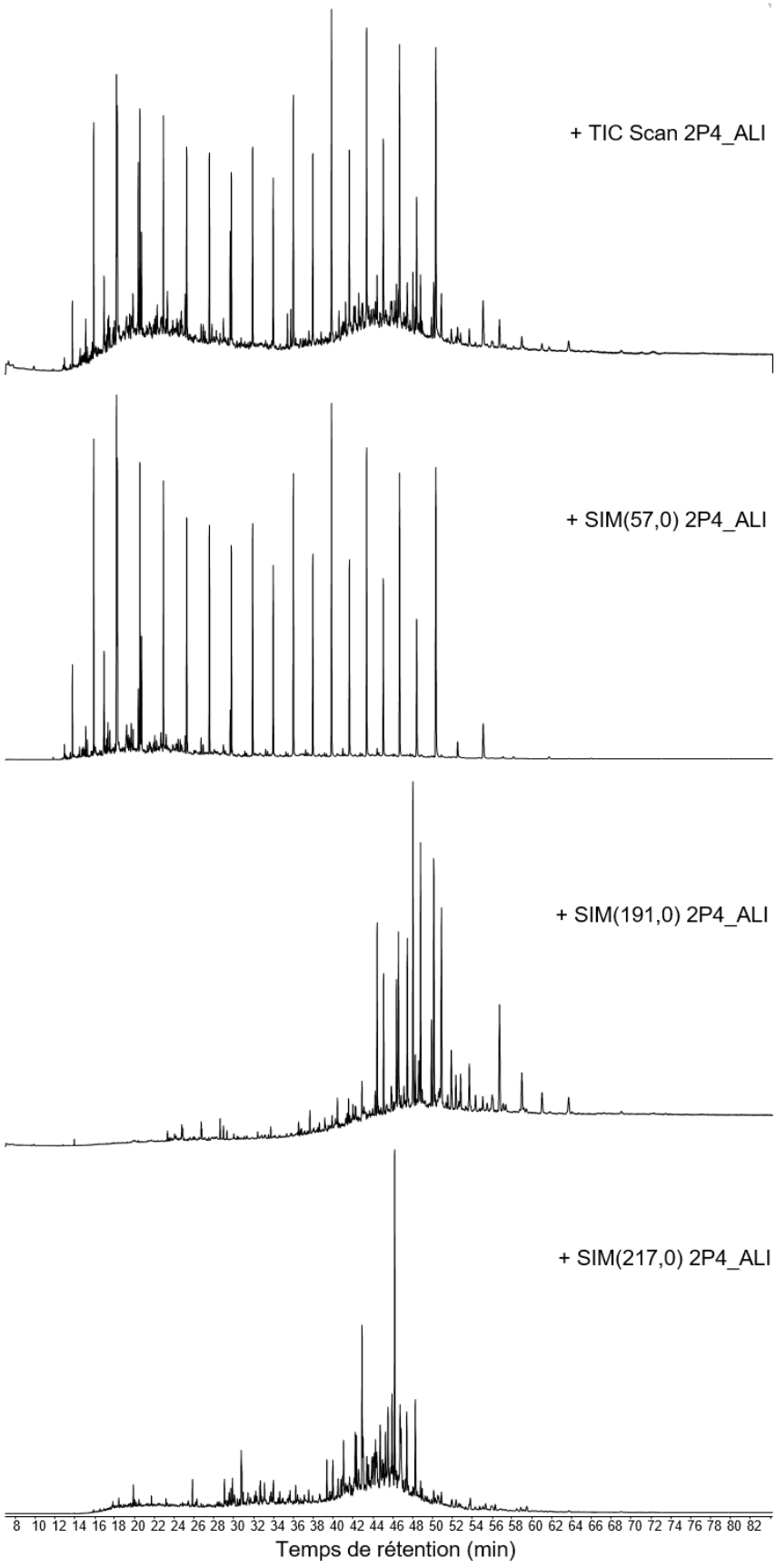
Annexe 4


+ TIC Scan 2P7_ALI
+ SIM(57,0) 2P7_ALI
+ SIM(191,0) 2P7_ALI
+ SIM(217,0) 2P7_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

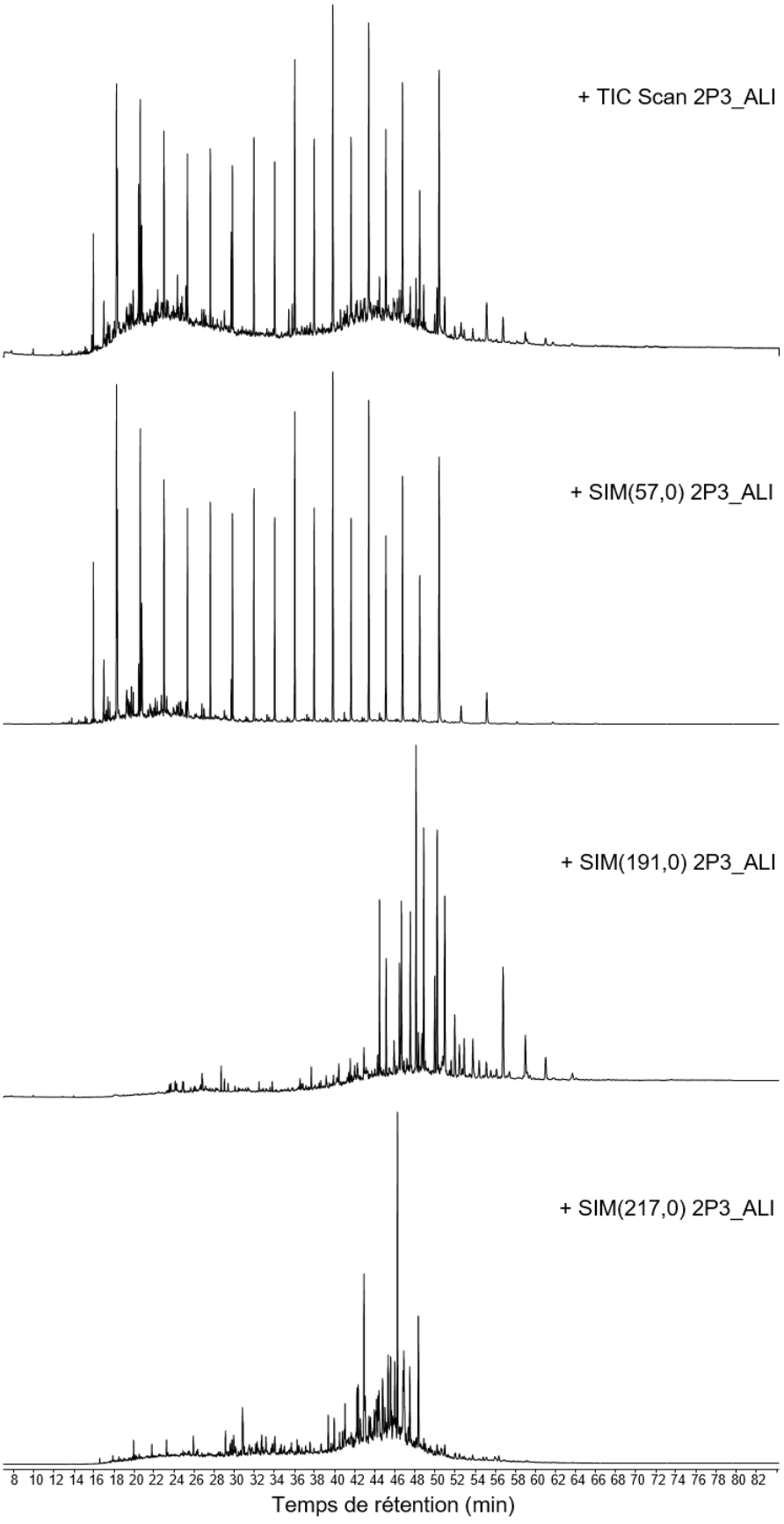
Annexe 4


+ TIC Scan 2P5_ALI
+ SIM(57,0) 2P5_ALI
+ SIM(191,0) 2P5_ALI
+ SIM(217,0) 2P5_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

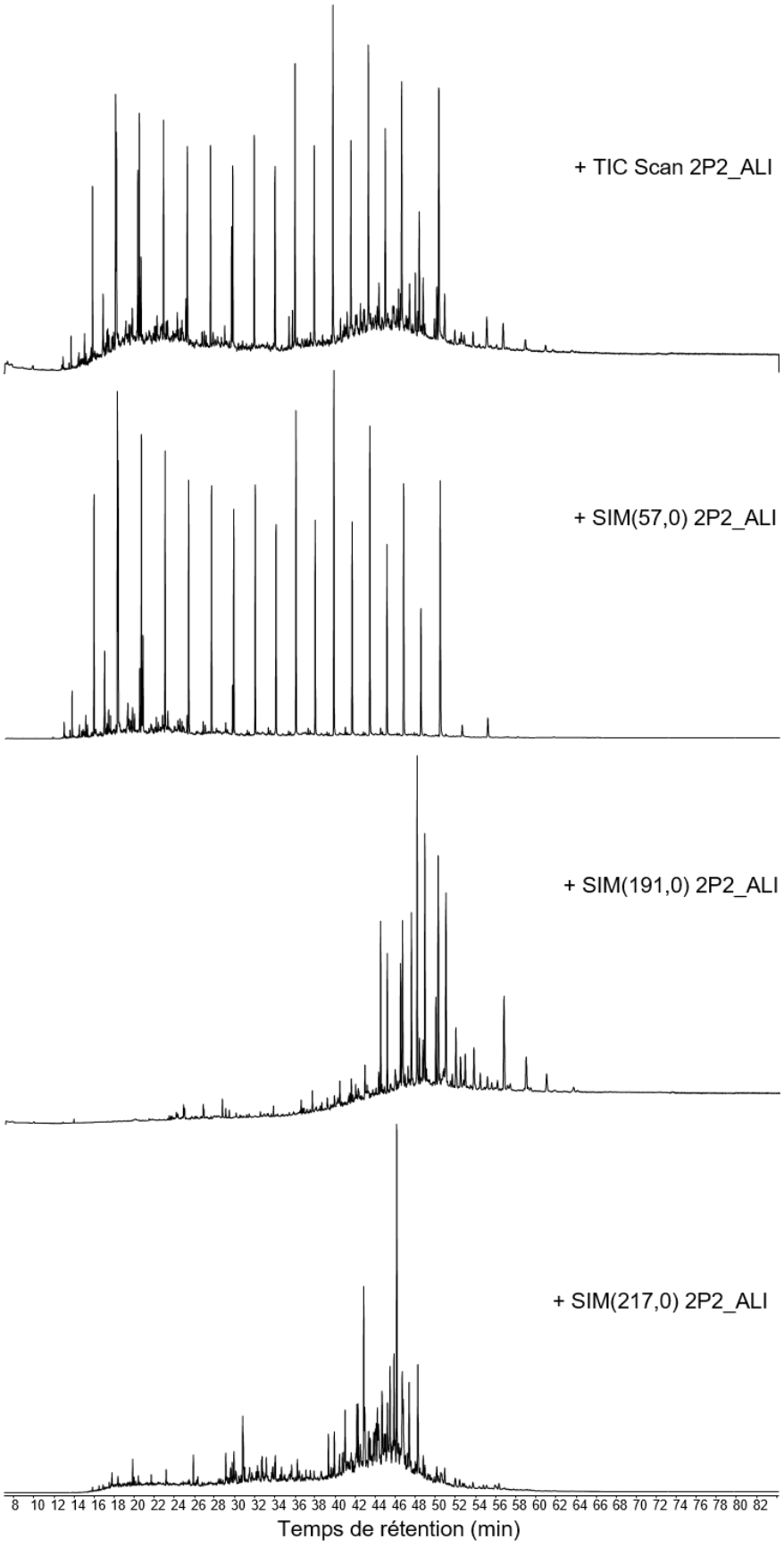
Annexe 4


+ TIC Scan 2P4_ALI
+ SIM(57,0) 2P4_ALI
+ SIM(191,0) 2P4_ALI
+ SIM(217,0) 2P4_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

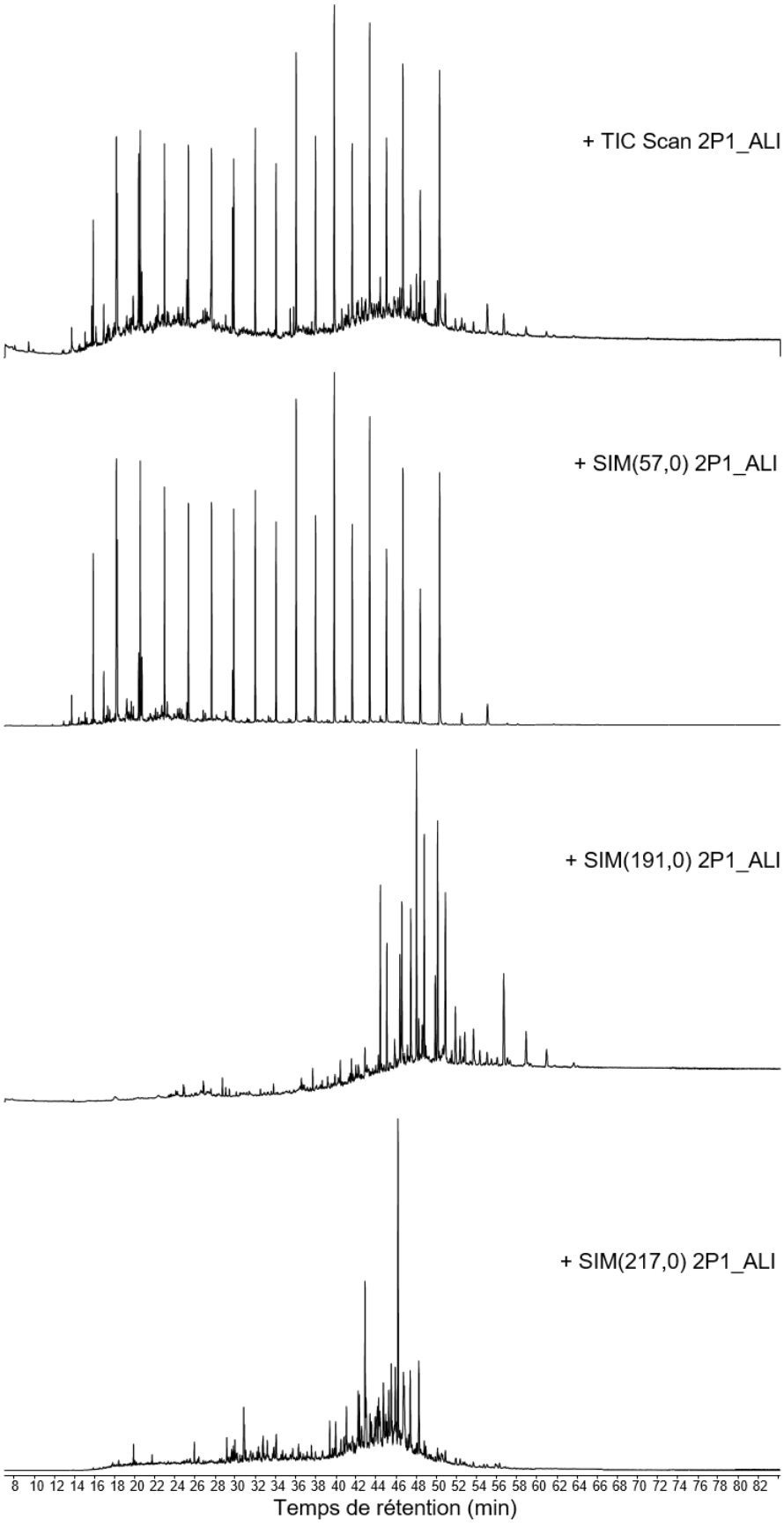
Annexe 4


+ TIC Scan 2P3_ALI
+ SIM(57,0) 2P3_ALI
+ SIM(191,0) 2P3_ALI
+ SIM(217,0) 2P3_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

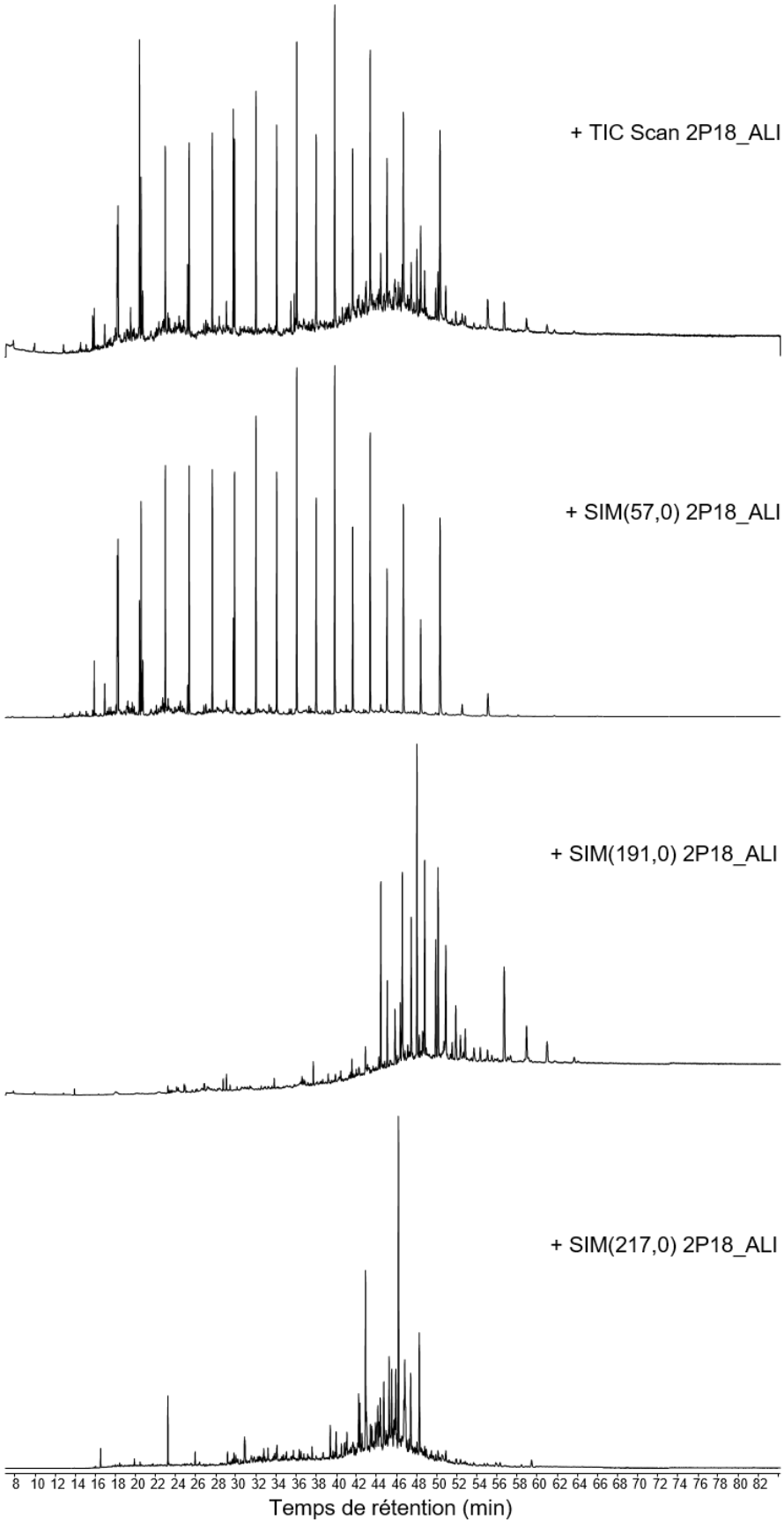
Annexe 4


+ TIC Scan 2P2_ALI
+ SIM(57,0) 2P2_ALI
+ SIM(191,0) 2P2_ALI
+ SIM(217,0) 2P2_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

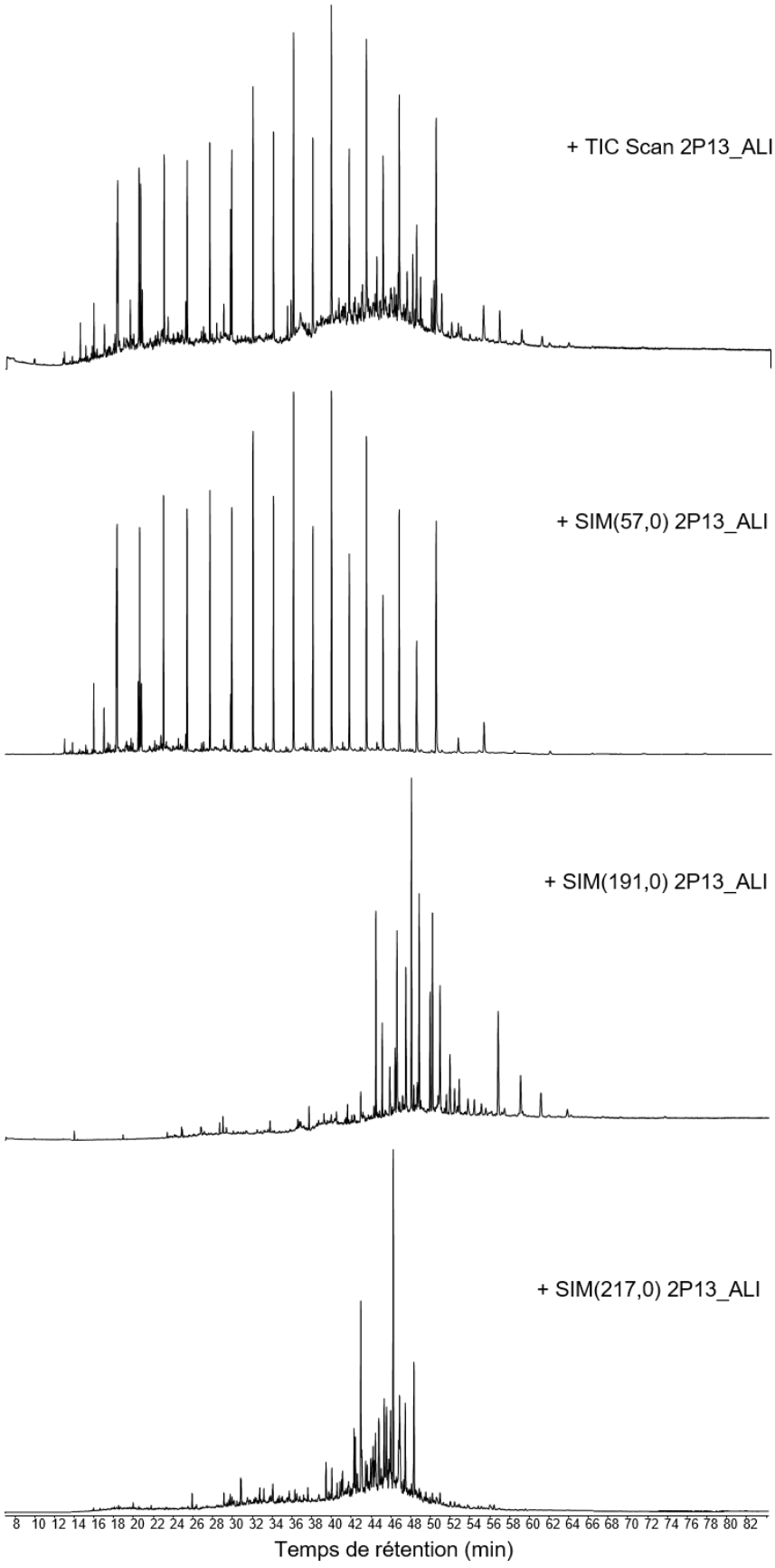
Annexe 4


+ TIC Scan 2P1_ALI
+ SIM(57,0) 2P1_ALI
+ SIM(191,0) 2P1_ALI
+ SIM(217,0) 2P1_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

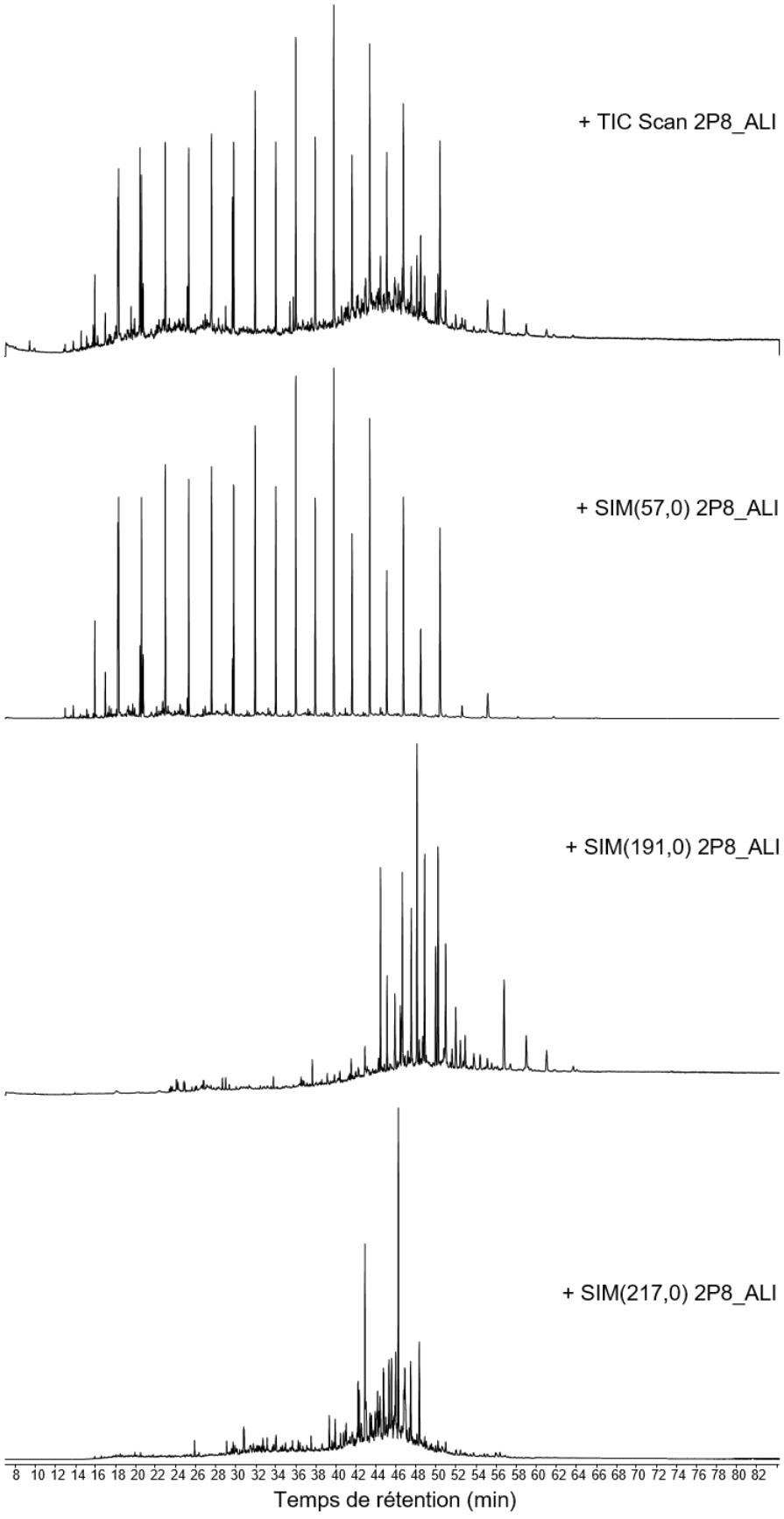
Annexe 4


+ TIC Scan 2P18_ALI
+ SIM(57,0) 2P18_ALI
+ SIM(191,0) 2P18_ALI
+ SIM(217,0) 2P18_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

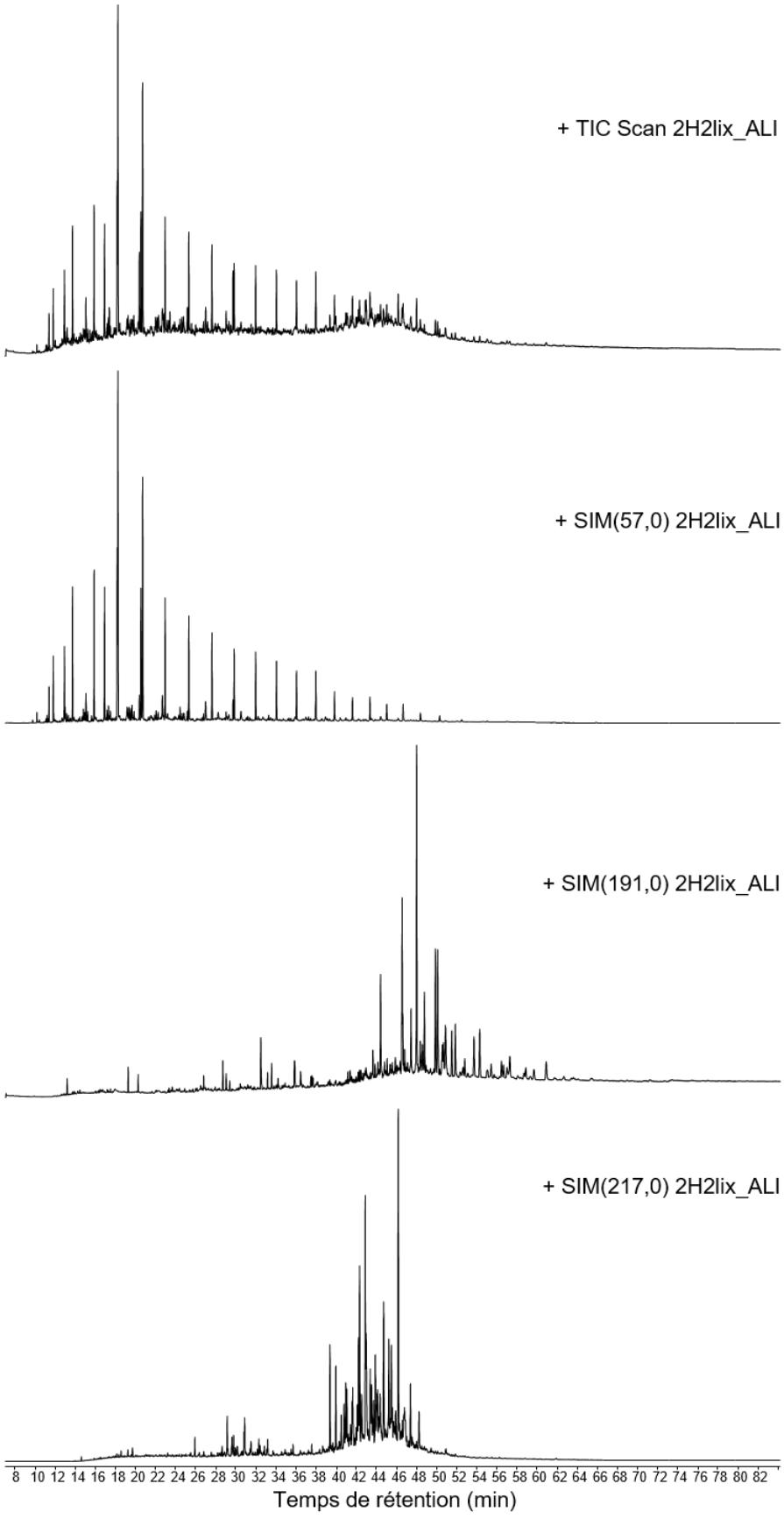
Annexe 4


+ TIC Scan 2P13_ALI
+ SIM(57,0) 2P13_ALI
+ SIM(191,0) 2P13_ALI
+ SIM(217,0) 2P13_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

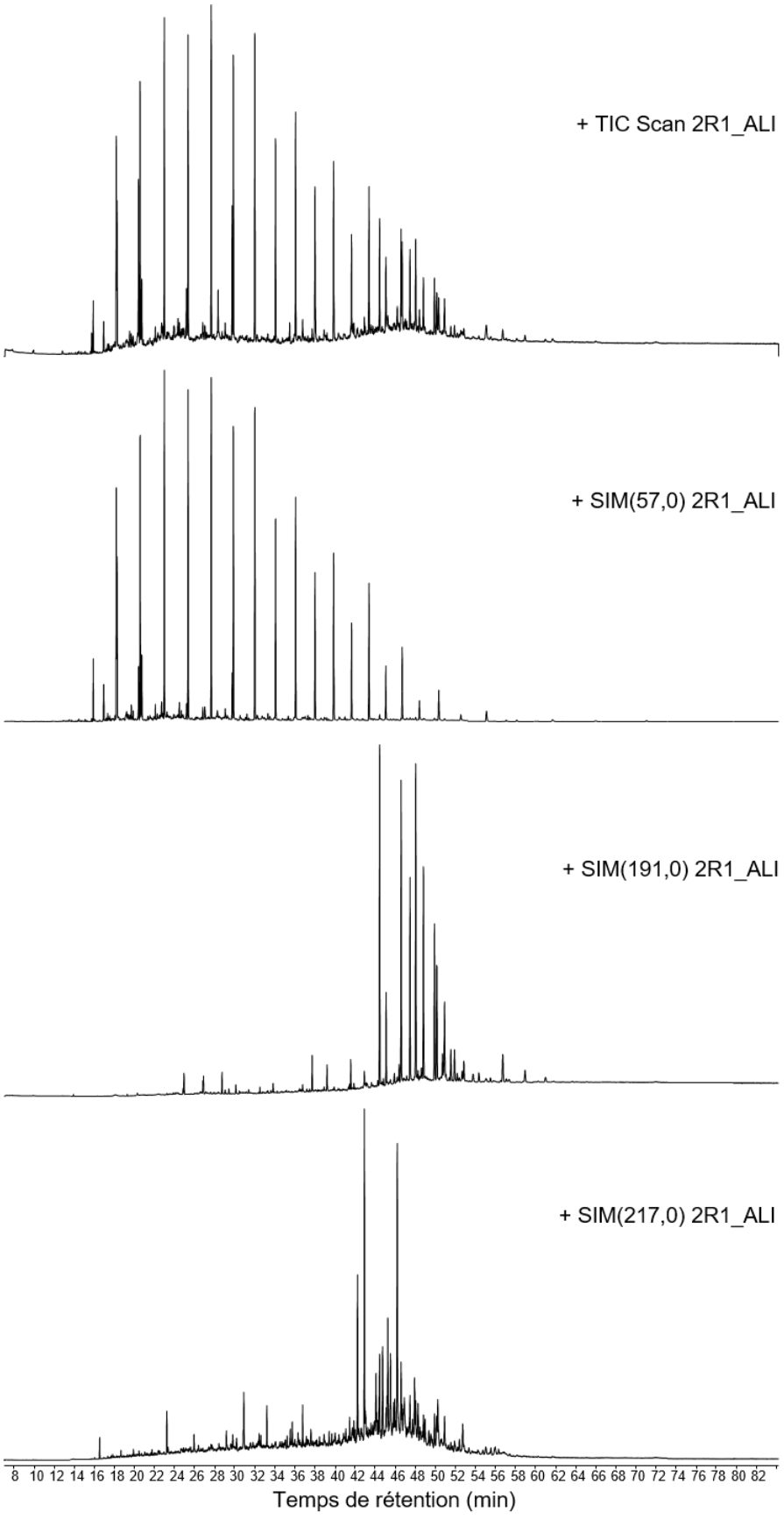
Annexe 4


+ TIC Scan 2P8_ALI
+ SIM(57,0) 2P8_ALI
+ SIM(191,0) 2P8_ALI
+ SIM(217,0) 2P8_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

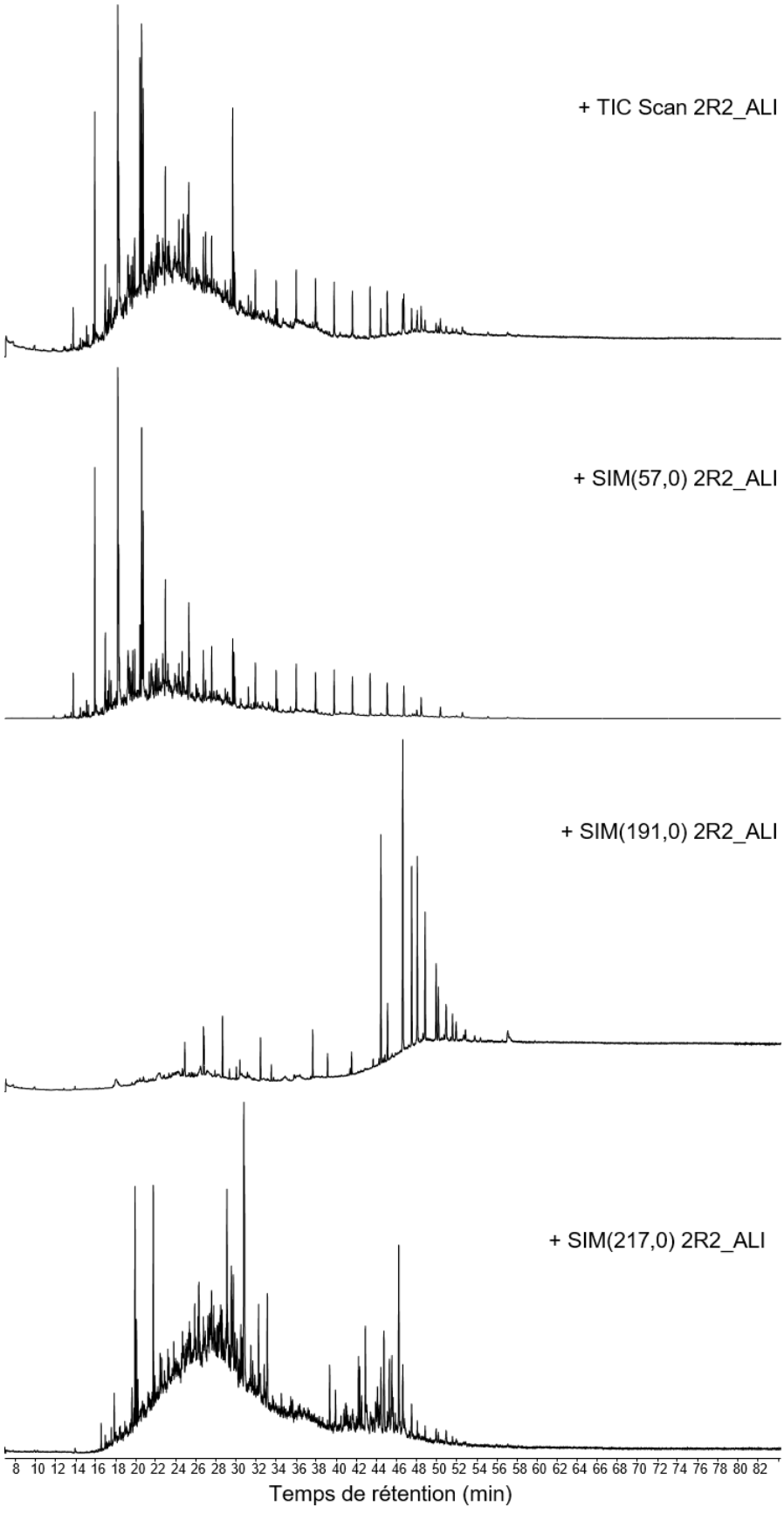
Annexe 4


+ TIC Scan 2H2lix_ALI
+ SIM(57,0) 2H2lix_ALI
+ SIM(191,0) 2H2lix_ALI
+ SIM(217,0) 2H2lix_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

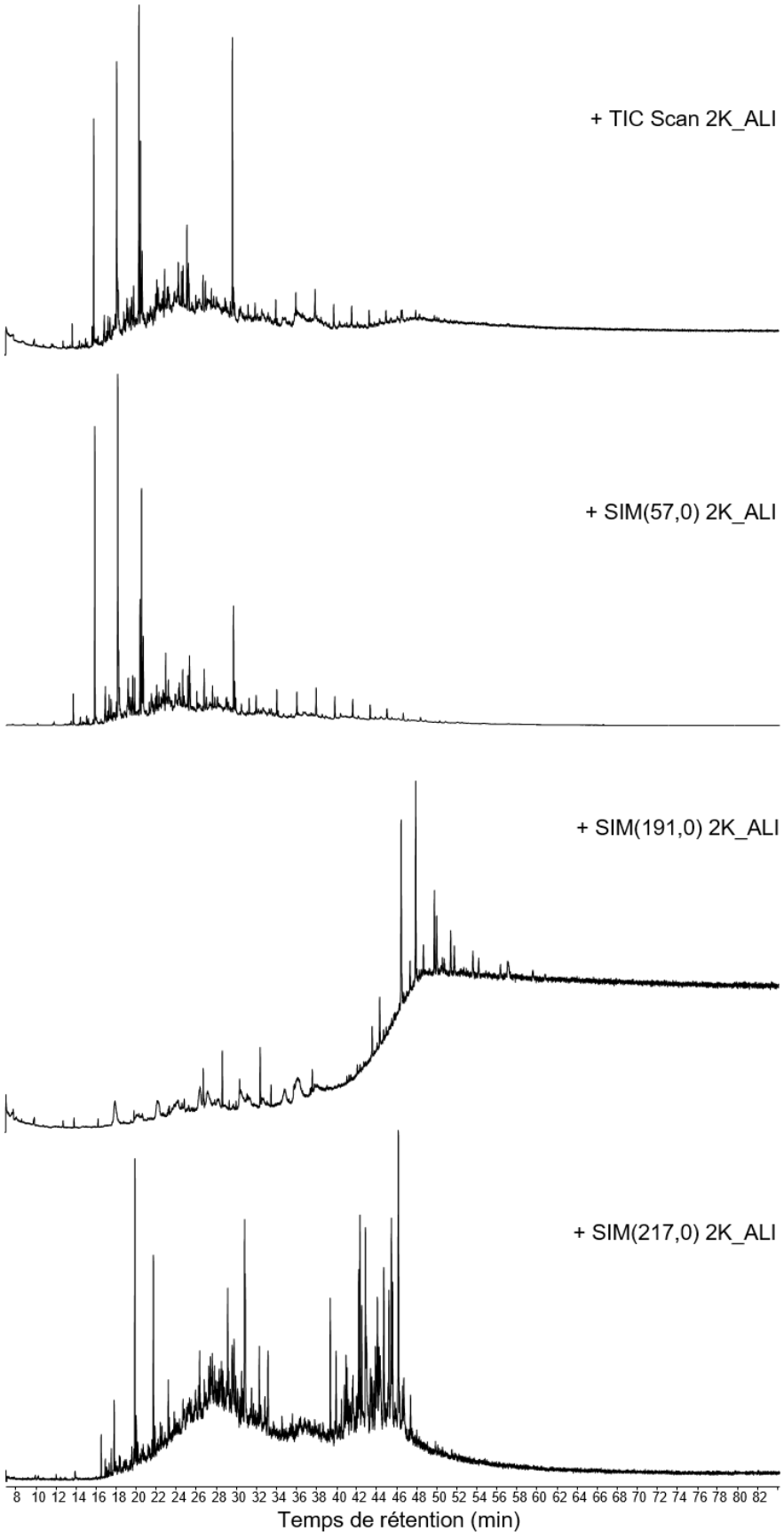
Annexe 4


+ TIC Scan 2R1_ALI
+ SIM(57,0) 2R1_ALI
+ SIM(191,0) 2R1_ALI
+ SIM(217,0) 2R1_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

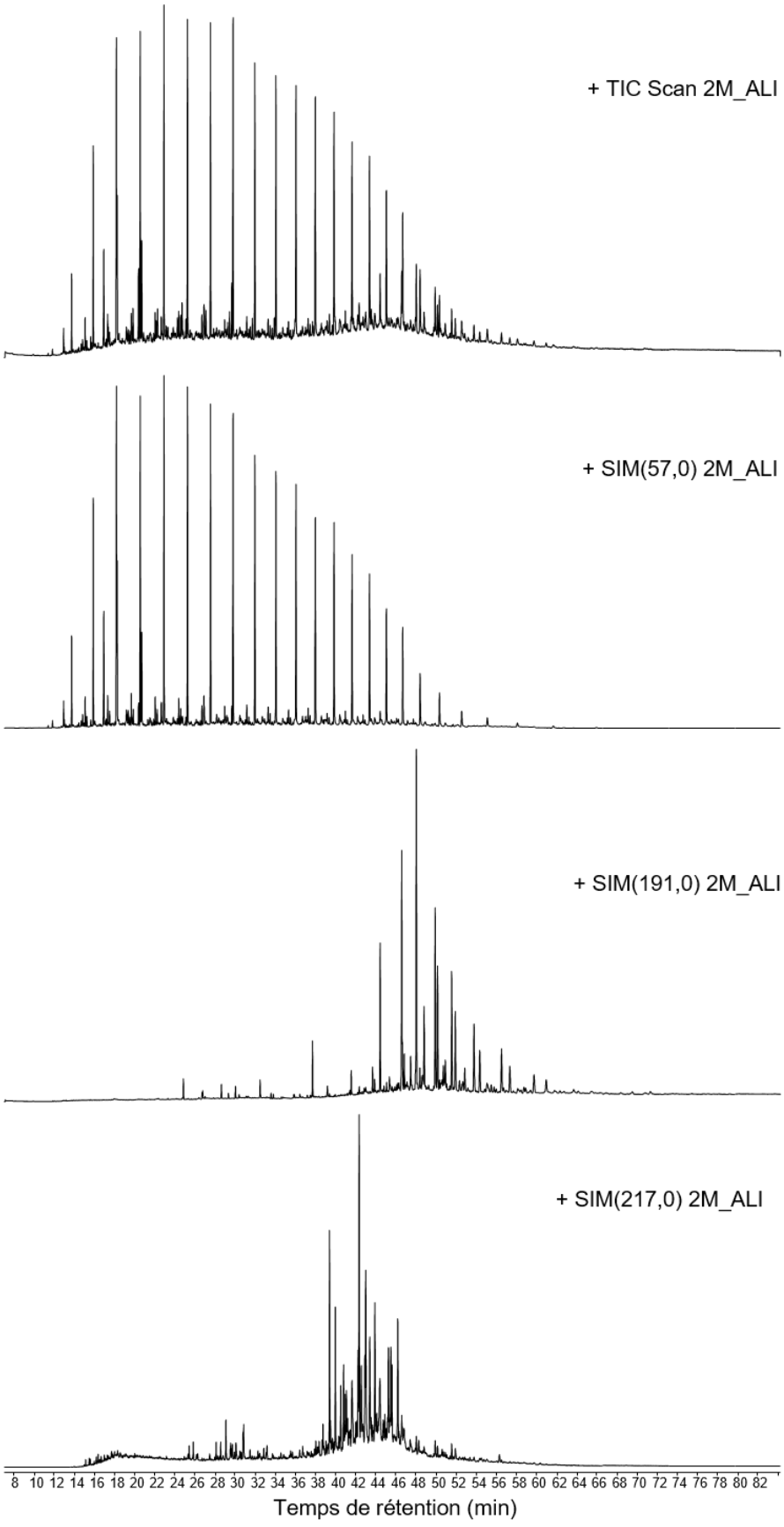
Annexe 4


+ TIC Scan 2R2_ALI
+ SIM(57,0) 2R2_ALI
+ SIM(191,0) 2R2_ALI
+ SIM(217,0) 2R2_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

Annexe 4


+ TIC Scan 2K_ALI
+ SIM(57,0) 2K_ALI
+ SIM(191,0) 2K_ALI
+ SIM(217,0) 2K_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

Annexe 4


+ TIC Scan 2M_ALI
+ SIM(57,0) 2M_ALI
+ SIM(191,0) 2M_ALI
+ SIM(217,0) 2M_ALI
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82
Temps de rétention (min)

Annexe 5

Annexe 5: Tableau des résultats Rock-Eval des puits de calibration GPK-1, GRT-1, SCB101, SCB-F102 et RO1.

Code puits	Locali--sation	Prof. (m)	Formation stratigraphique	Etage	PRV (%)	Rock-Eval						
						Qté (mg)	COT (%)	T_{max} (°C)	S1 (mg HC/ g roche)	S2 (mg HC/ g roche)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg HC/ g COT)
GPK-1	Soultz-sous-Forêts	100	Couches de Pechelbronn sup.	Rupélien	-	92.27	0.23	426	0	0.17	72	528
		125	Zone de Glaswinkel	id.	-	76.49	0.27	426	0.01	0.24	89	403
		170	Couches de Pechelbronn moy.	id.	-	86.02	0.53	427	0.01	0.55	104	247
		250	Couches de Pechelbronn inf.	Priabonien	-	N.f.						
		350	Couche Rouge	id.	-	N.f.						
		400	Zone Dolomitique	id.	-	90.15	0.67	432	0.01	0.97	144	109
		500	id.	id.	-	74.67	0.64	437	0.01	1.03	160	142
		575	Zone de transition	Bartonien	-	87.28	0.34	429	0.01	0.41	118	434
		585	Zone de transition/ Fm. de Gundershoffen	Aalénien	-	81.98	0.63	439	0.02	1.28	204	157
		590	Fm. de Gundershoffen	id.	-	95.06	0.42	436	0.01	0.09	22	27
		600	Fm. de Printzheim	Toarcien	-	91.57	0.81	438	0.01	0.66	81	17
		615	id.	id.	-	89.54	0.99	443	0.01	1.91	192	9
		620	Marnes de Schillerdorf/Schistes Cartons	id.	-	89.05	1.73	443	0.02	7.06	409	3
		625	id.	id.	0.75	84.85	6.45	438	0.3	41.18	638	2
		630	Calcaire de Kirrwiller/Marnes à Septaria	Pliensbachien	0.74	N.f.						
		640	Marnes à Ovoïdes	id.	0.81	84.16	1.32	441	0.02	4.56	345	5
		650	id.	id.	-	80.2	0.82	442	0.01	1.31	160	2
		655	id.	id.	-	79.93	0.75	444	0.01	1.33	178	11
		675	Calcaire de Gundershoffen/Fm. d'Obermodern	Sinémurien	-	94.15	0.94	446	0.01	1.85	197	1
		700	Calcaire de Rittershoffen/Fm. de Hochefelden	id.	-	87.03	0.61	442	0.01	0.31	51	68
		715	id.	id.	-	92.71	0.67	441	0.01	0.14	21	51
		725	id.	id.	-	79.49	0.85	442	0.01	0.29	34	34
		735	Calcaires et marnes à Gryphées	Hettangien	0.82	82.78	1.17	445	0.02	2.07	176	2
		745	id.	id.	-	N.f.						
		750	Argiles de Levallois	Rhétien	-	93.13	0.60	442	0.01	0.41	68	39
		785	Marnes Irisées sup.	Norien	-	91.33	0.21	449	0	0.40	187	120
		800	Argiles de Chanville	Carnien	-	78.73	0.12	441	0.01	0.14	113	273
		875	Marnes Irisées inf.	id.	-	94.63	0.07	434	0	0.08	115	272
		925	Dolomie Limite/Argiles de la Lettenkohle/Dolomie inf.	Ladinien	-	80.21	0.21	441	0	0.15	69	138
		965	Couches à Térébratules/Couches à Cératites	id.	-	89.46	0.23	440	0	0.13	55	95
		1000	Dolomie à Lingules	Anisien	-	79.88	0.25	437	0.01	0.16	63	159
		1050	Couches Intermédiaires	id.	-	71.81	0.24	445	0	0.27	114	258
		1150	Couches de Karlstal	Olénékien	-	70.27	0.19	430	0.01	0.21	109	289
		1200	Couches de Rehberg	id.	-	75.84	0.28	444	0.01	0.35	129	262
SCB F102	Schei--benhard	1652.4	Marnes et grès de Schalkendorf	Aalénien sup.	-	91.23	1.21	449	0.03	0.71	59	4
		1653.4	id.	id.	-	79.26	1.46	448	0.06	1.10	75	8
		1654.9	id.	id.	-	82.44	1.46	450	0.08	1.08	74	7

Annexe 5

Code puits	Locali--sation	Prof. (m)	Formation stratigraphique	Etage	PRV (%)	Rock-Eval						
						Qté (mg)	COT (%)	T_{max} (°C)	S1 (mg HC/ g roche)	S2 (mg HC/ g roche)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg HC/ g COT)
SCB F102	Scheibenhard	1655.9	Marnes et grès de Schalkendorf	Aalénien sup.	0.82	81.46	1.64	448	0.09	1.48	90	5
		1745.5	Marnes à Zeilleria numismalis	Pliensbachien inf.	-	N.f.						
		1746	id.	id.	-							
		1746.5	id.	id.	-							
		1747	id.	id.	-							
		1747.5	id.	id.	-							
		1767.5	Argiles d'Obermodern	Sinémurien	-							
		1768	id.	id.	1.71							
		1768.5	id.	id.	-							
		1769	Calcaires et marnes à Gryphées	Hettangien/ Sinémurien inf.	-							
		1770	id.	id.	0.57*							
		1770.5	id.	id.	-							
		1771	id.	id.	-							
		1982.5	Marnes Irisées inf.	Carnien	-							
		1984.5	id.	id.	-							
		2024	Marnes bariolées	Carnien/ Ladinien	-							
		2024.5	id.	id.	-							
		2025	id.	id.	-							
		2025.5	id.	id.	-							
		2026	id.	id.	-	78.62	0.25	440	0	0.07	29	28
		2026.5	id.	id.	-	68.29	0.30	335	0	0.08	28	39
SCB 101	Scheibenhard	1560	Marnes d'Ettendorf	Bajocien	-	88.79	88.79	446	0.02	0.26	30	18
		1561	id.	id.	-	83.87	83.87	454	0.02	0.31	35	15
		1561.5	Marnes et grès de Schalkendorf	Aalénien	-	71.97	71.97	457	0.01	0.35	48	30
		1566.5	id.	id.	-	86.31	86.31	452	0.01	0.43	63	38
		1605.5	Marnes de Gundershoffen	id.	-	83.21	83.21	452	0.02	0.88	81	36
		1610.5	id.	id.	0.93	71.97	71.97	454	0.03	1.06	87	20
RO1/ 4749	Roesch--woog	1214.1	Couches à Mélettes	Rupélien	-	86.81	0.34	436	0.01	0.18	54	251
		1437.3	Schistes à Poissons	id.	-	84.21	0.49	434	0.01	0.29	60	134
		1437.8	id.	id.	-	88.64	0.37	432	0.01	0.29	81	184

Annexe 5

Code puits	Locali--sation	Prof. (m)	Formation stratigraphique	Etage	PRV (%)	Rock-Eval						
						Qté (mg)	COT (%)	T_{max} (°C)	S1 (mg HC/ g roche)	S2 (mg HC/ g roche)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg HC/ g COT)
RO1/ 4749	Roeschwoog	1467.6	Couches de Pechelbronn sup.	Rupélien	0.66	86.59	1.66	443	0.06	3.03	183	80
		1782.7	Zone Dolomitique	Priabonien	-	86.1	0.41	440	0.01	0.52	124	187
		1863.7	id.	id.	-	77.96	0.41	447	0.01	0.45	109	186
		1927.1	Fm. d'Ettendorf	Bajocien	-	67.58	0.72	451	0.01	0.40	55	70
		1931.35	id.	id.	-	85.75	0.66	450	0.02	0.42	64	89
		1958.5	id.	id.	1.35	73.37	0.94	457	0.01	0.31	33	59
		2008.5	id.	id.	-	N.f.						
		2014.5	Fm. de Schalkendorf	Aalénien	-							
		2015.5	id.	id.	-							
		2107.2	Marnes de Printzheim	Toarcien	1.63	70.65	1.00	469	0.03	0.46	46	45
		2198.5	Calcaire de Kirrwiller	Pliensbachien	-	N.f.						
		2199.7	id.	id.	-							
		2201.4	id.	id.	-							
		2226.5	Fm. d'Obermodern	Hettangien/ Sinémurien	-							
		2277.7	Calcaires et marnes à Gryphées	id.	1.69							
		2280.2	id.	id.	-							
		2360.5	Grès à roseaux	Carnien	-							
		2475.8	Dolomie Limite	Ladinien	-							
		2483.6	Marnes bariolées	id.	-							
		2488.5	id.	id.	-							
		2492.7	Calcaire à Térébratules	Anisien	-							
GRT-1	Rittershoffen	82.5	Couches à Mélettes	Rupélien	-	N.f.						
		135	id.	id.	-	90.97	0.33	436	0.01	0.19	57	150
		182.5	id.	id.	-	N.f.						
		227.5	id.	id.	-	73.03	0.23	436	0	0.13	55	158
		332.5	id.	id.	-	N.f.						
		425	Schistes à Poissons	id.	-	71.58	2.12	428	0.01	5.76	272	33
		430	id.	id.	-	74.38	2.05	430	0.01	1.57	77	78
		435	id.	id.	0.76	69.01	2.51	428	0.01	3.58	143	59
		460	Marnes à Foraminifères	id.	-	80.67	0.12	418	0.01	0.09	79	182
		515	Couches de Pechelbronn sup.	id.	-	73.22	0.61	424	0	0.42	69	85

Annexe 5

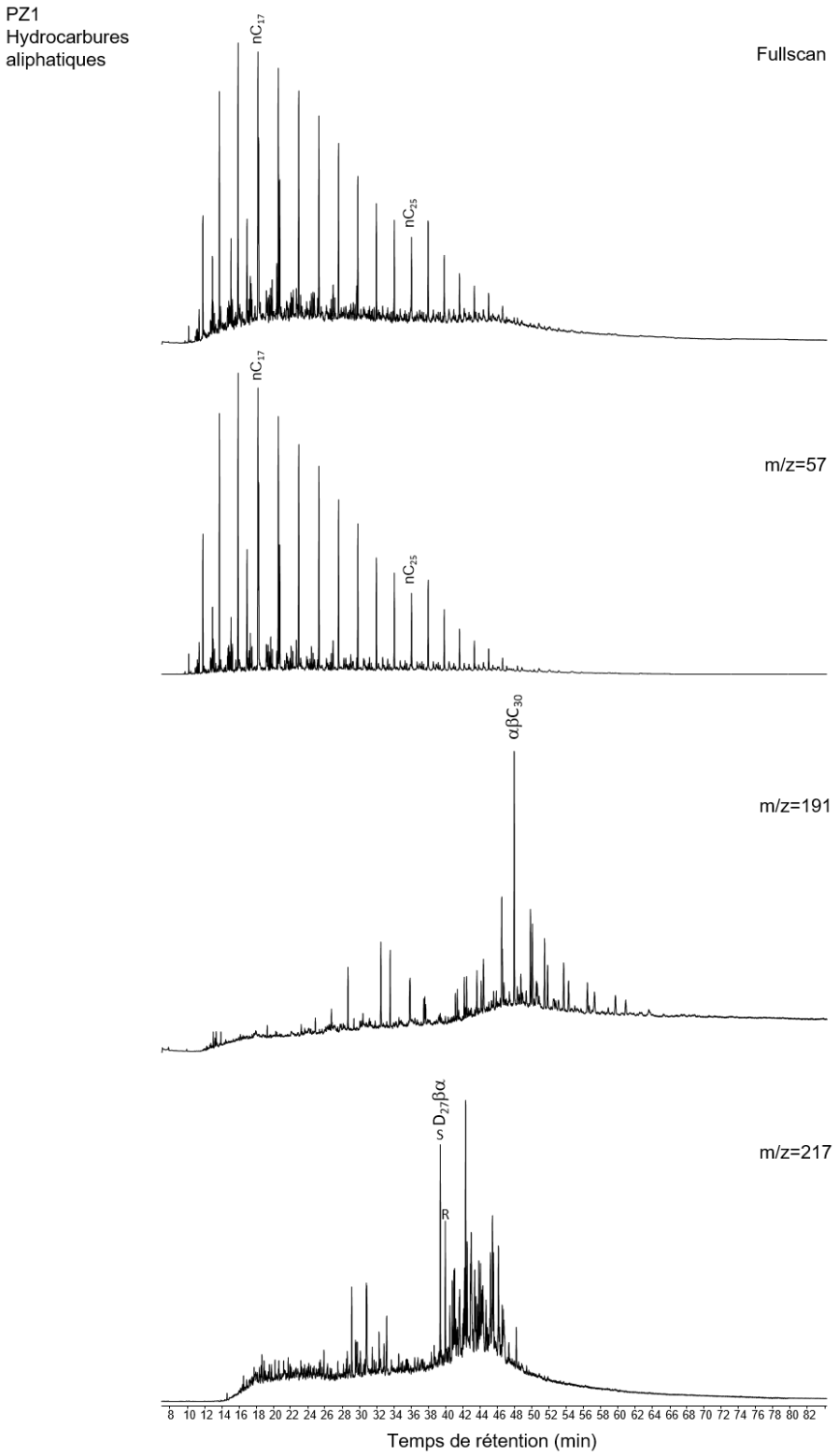
Code puits	Locali--sation	Prof. (m)	Formation stratigraphique	Etage	PRV (%)	Rock-Eval						
						Qté (mg)	COT (%)	T_{max} (°C)	S1 (mg HC/ g roche)	S2 (mg HC/ g roche)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg HC/ g COT)
GRT-1	Rittershoffen	565	Couches de Pechelbronn sup.	Rupélien	-	89.96	0.79	429	0.01	0.65	82	101
		617.5	id.	id.	-	N.f.						
		715	Couches de Pechelbronn moy.	id.	-	97.31	0.66	436	0.01	0.44	66	37
		745	Couches de Pechelbronn inf.	id.	-	85.61	0.34	434	0	0.12	34	115
		790	id.	id.	-	96.39	0.41	440	0	0.19	47	60
		870	Couche Rouge	Priabonien	-	84.89	0.16	439	0	0.08	53	119
		895	id.	id.	-	N.f.						
		955	Marnes Vertes à Limnées	Bartonien	-	73.42	0.24	443	0.01	0.06	27	135
		1057.5	Zone Dolomitique	id.	-	86.06	0.66	454	0.01	0.41	62	38
		1107.5	id.	id.	-	82.02	0.39	446	0.01	0.10	27	97
		1147.5	id.	id.	-	81.47	0.57	442	0.01	0.17	30	68
		1155	id.	id.	-	87.21	0.55	441	0	0.24	44	75
		1167.5	Marnes et calcaires d'Ettendorf	Bajocien	-	84.5	0.37	446	0.01	0.23	62	73
		1180	id.	id.	-	77.77	0.45	444	0.01	0.28	63	40
		1222	Formation de Schalkendorf	Aalénien	-	73.85	0.63	452	0	0.07	12	70
		1241.5	Formation de Gundershoffen	id.	-	87.39	0.84	459	0	0.07	9	44
		1282	Formation de Printzheim	Toarcien	-	80.39	0.99	463	0	0.21	21	24
		1297	id.	id.	-	88.11	1.00	464	0	0.15	15	28
		1315	Couches à Dactylioceras	id.	1.53	81.48	2.71	466	0	0.15	5	24
		1321	Schistes cartons	id.	1.65	64.19	3.71	474	0.01	0.27	7	20
		1327	Marnes à septaria	Pliensbachien	1.90	77.46	2.23	471	0	0.16	7	22
		1354	Marnes à ovoïdes	id.	-	N.f.						
		1372	id.	id.	-							
		1393	Calcaire de Zinswiller	Sinémurien/Hettangien	-							
		1420	Formation d'Obermodern	id.	-							
		1430.5	Fm. d'Ober./Calcaire et Marnes à Gryphées	id.	2.35							
		1456	Argiles de Levallois	Rhétien	-							
		1498	Argiles de Chanville	Norien	-							
		1534	Marnes irisées inf.	Carnien	-							
		1606	id.	id.	-							
		1642	Argiles de la Lettenkohle	Ladinien	-							
		1666	Couches à cératites	Anisien	-							

Annexe 5

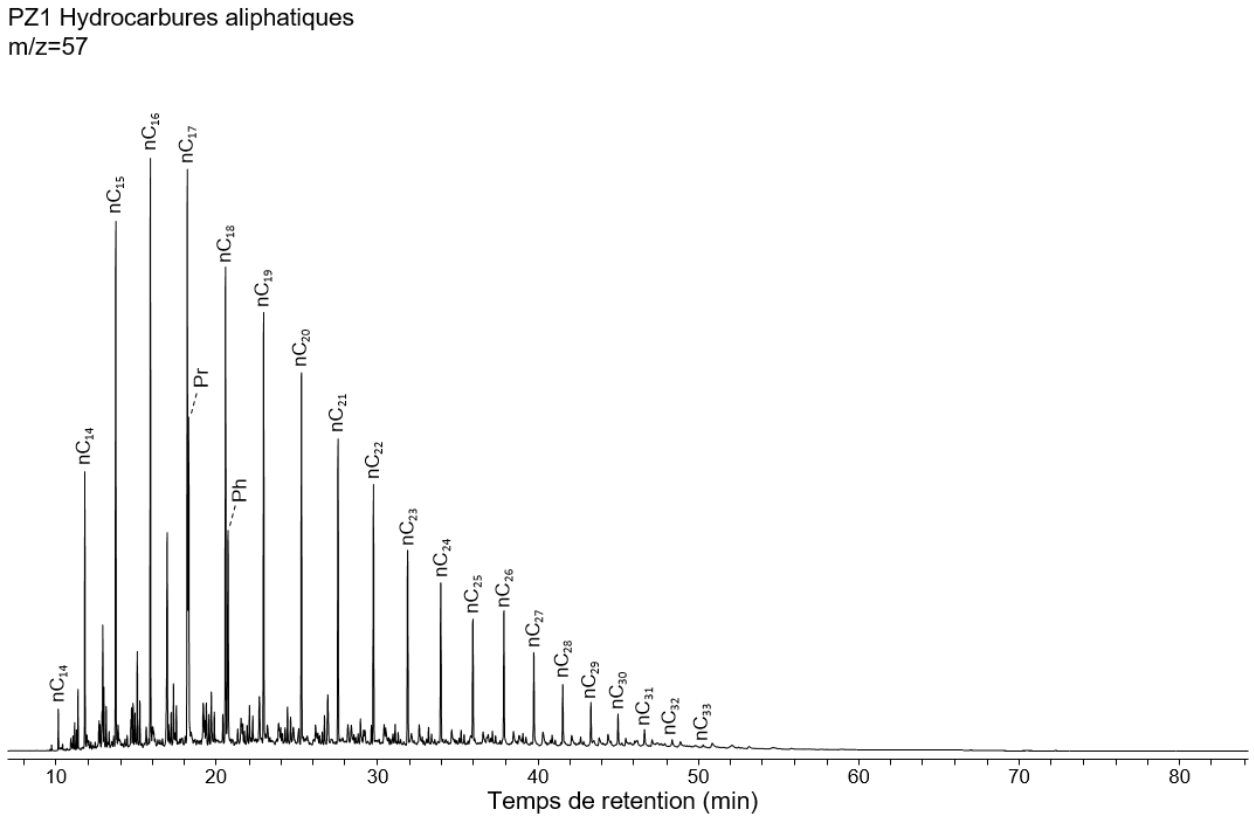
Code puits	Locali--sation	Prof. (m)	Formation stratigraphique	Etage	PRV (%)	Rock-Eval						
						Qté (mg)	COT (%)	T_{max} (°C)	S1 (mg HC/ g roche)	S2 (mg HC/ g roche)	IH (mg HC/ g COT)	IO (mg HC/ g COT)
GRT-1	Rittershoffen	1756	Marnes bariolées	Anisien	-	N.f.						
		1769.5	Orb.-Schaumkalk-Wellenkalk	id.	-							
		1780.3	Wellenmergel-C.Térébratules	id.	-							
		1789	Wellenmergel-Couche à Térébratules/Couches à Myacites	id.	-							
		1861	Couches Intermédiaires	id.	-							
		1909	Couches de Karlstal	Olénékien	-							

Annexe 6

Annexe 6: Chromatogrammes en phase gazeuse complets, m/z=57, m/z=191 et m/z=217 des fractions aliphatiques des huiles de la collection et identification des pics utilisés dans l'étude (exemple de l'huile PZ1).

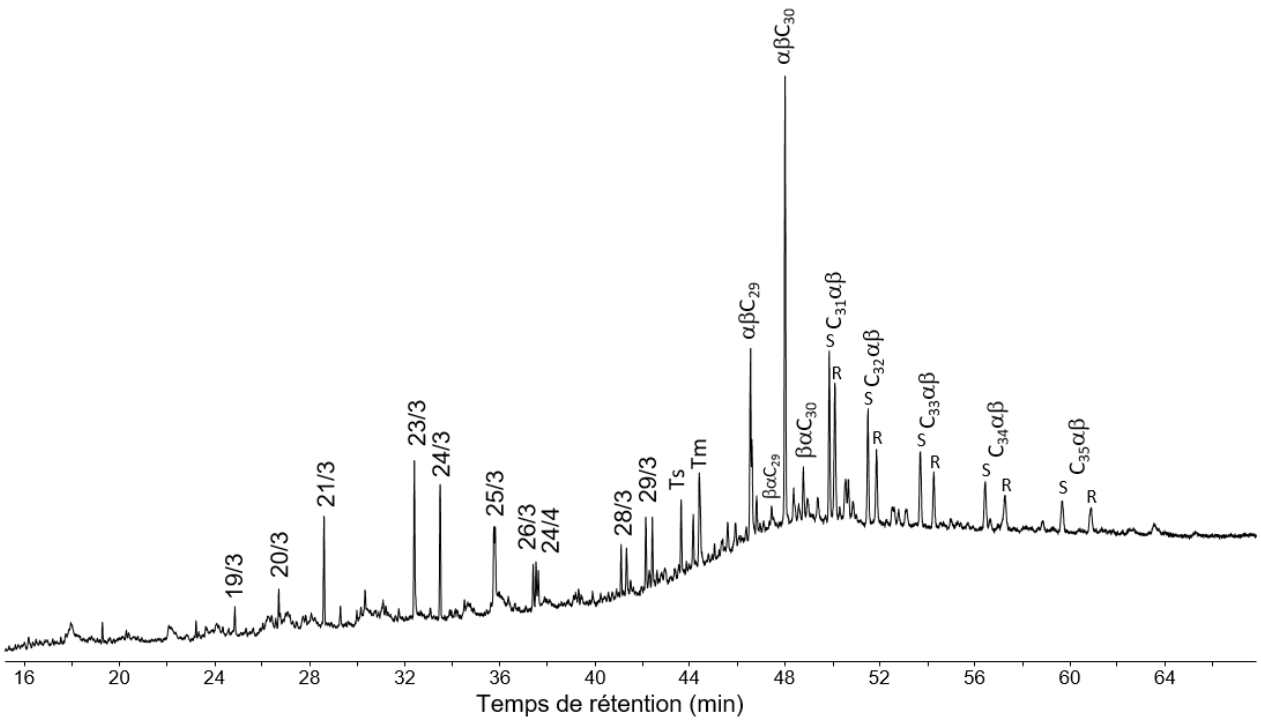


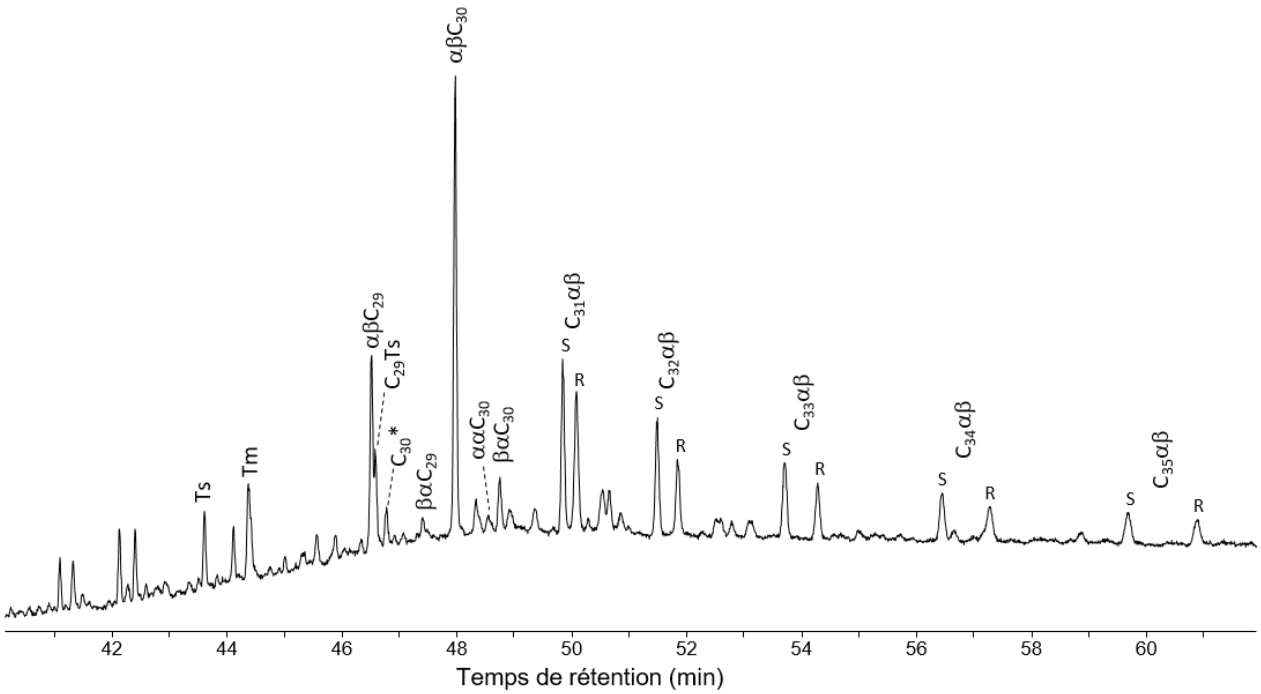
Annexe 6


PZ1 Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
nC14
nC15
nC16
nC17
Pr
nC18
Ph
nC19
nC20
nC21
nC22
nC23
nC24
nC25
nC26
nC27
nC28
nC29
nC30
nC31
nC32
nC33
10
20
30
40
50
60
70
80
Temps de retention (min)

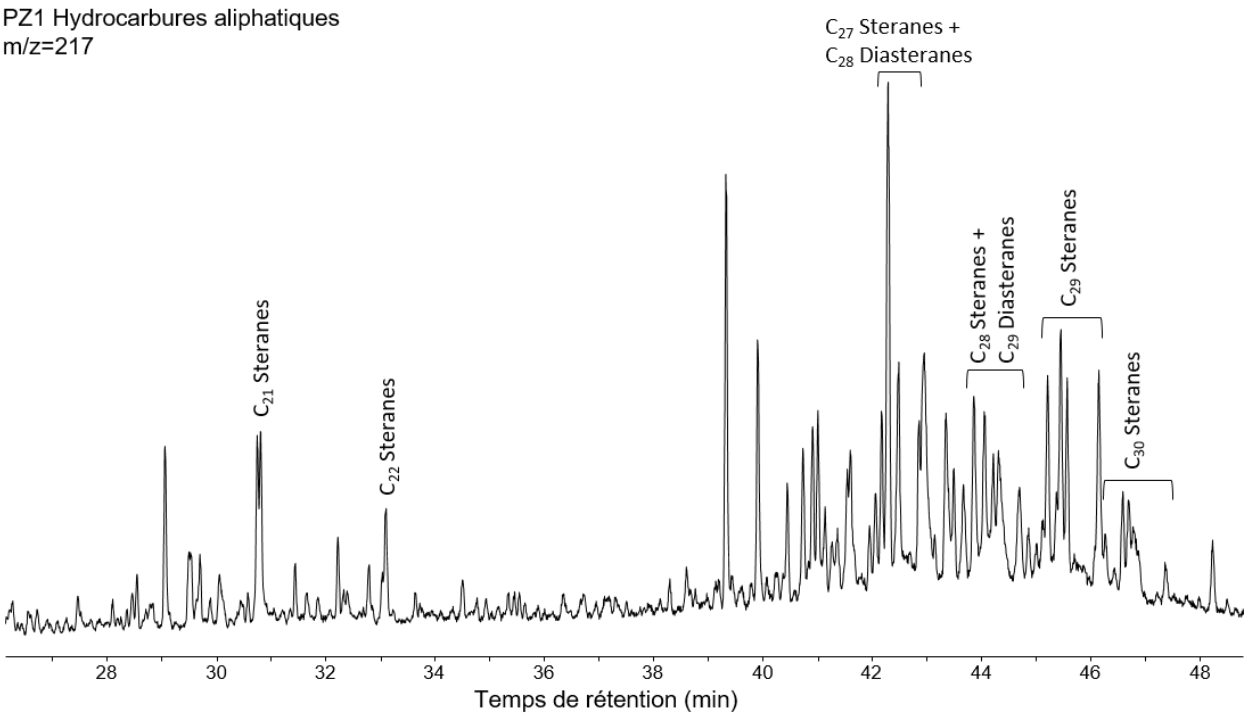
Annexe 6

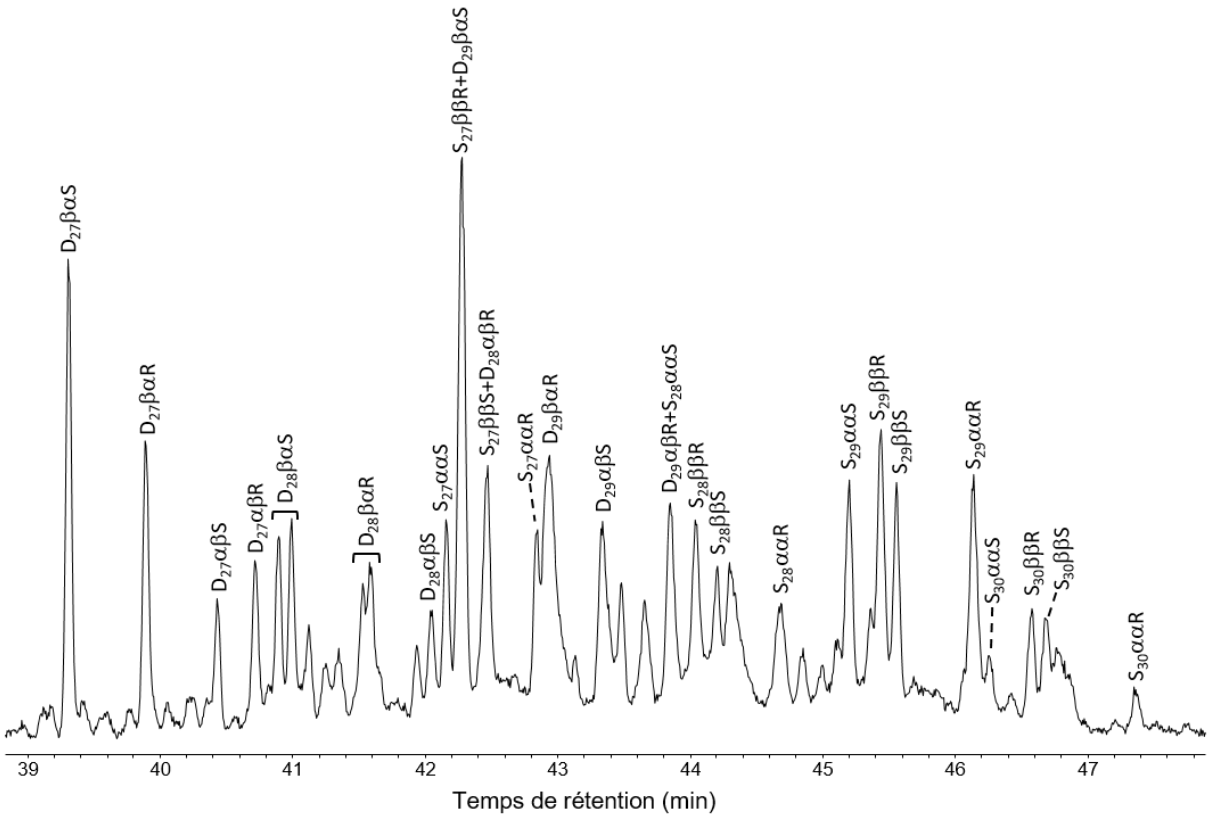
PZ1 Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191



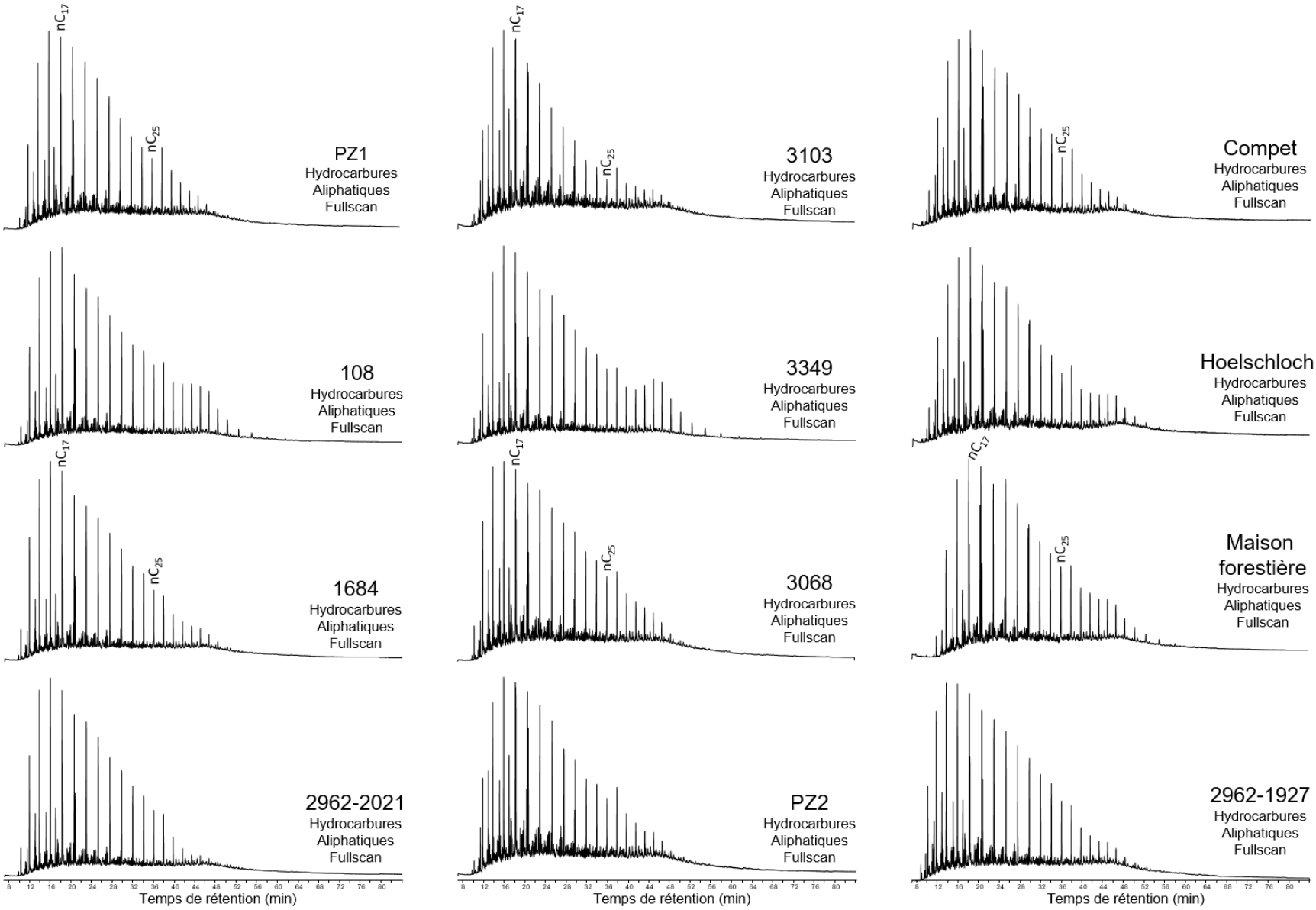


Annexe 6

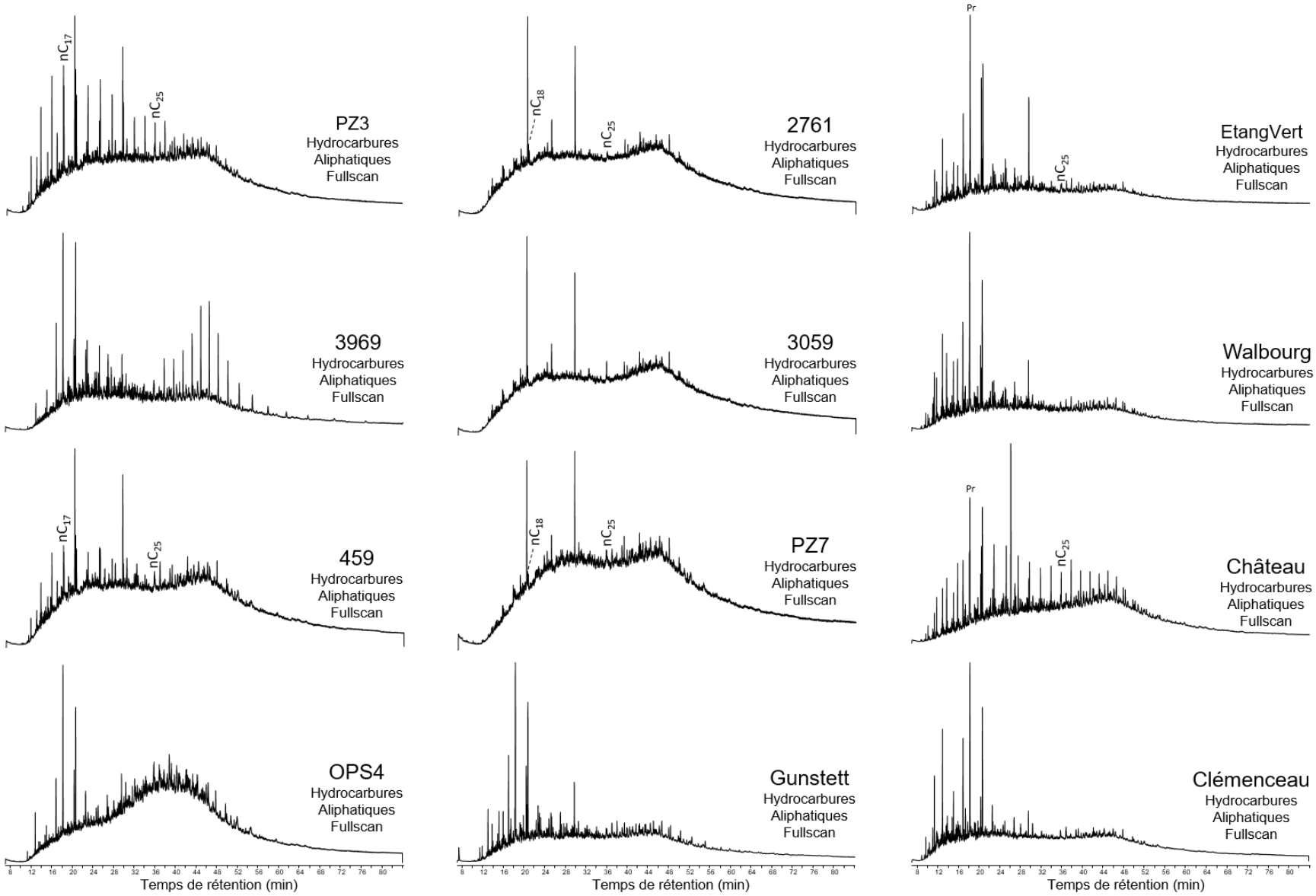

PZ1 Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C27 Steranes +
C28 Diasteranes
C21 Steranes
C22 Steranes
C28 Steranes +
C29 Diasteranes
C29 Steranes
C30 Steranes
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
Temps de rétention (min)


D27βαS
D27βαR
D27αβS
D27αβR
D28βαS
D28βαR
D28αβS
S27ααS
S27ββR+D29βαS
S27ββS+D28αβR
S27ααR
D29βαR
D29αβS
D29αβR+S28ααS
S28ββR
S28ββS
S28ααR
S29ααS
S29ββR
S29ββS
S29ααR
S30ααS
S30ββR
S30ββS
S30ααR
39
40
41
42
43
44
45
46
47
Temps de rétention (min)

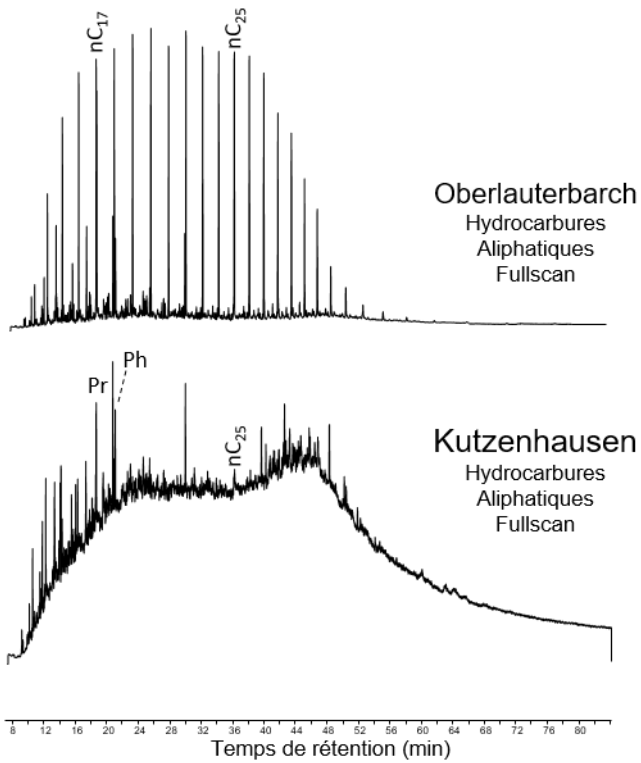
Annexe 6


nC17
nC25
PZ1
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
3103
Compet
108
3349
Hoelschloch
1684
3068
Maison
forestière
2962-2021
PZ2
2962-1927
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

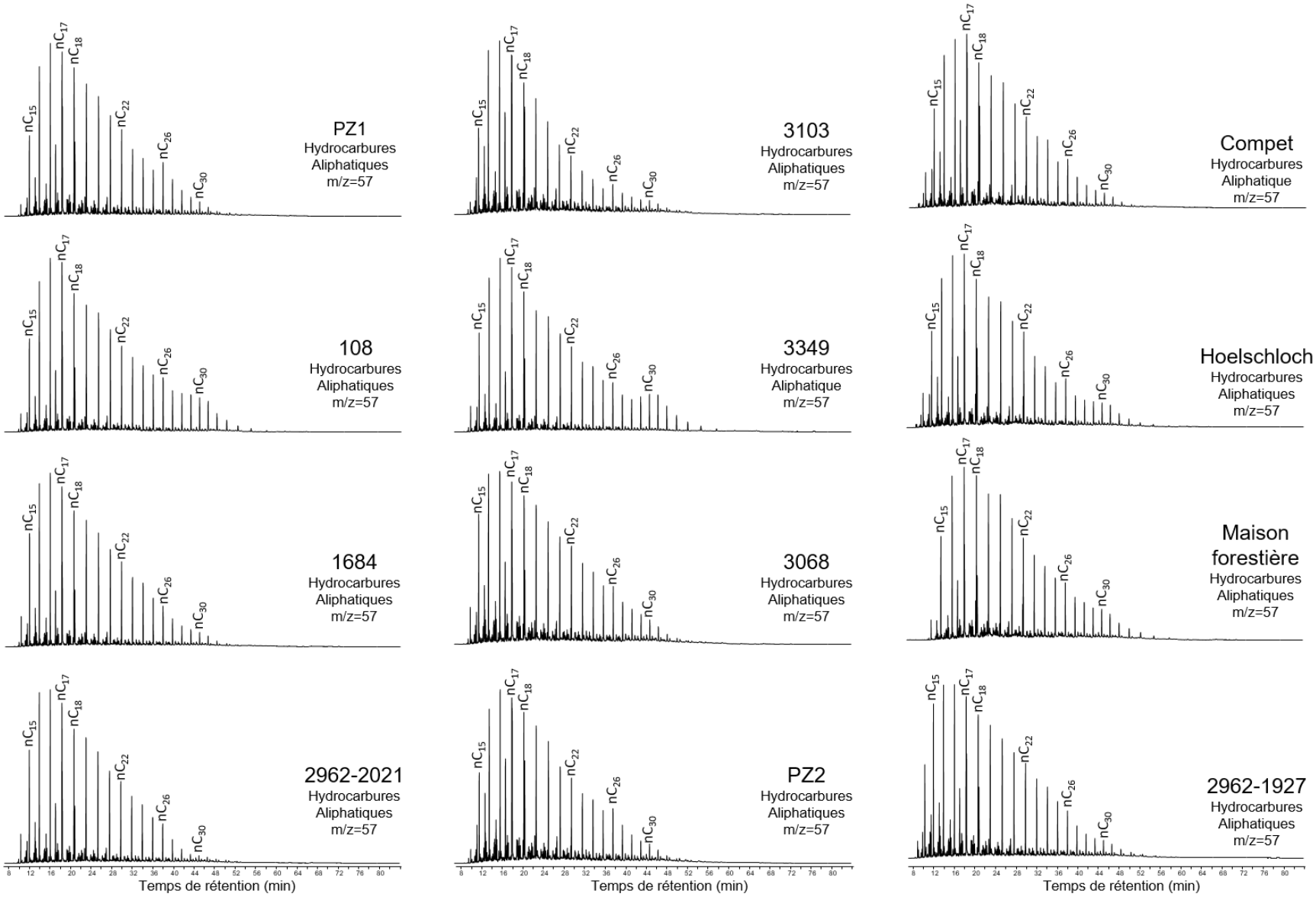
Annexe 6


nC17
nC25
PZ3
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
nC18
nC25
2761
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
Pr
nC25
EtangVert
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
3969
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
3059
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
Walbourg
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
nC17
nC25
459
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
nC18
nC25
PZ7
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
Pr
nC25
Château
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
OPS4
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
Gunstett
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
Clémenceau
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

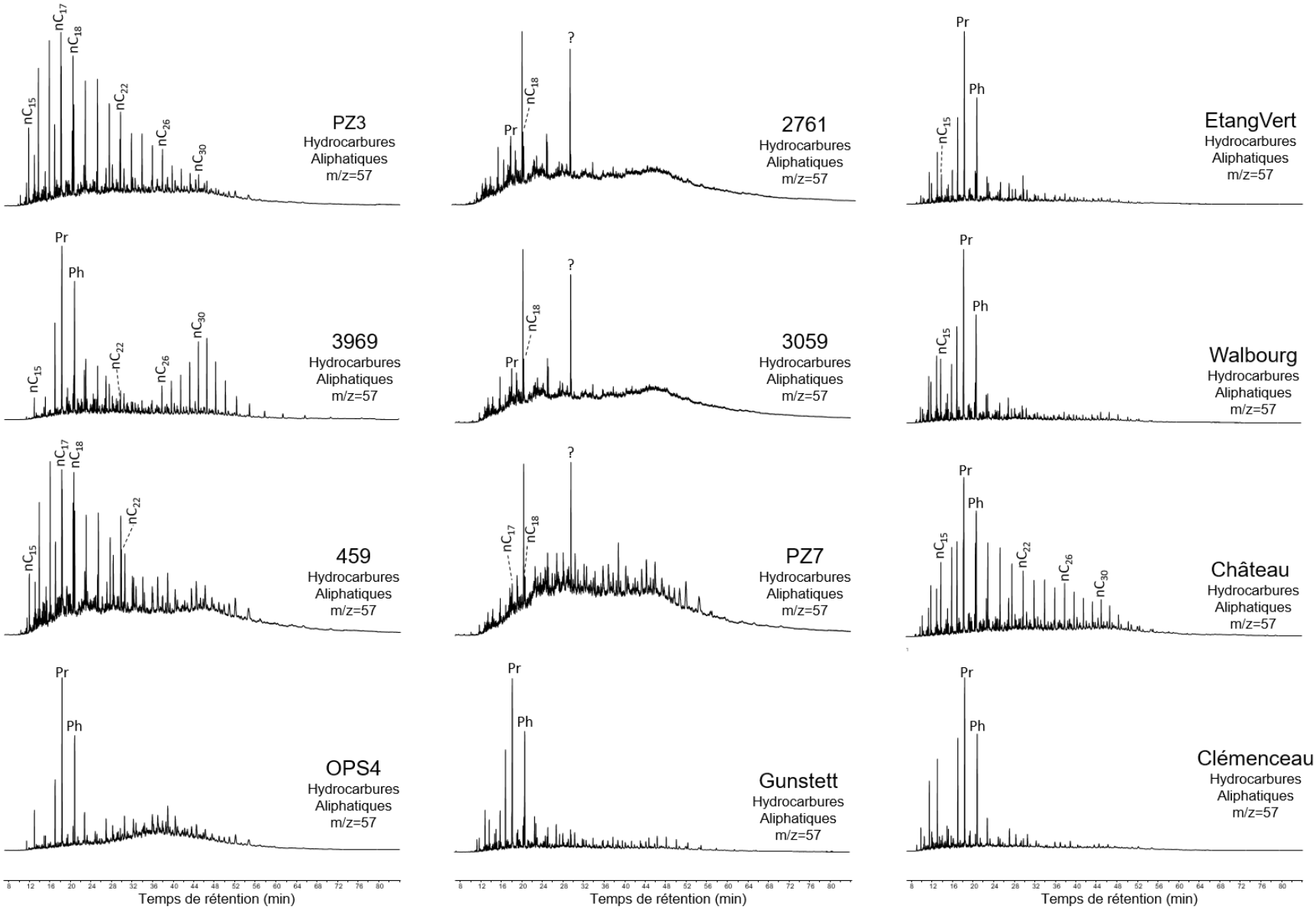
Annexe 6


nC17
nC25
Oberlauterbarch
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
Pr
Ph
nC25
Kutzenhausen
Hydrocarbures
Aliphatiques
Fullscan
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

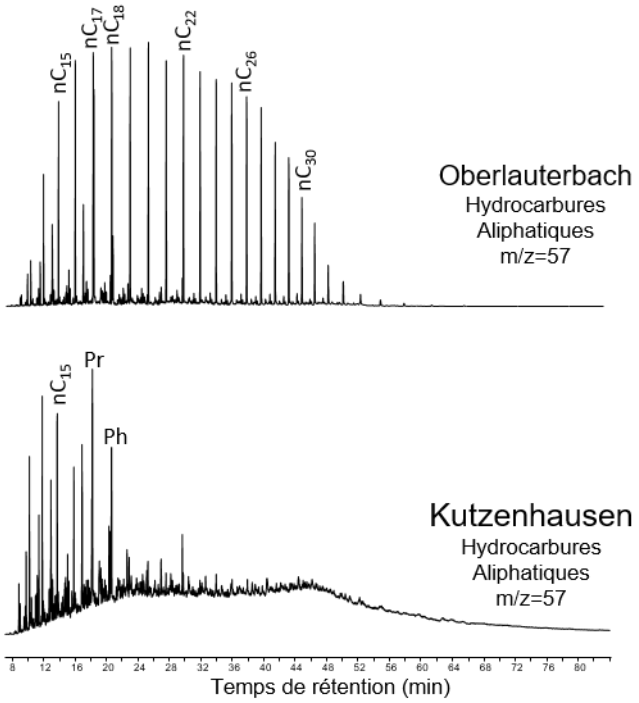
Annexe 6


nC15
nC17
nC18
nC22
nC26
nC30
PZ1
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
3103
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
Compet
Hydrocarbures
Aliphatique
m/z=57
108
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
3349
Hydrocarbures
Aliphatique
m/z=57
Hoelschloch
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
1684
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
3068
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
Maison
forestière
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
2962-2021
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
PZ2
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
2962-1927
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

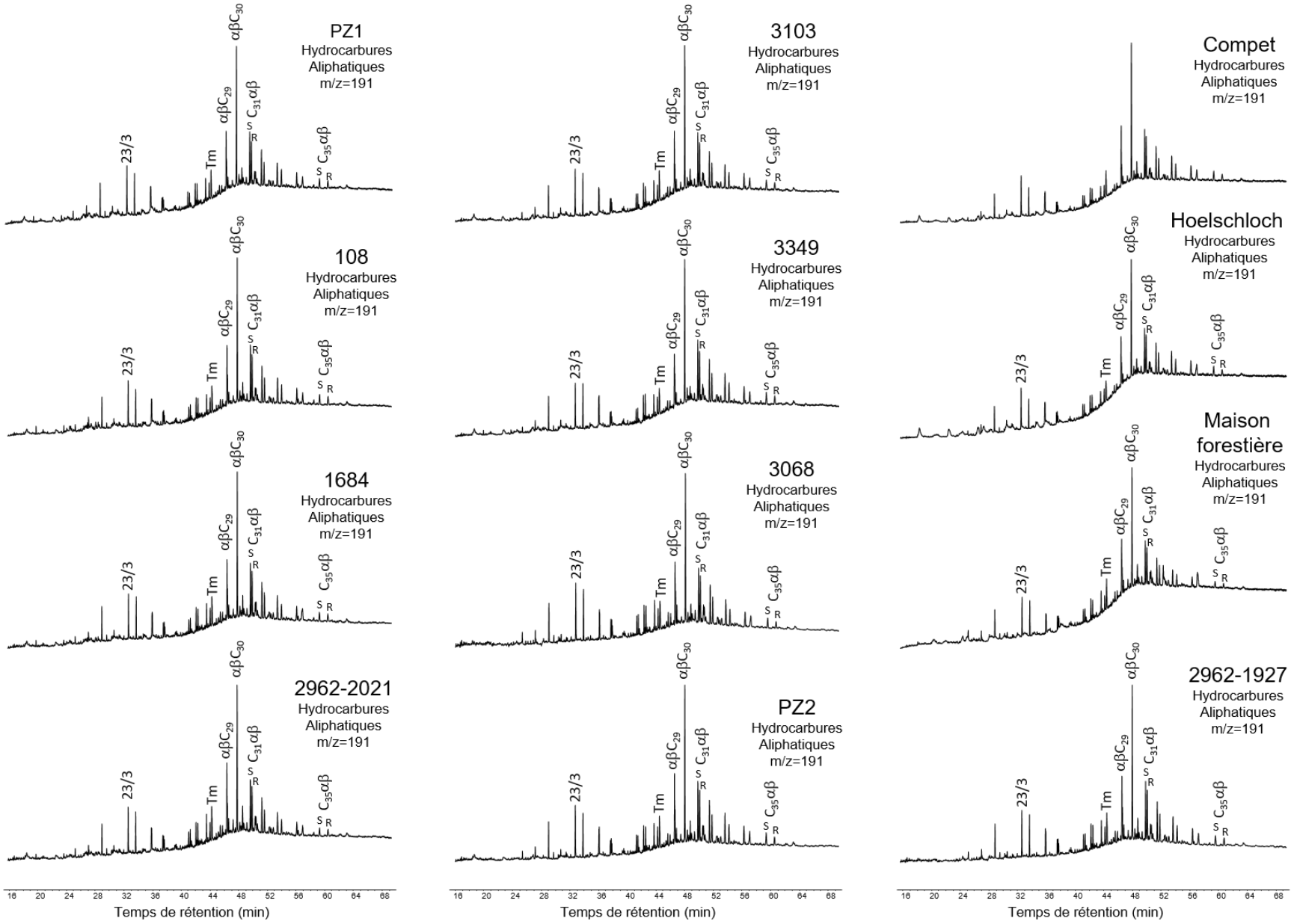
Annexe 6


nC15
nC17
nC18
nC22
nC26
nC30
PZ3
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
Pr
?
2761
Ph
EtangVert
3969
3059
Walbourg
459
PZ7
Château
OPS4
Gunstett
Clémenceau
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

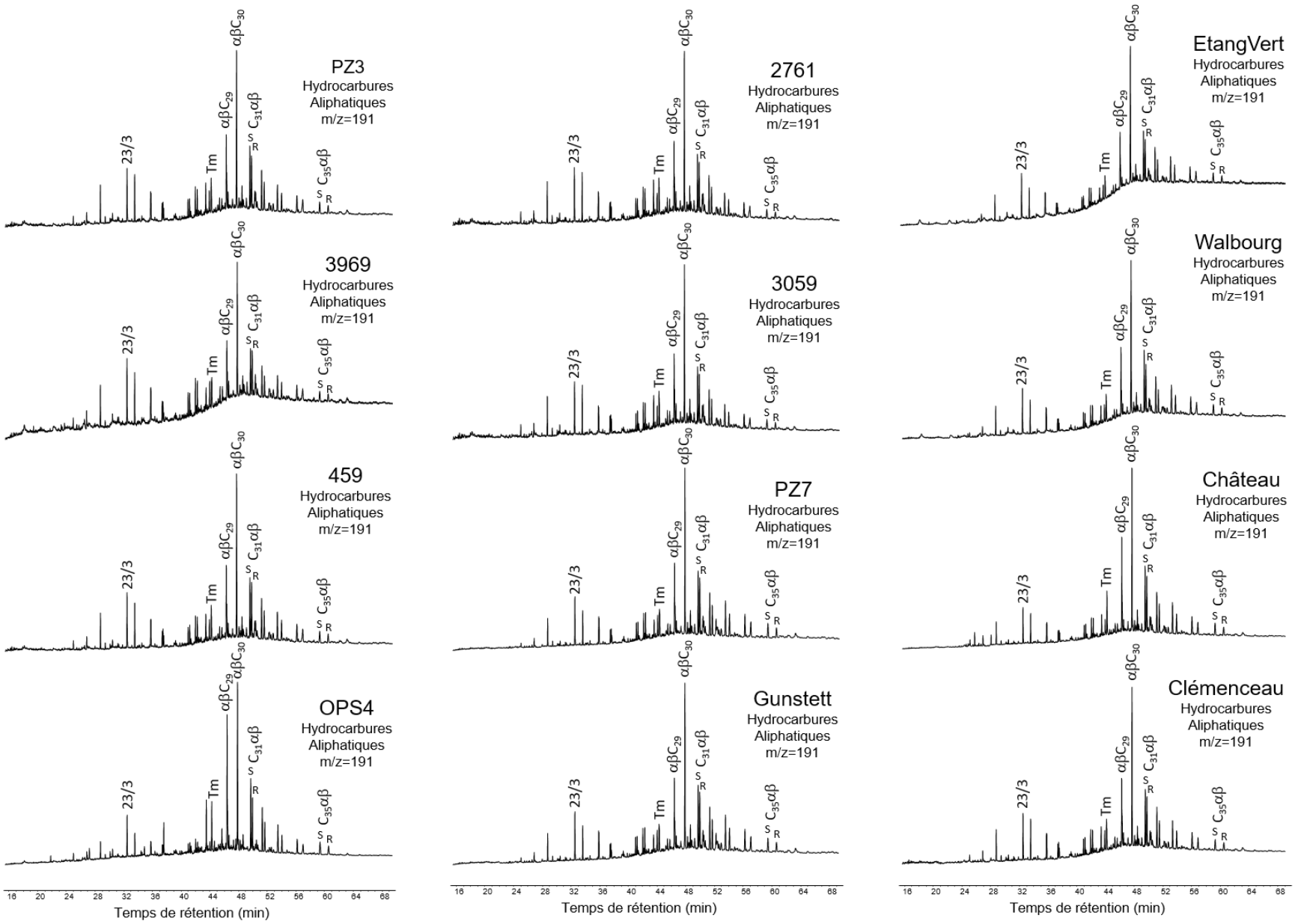
Annexe 6


nC15
nC17
nC18
nC22
nC26
nC30
Oberlauterbach
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
nC15
Pr
Ph
Kutzenhausen
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=57
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

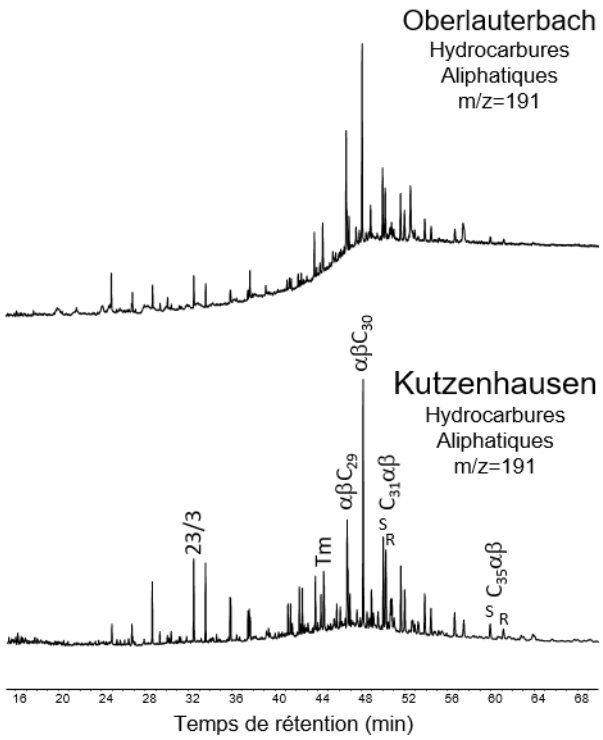
Annexe 6


PZ1
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
108
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
1684
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
2962-2021
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3103
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3349
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3068
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
PZ2
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Compet
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Hoelschloch
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Maison forestière
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
2962-1927
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
23/3
Tm
αβC29
αβC30
C31αβ
S
R
C35αβ
16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68
Temps de rétention (min)

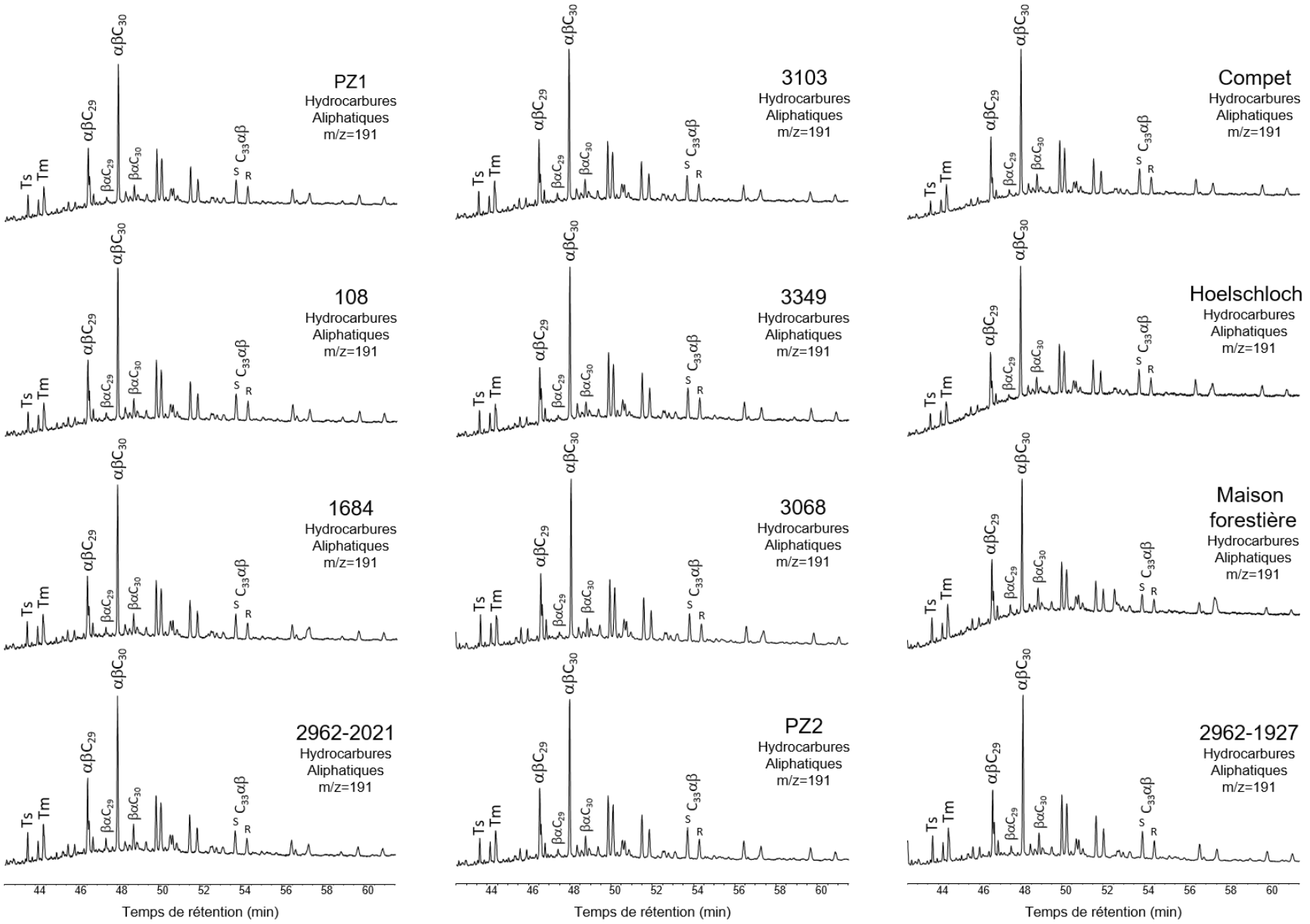
Annexe 6


PZ3
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
2761
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
EtangVert
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
3969
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
3059
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Walbourg
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
459
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
PZ7
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Château
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
OPS4
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Gunstett
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Clémenceau
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
23/3
Tm
αβC29
αβC30
C31αβ
C35αβ
S
R
16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68
Temps de rétention (min)

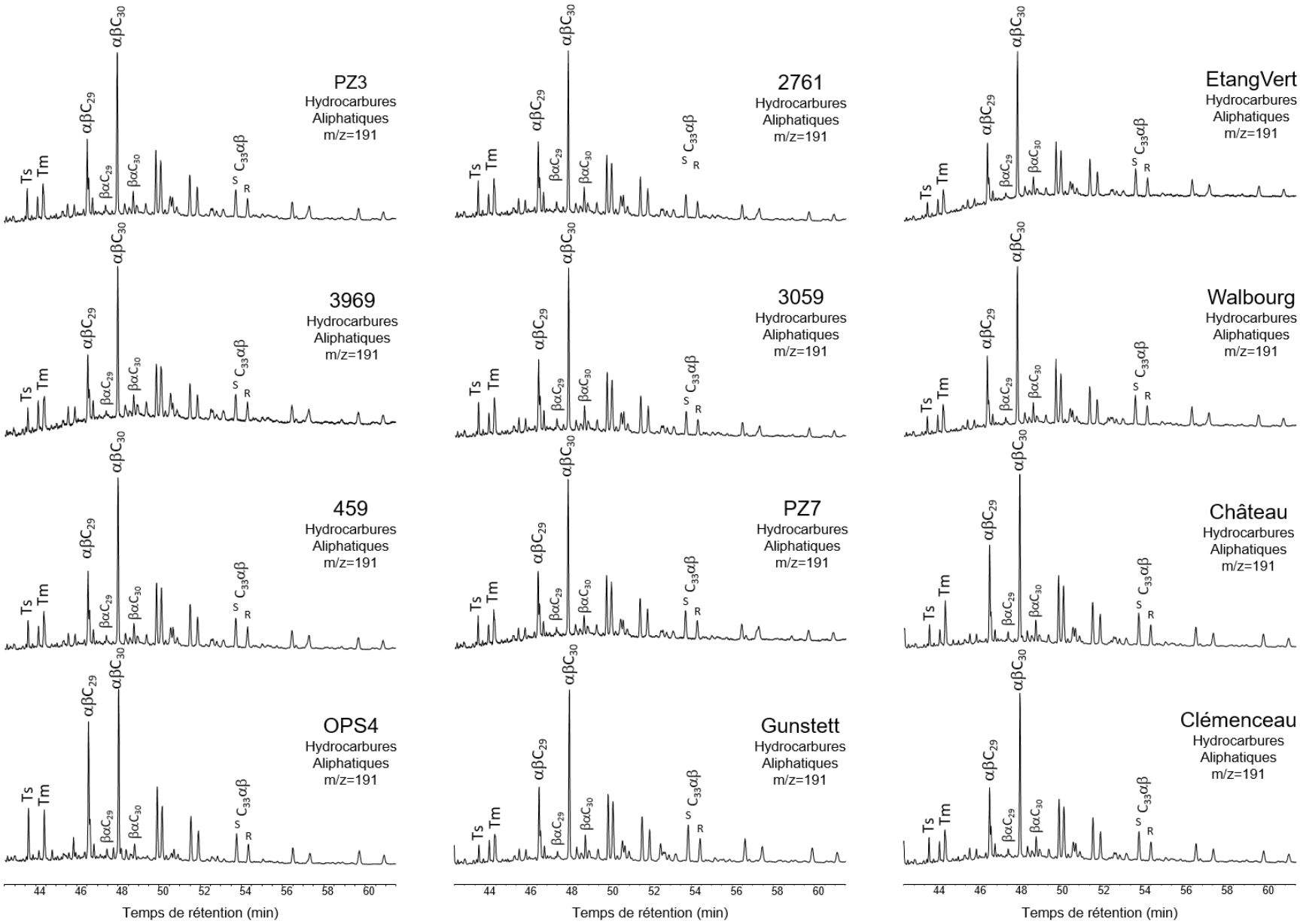
Annexe 6


Oberlauterbach
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Kutzenhausen
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
23/3
Tm
αβC29
αβC30
C31αβ
S
R
C35αβ
S
R
16
20
24
28
32
36
40
44
48
52
56
60
64
68
Temps de rétention (min)

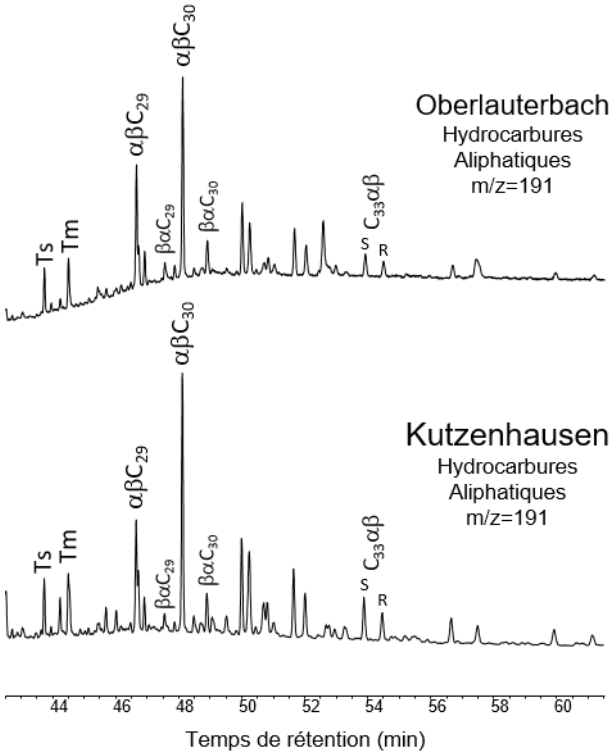
Annexe 6


PZ1
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3103
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Compet
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
108
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3349
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Hoelschloch
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
1684
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3068
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Maison forestière
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
2962-2021
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
PZ2
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
2962-1927
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Ts
Tm
αβC29
βαC29
αβC30
βαC30
S C33αβ
R
44 46 48 50 52 54 56 58 60
Temps de rétention (min)

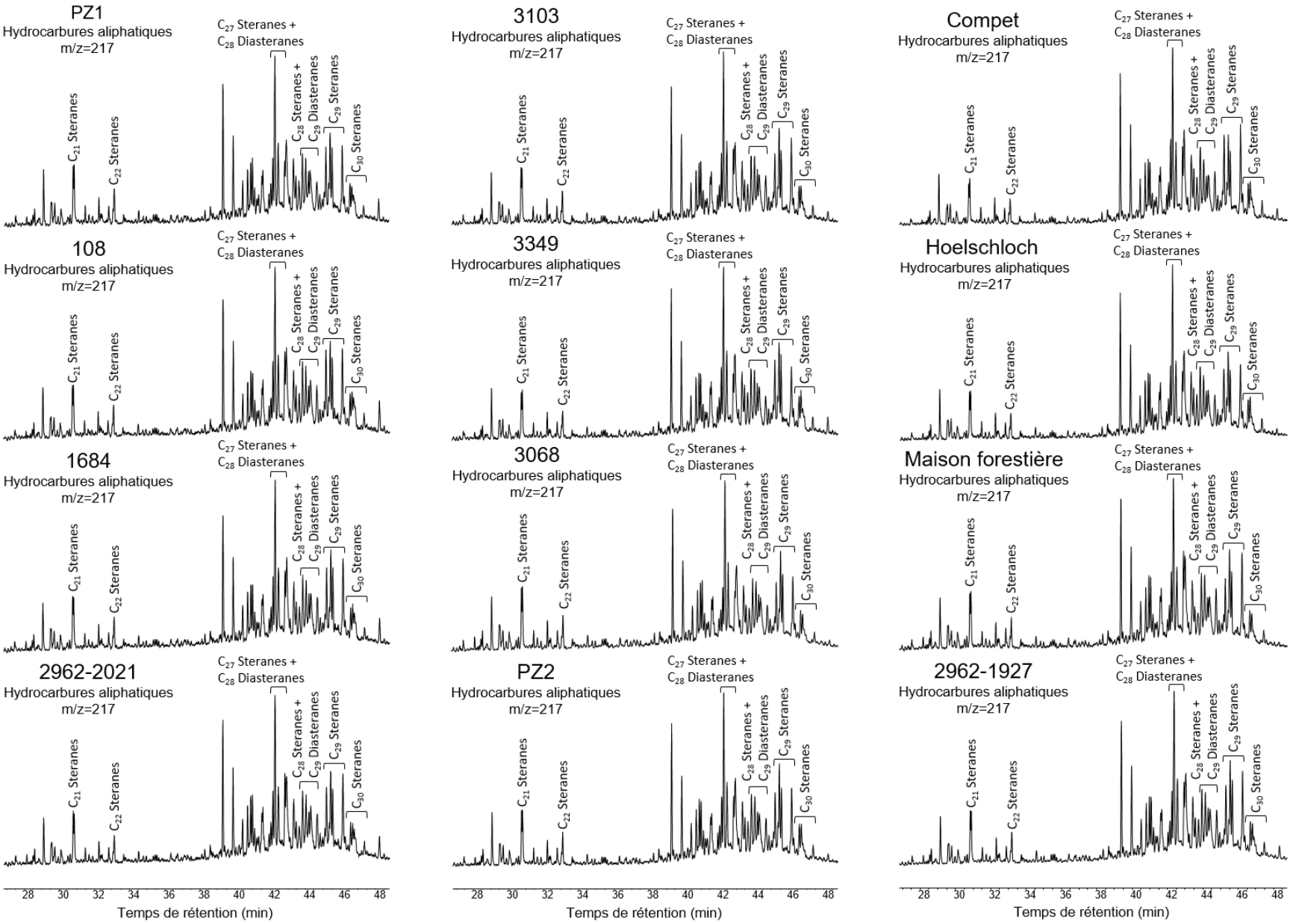
Annexe 6


PZ3
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
2761
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
EtangVert
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3969
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
3059
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Walbourg
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
459
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
PZ7
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Château
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
OPS4
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Gunstett
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Clémenceau
Hydrocarbures Aliphatiques m/z=191
Ts
Tm
αβC29
αβC30
βαC29
βαC30
C33αβ
S
R
44 46 48 50 52 54 56 58 60
Temps de rétention (min)

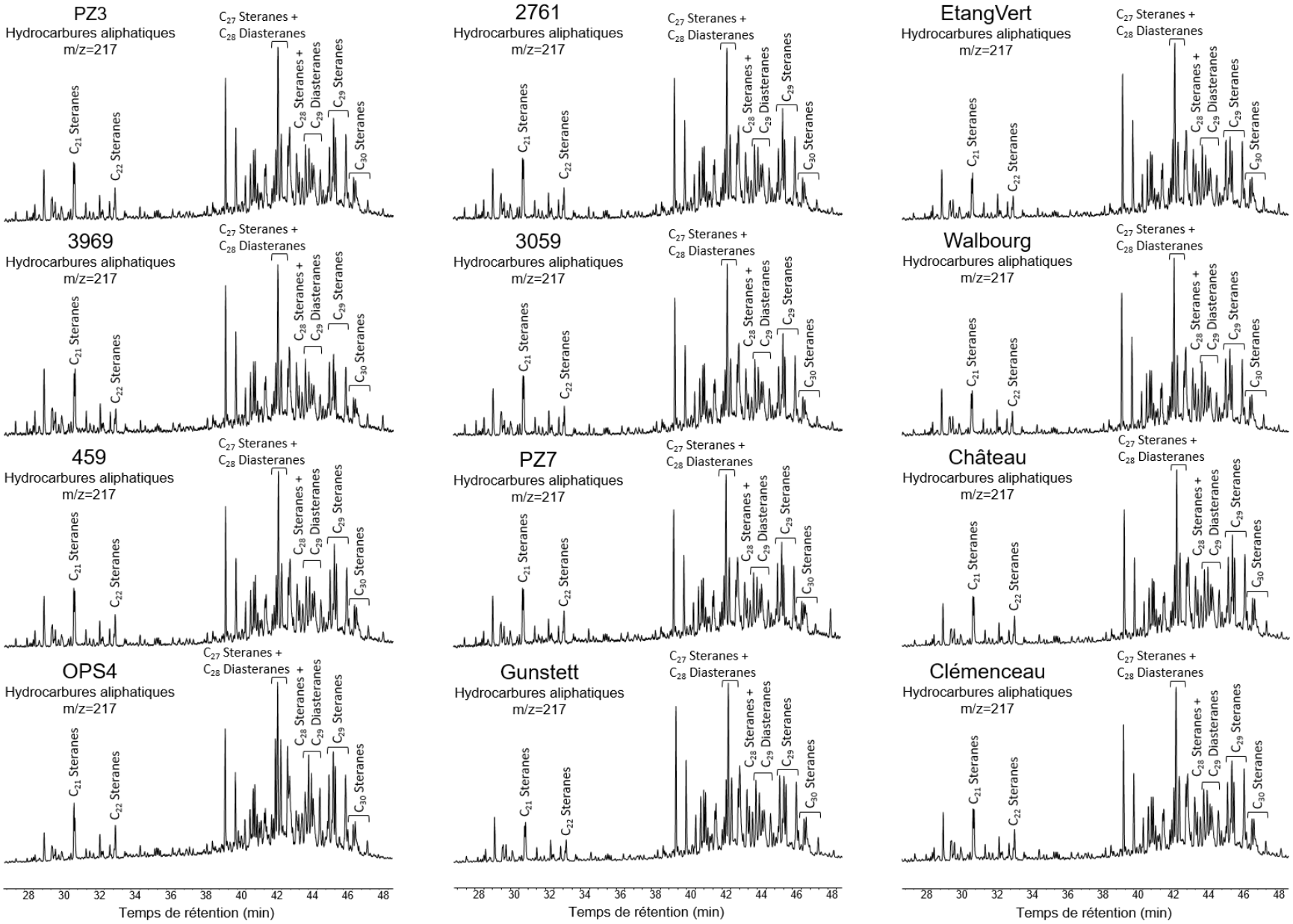
Annexe 6


Oberlauterbach
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Ts
Tm
αβC29
βαC29
αβC30
βαC30
C33αβ
S
R
Kutzenhausen
Hydrocarbures
Aliphatiques
m/z=191
Ts
Tm
αβC29
βαC29
αβC30
βαC30
C33αβ
S
R
44
46
48
50
52
54
56
58
60
Temps de rétention (min)

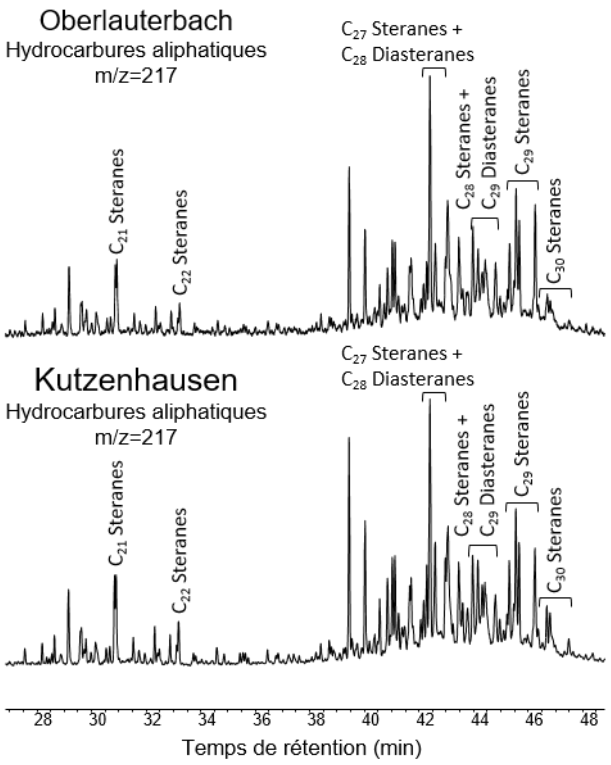
Annexe 6


PZ1
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3103
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Compet
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
108
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3349
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hoelschloch
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
1684
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3068
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Maison forestière
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
2962-2021
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
PZ2
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
2962-1927
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C21 Steranes
C22 Steranes
C27 Steranes + C28 Diasteranes
C28 Steranes + C29 Diasteranes
C29 Steranes
C30 Steranes
28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48
Temps de rétention (min)

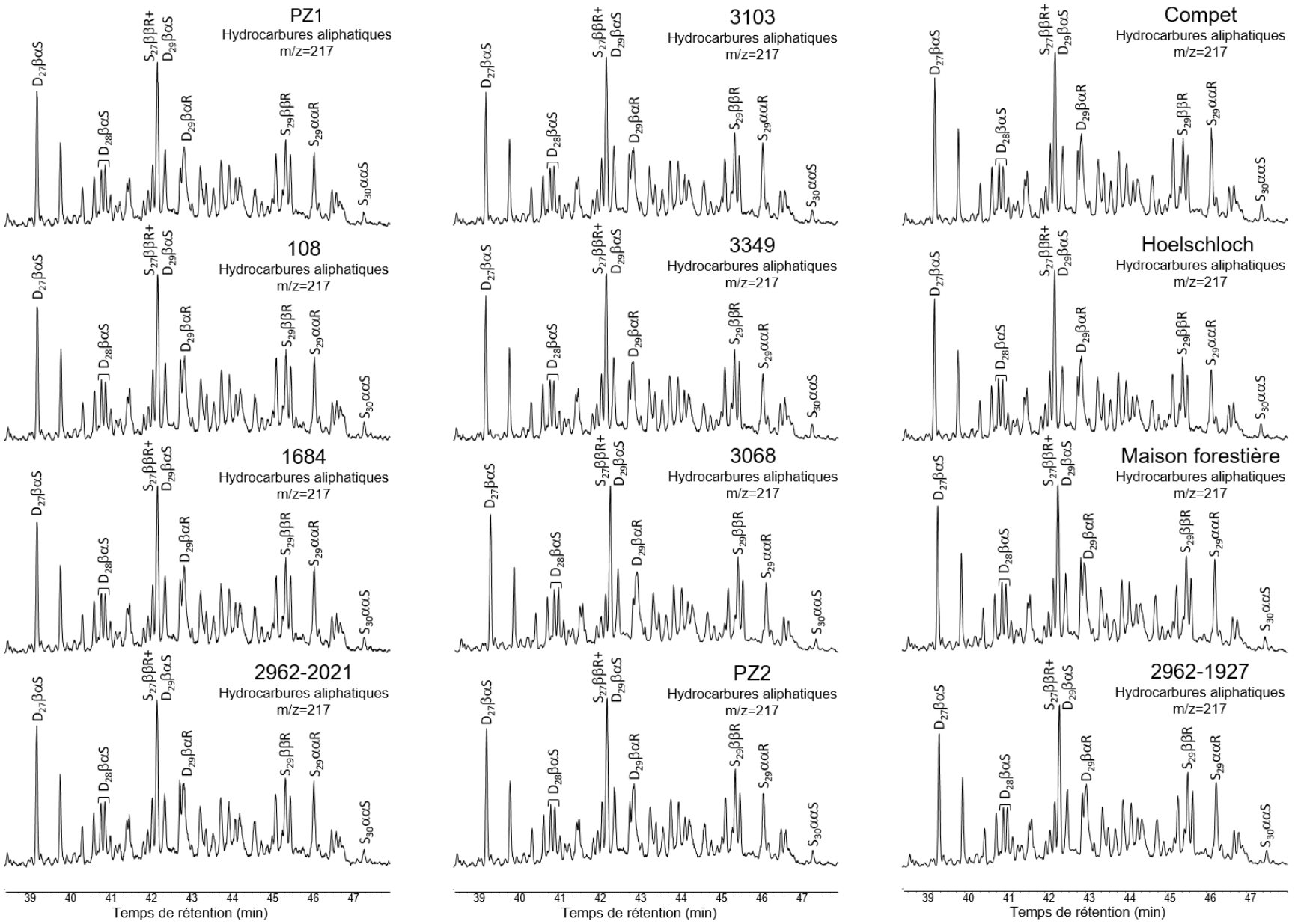
Annexe 6


PZ3
2761
EtangVert
3969
3059
Walbourg
459
PZ7
Château
OPS4
Gunstett
Clémenceau
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C21 Steranes
C22 Steranes
C27 Steranes + C28 Diasteranes
C28 Steranes + C29 Diasteranes
C29 Steranes
C30 Steranes
28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48
Temps de rétention (min)

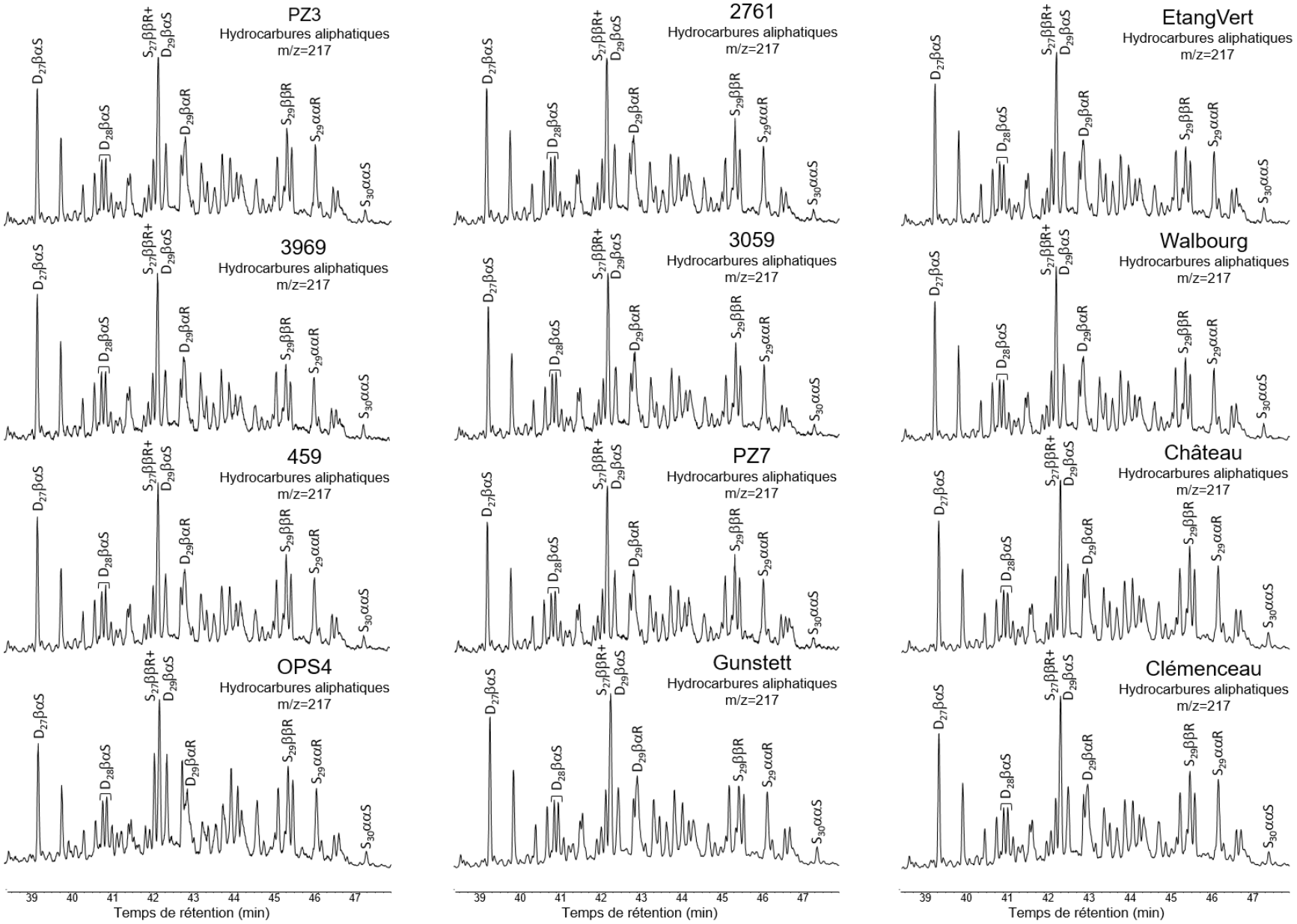
Annexe 6


Oberlauterbach
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C21 Steranes
C22 Steranes
C27 Steranes + C28 Diasteranes
C28 Steranes + C29 Diasteranes
C29 Steranes
C30 Steranes
Kutzenhausen
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
C21 Steranes
C22 Steranes
C27 Steranes + C28 Diasteranes
C28 Steranes + C29 Diasteranes
C29 Steranes
C30 Steranes
28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48
Temps de rétention (min)

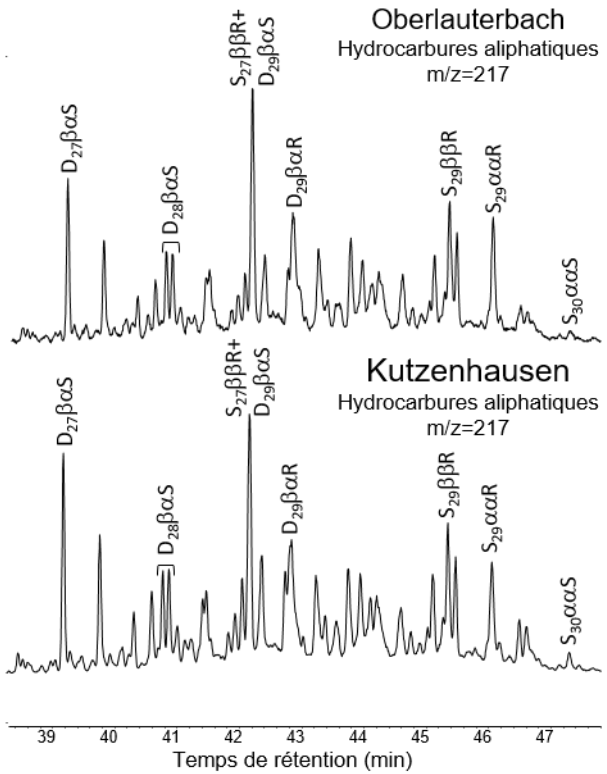
Annexe 6


PZ1
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3103
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Compet
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
108
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3349
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hoelschloch
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
1684
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3068
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Maison forestière
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
2962-2021
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
PZ2
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
2962-1927
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
D27βαS
D28βαS
S27ββR+
D29βαS
D29βαR
S29ββR
S29ααR
S30ααS
39 40 41 42 43 44 45 46 47
Temps de rétention (min)

Annexe 6

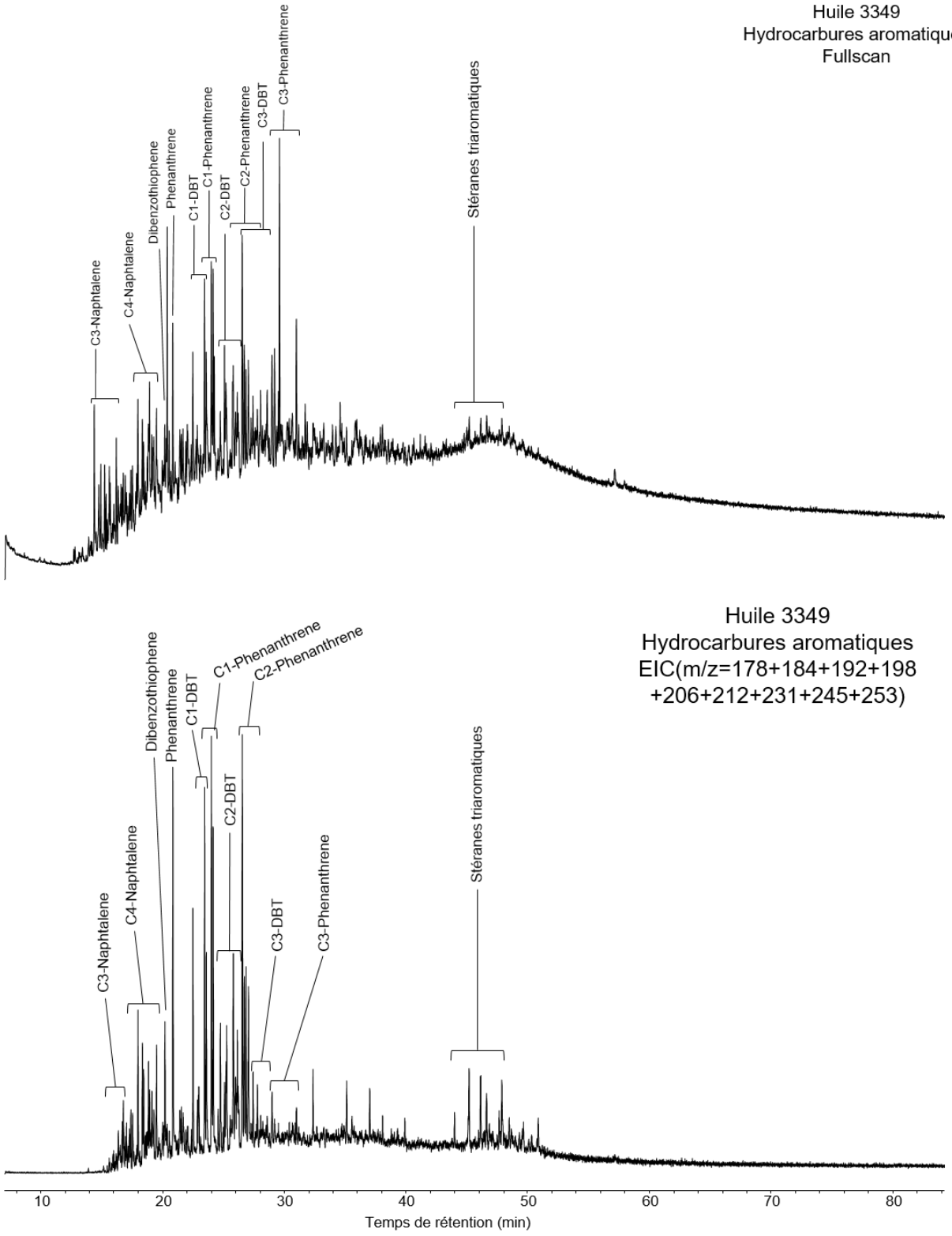

PZ3
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
2761
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
EtangVert
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3969
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
3059
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Walbourg
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
459
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
PZ7
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Château
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
OPS4
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Gunstett
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Clémenceau
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
D27βαS
D28βαS
S27ββR+
D29βαS
D29βαR
S29ββR
S29ααR
S30ααS
39 40 41 42 43 44 45 46 47
Temps de rétention (min)

Annexe 6

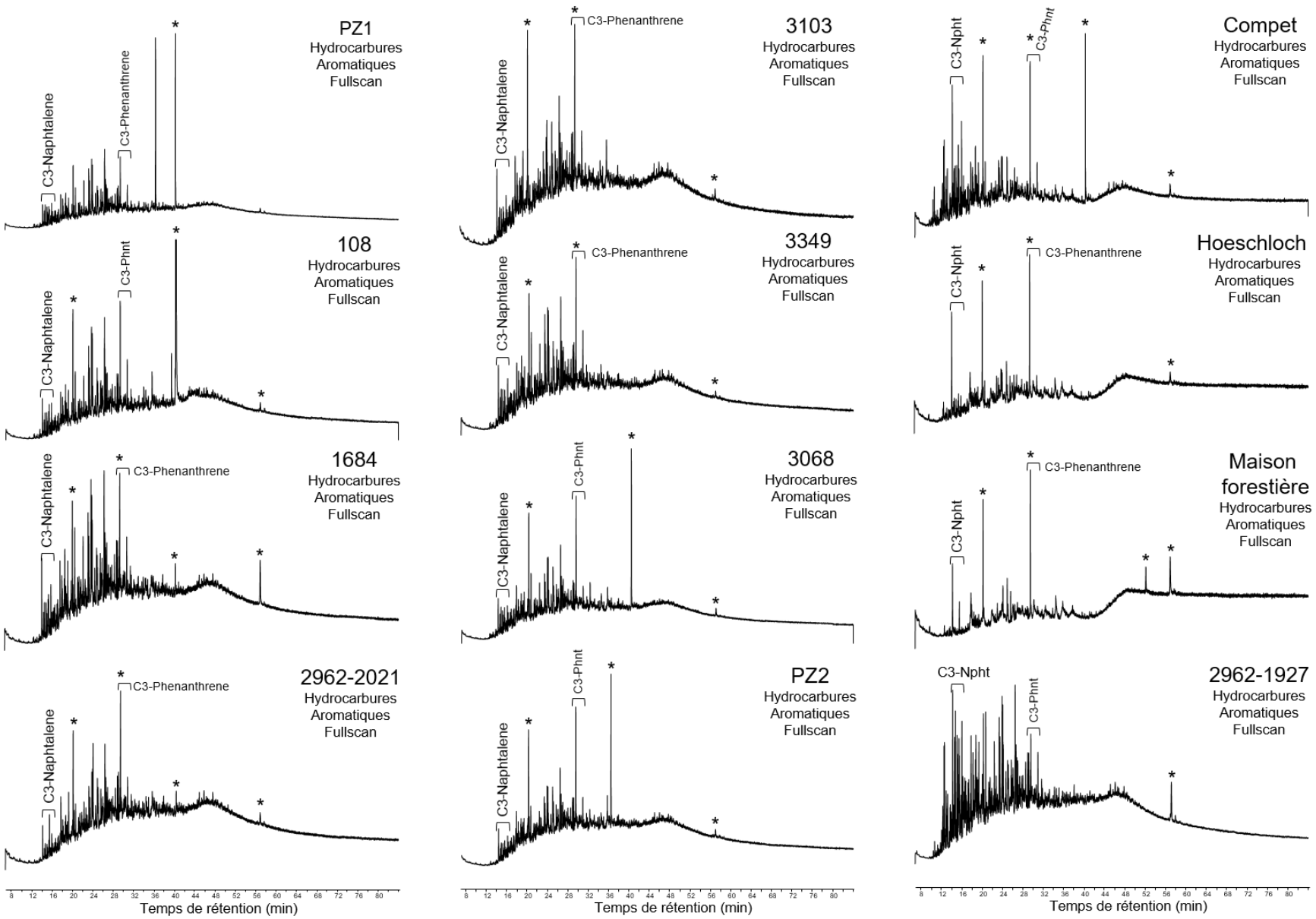

Oberlauterbach
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
D27βαS
D28βαS
S27ββR+
D29βαS
D29βαR
S29ββR
S29ααR
S30ααS
Kutzenhausen
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
D27βαS
D28βαS
S27ββR+
D29βαS
D29βαR
S29ββR
S29ααR
S30ααS
39
40
41
42
43
44
45
46
47
Temps de rétention (min)

Annexe 7

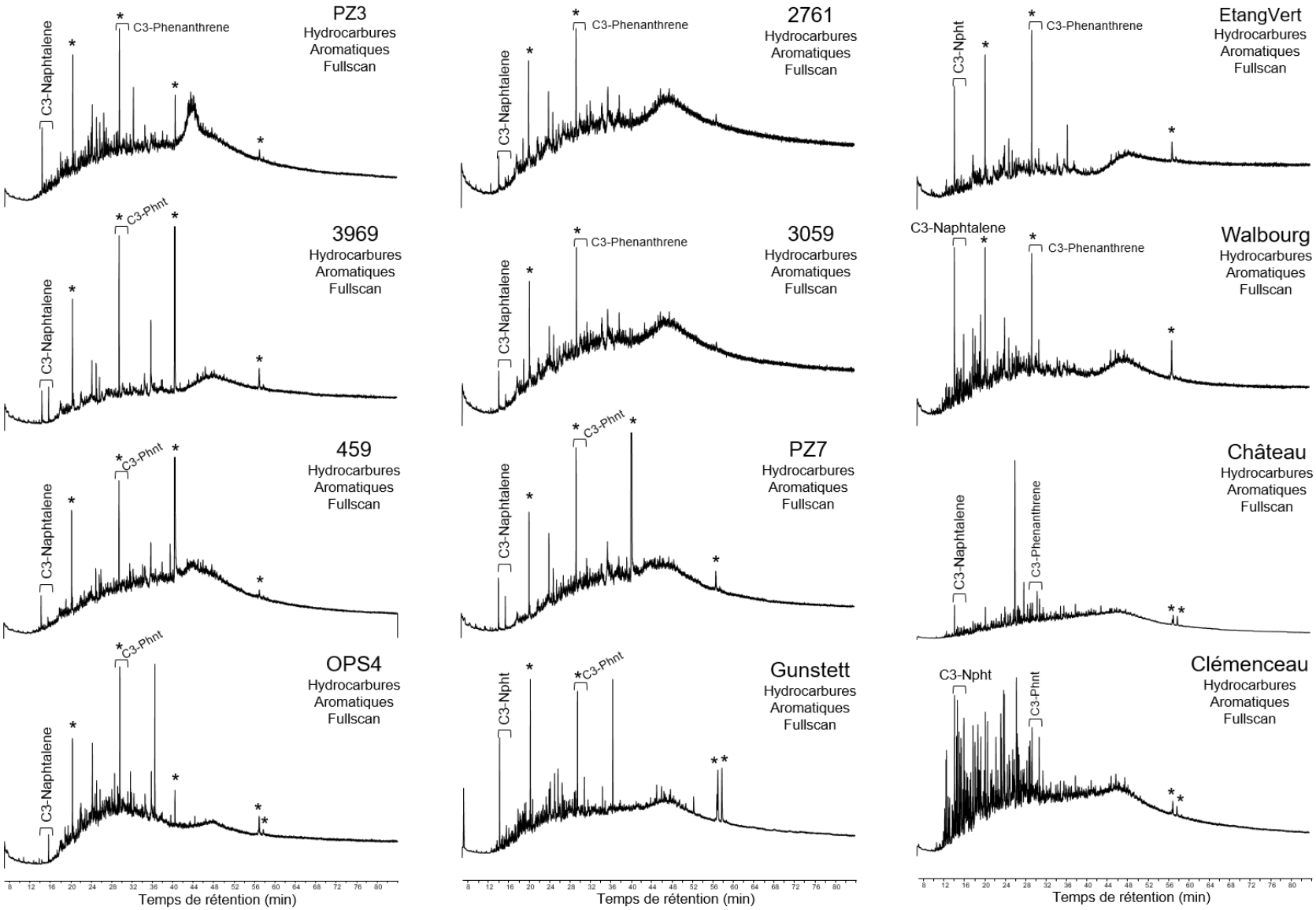
Annexe 7: Chromatogrammes en phase gazeuse complets et chromatogrammes d'ions (EIC, m/z=178 ;184 ;192 ;198 ;206 ;212 ;231 ;253) des fractions aromatiques des huiles et identification des pics (exemple de l'huile 3349). *Abréviations : DBT : Dibenzothiophène ; Npht : Naphtalène ; Phnt : Phénanthrène. *contaminants, non identifiés.*



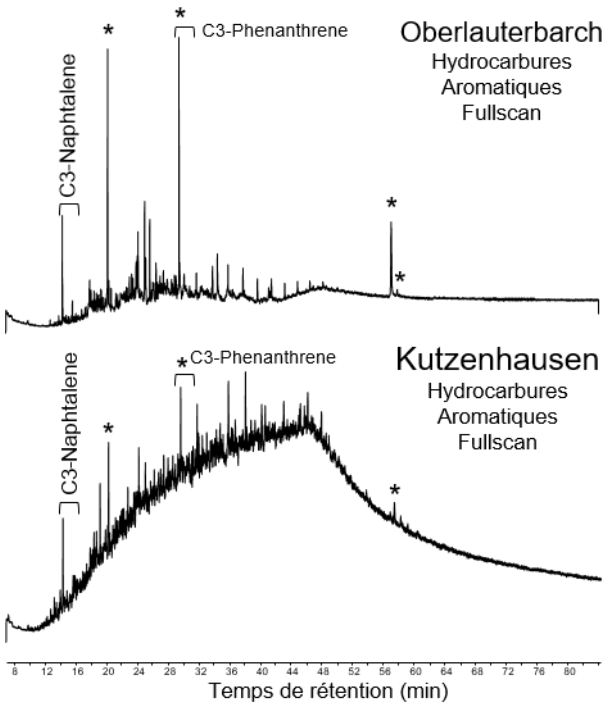
Annexe 7


PZ1
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
108
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
1684
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
2962-2021
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
3103
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
3349
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
3068
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
PZ2
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
Compet
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phnt
Hoeschloch
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phenanthrene
Maison forestière
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phenanthrene
2962-1927
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phnt
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

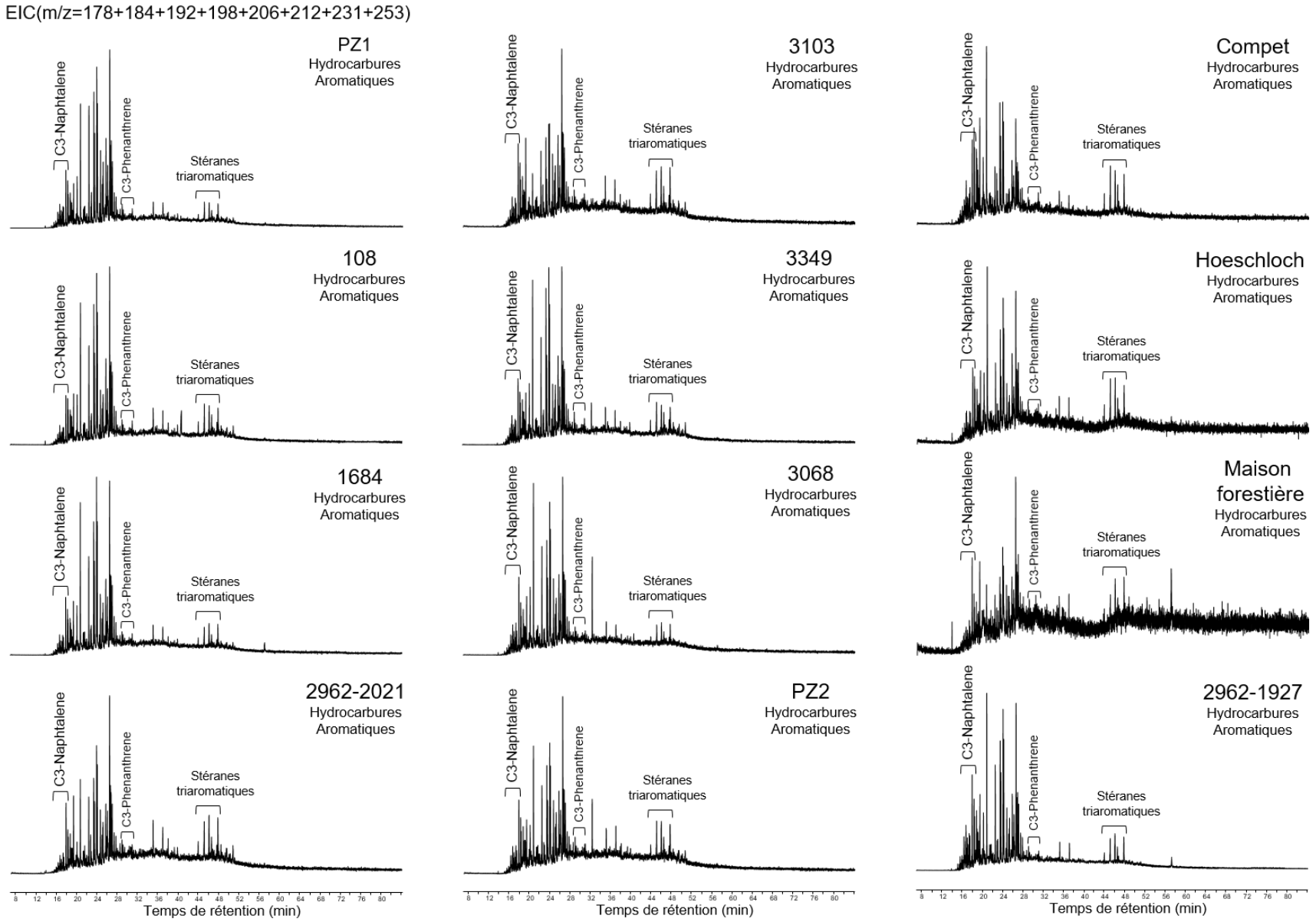
Annexe 7


PZ3
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
2761
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
EtangVert
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phenanthrene
3969
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
3059
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Walbourg
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
459
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
PZ7
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
Château
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
OPS4
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phnt
Gunstett
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phnt
Clémenceau
Hydrocarbures Aromatiques Fullscan
C3-Npht
C3-Phnt
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

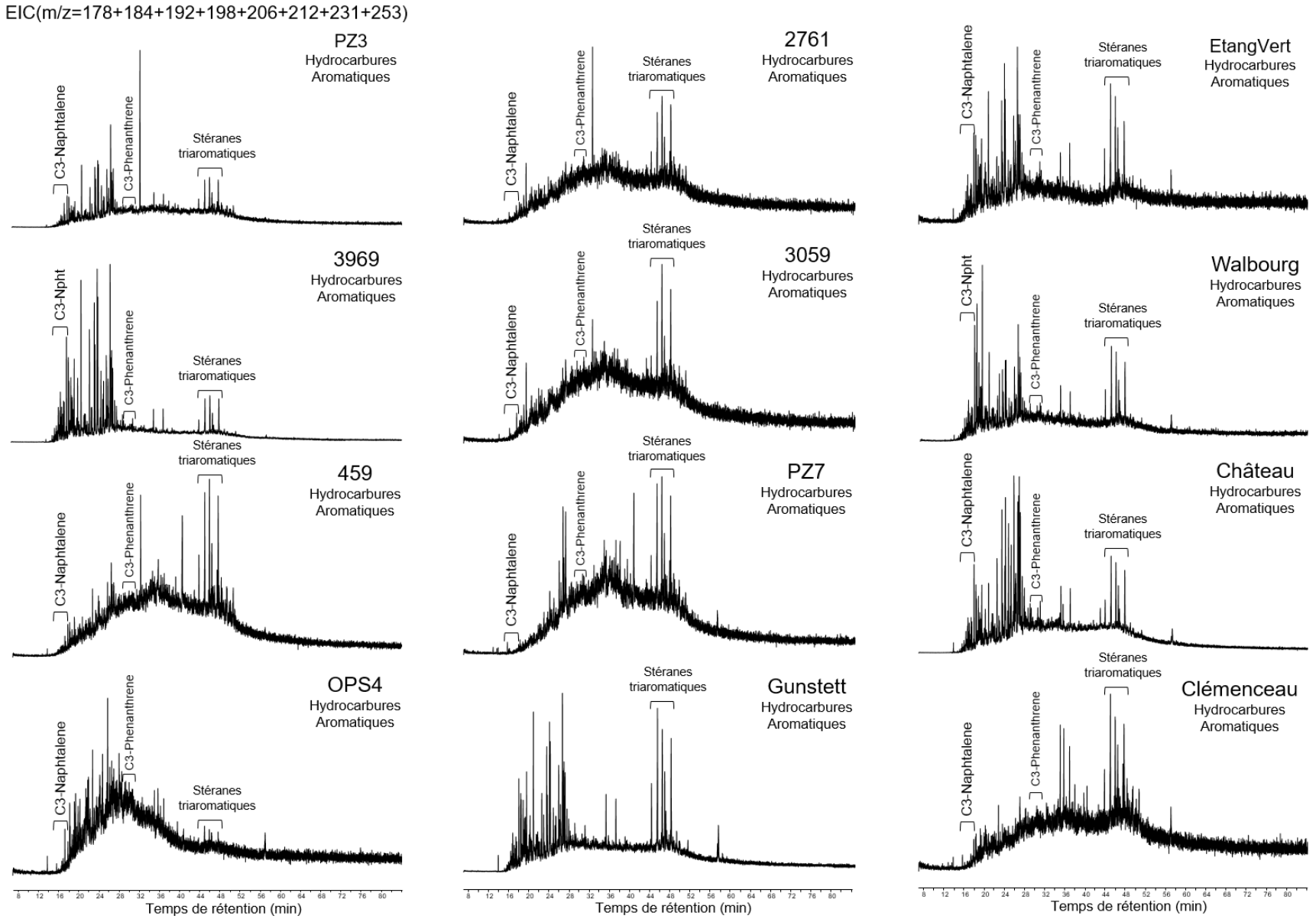
Annexe 7


C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Oberlauterbarch
Hydrocarbures
Aromatiques
Fullscan
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Kutzenhausen
Hydrocarbures
Aromatiques
Fullscan
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

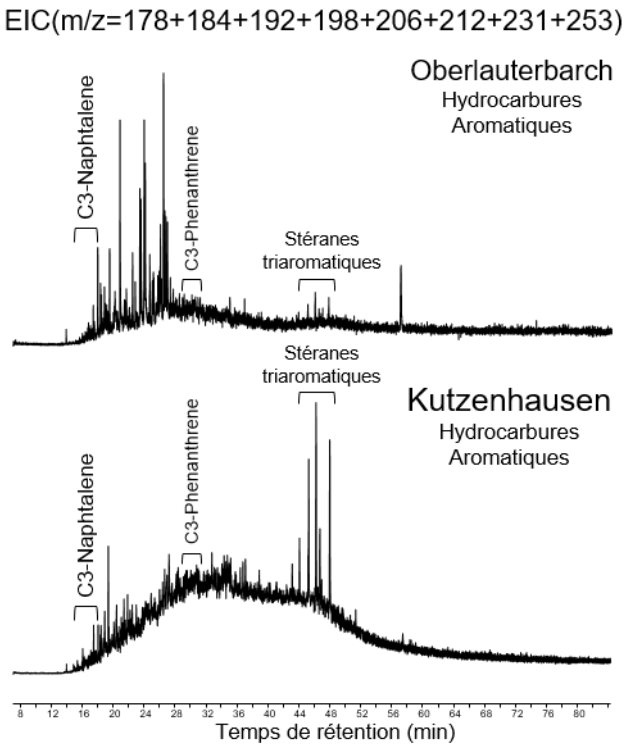
Annexe 7


EIC(m/z=178+184+192+198+206+212+231+253)
PZ1
Hydrocarbures Aromatiques
3103
Hydrocarbures Aromatiques
Compet
Hydrocarbures Aromatiques
108
Hydrocarbures Aromatiques
3349
Hydrocarbures Aromatiques
Hoeschloch
Hydrocarbures Aromatiques
1684
Hydrocarbures Aromatiques
3068
Hydrocarbures Aromatiques
Maison forestière
Hydrocarbures Aromatiques
2962-2021
Hydrocarbures Aromatiques
PZ2
Hydrocarbures Aromatiques
2962-1927
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
Temps de rétention (min)

Annexe 7

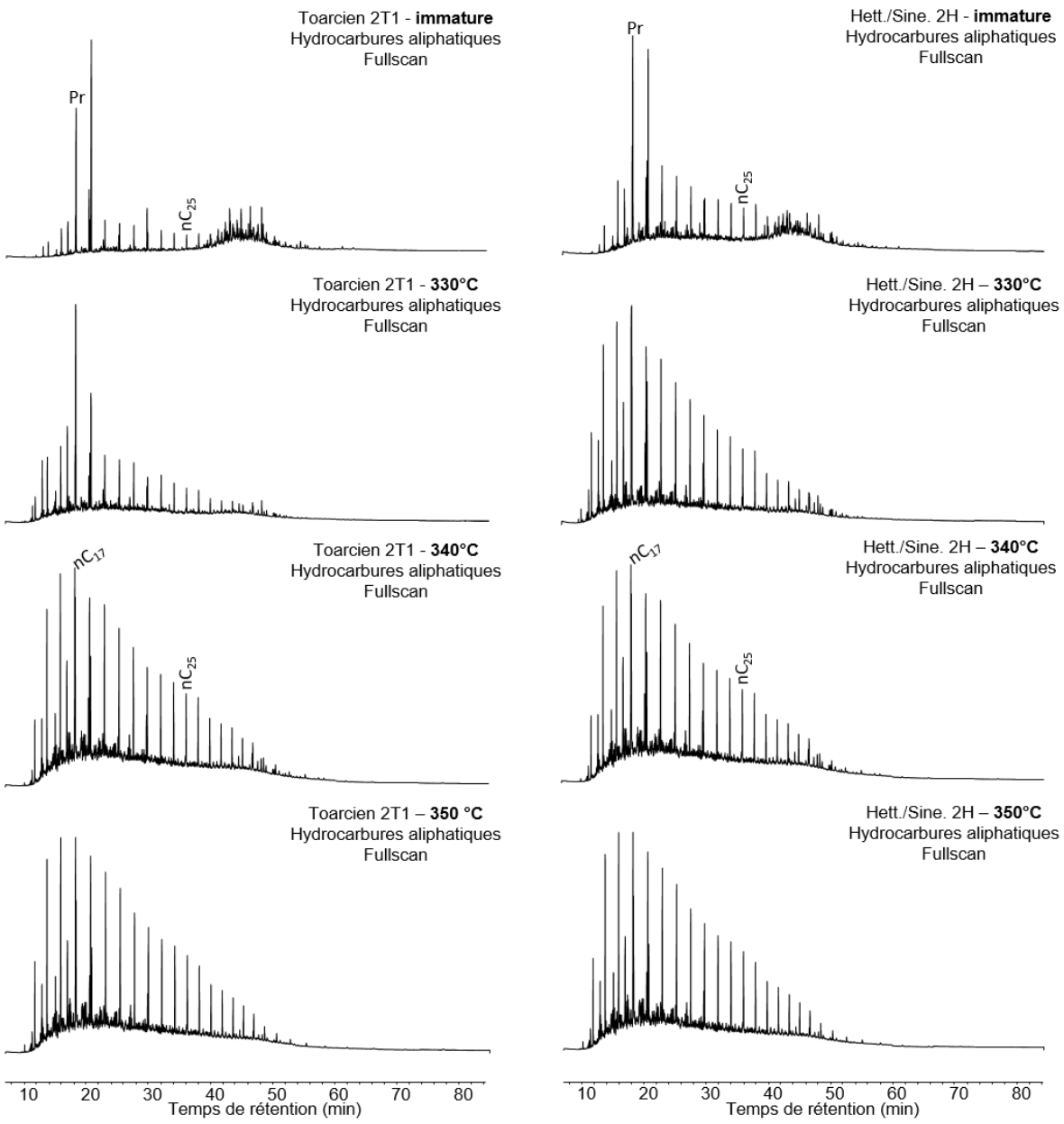

EIC(m/z=178+184+192+198+206+212+231+253)
PZ3
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
2761
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
EtangVert
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
3969
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Npht
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
3059
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
Walbourg
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Npht
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
459
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
PZ7
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
Château
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
OPS4
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
Gunstett
Hydrocarbures Aromatiques
Stéranes triaromatiques
Clémenceau
Hydrocarbures Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes triaromatiques
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

Annexe 7

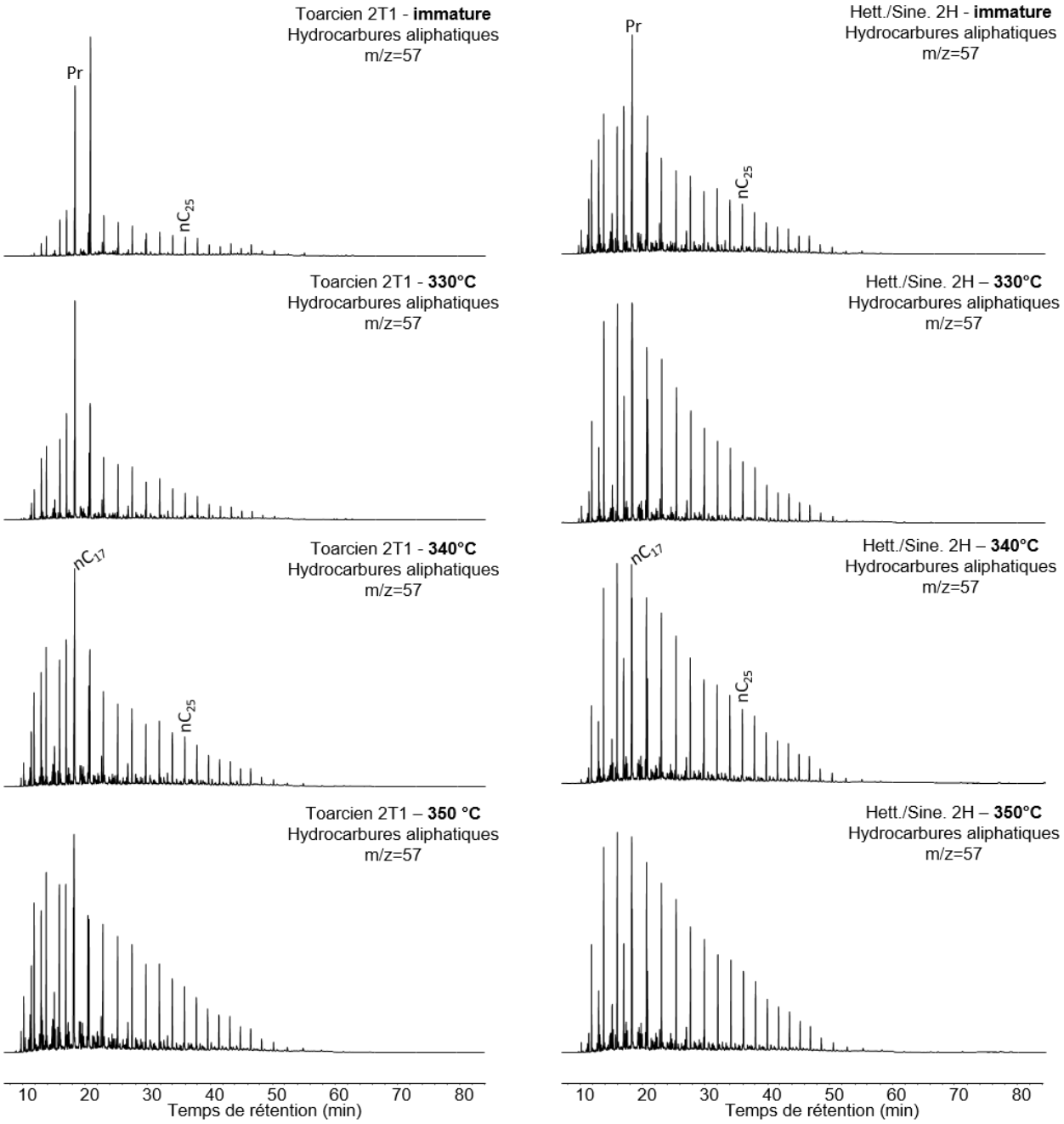

EIC(m/z=178+184+192+198+206+212+231+253)
Oberlauterbarch
Hydrocarbures
Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
Stéranes
triaromatiques
Stéranes
triaromatiques
Kutzenhausen
Hydrocarbures
Aromatiques
C3-Naphtalene
C3-Phenanthrene
8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80
Temps de rétention (min)

Annexe 8

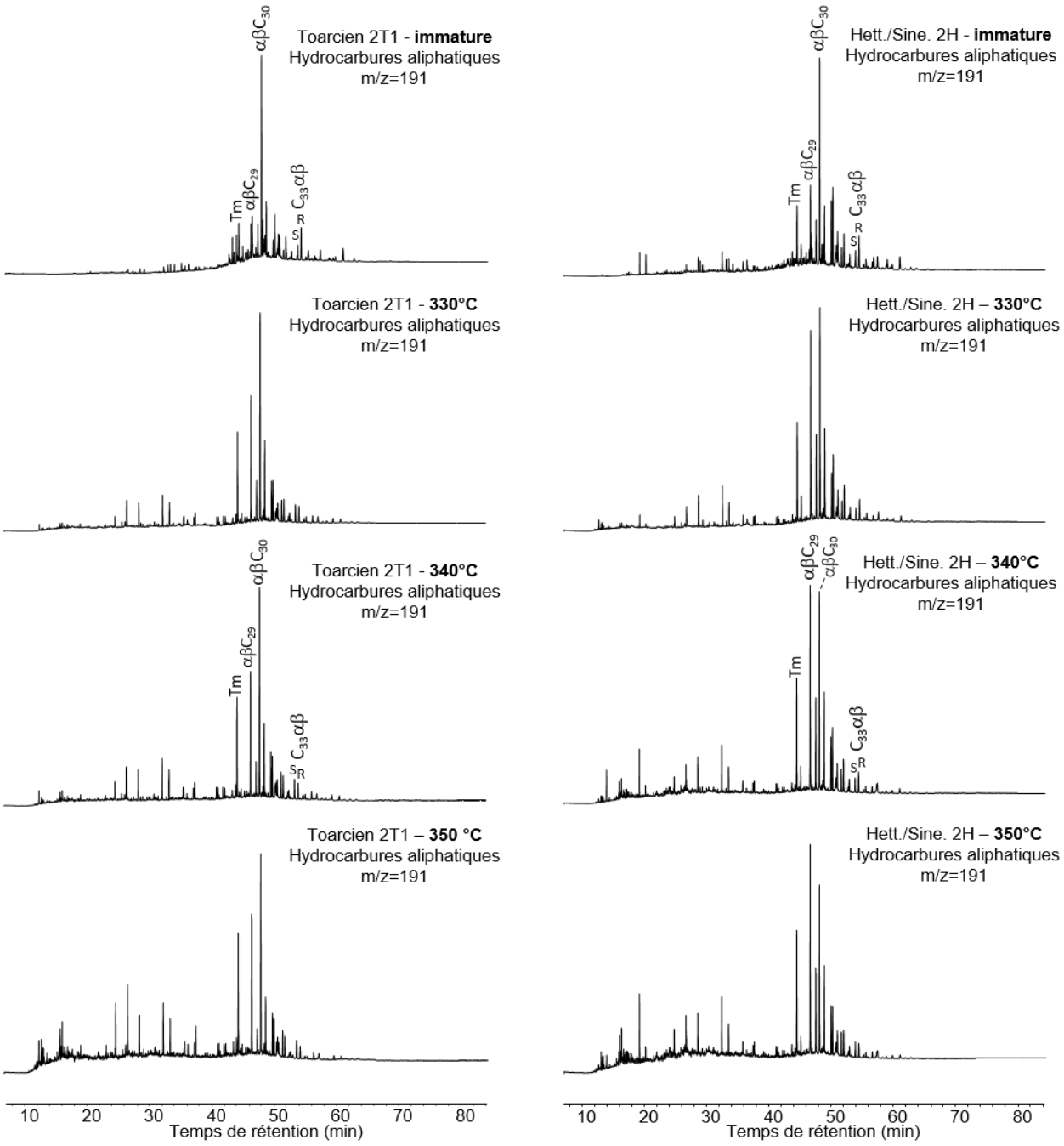
Annexe 8: Comparaison des chromatogrammes complets et d'ions (m/z=57, m/z=191, m/z=217) des échantillons 2T1 (Toarcien) et 2H (Hettangien/Sinémurien) pyrolysés à 350 °C et de l'huile PZ1. *Abréviations : S : stérane ; D : diastérane.*



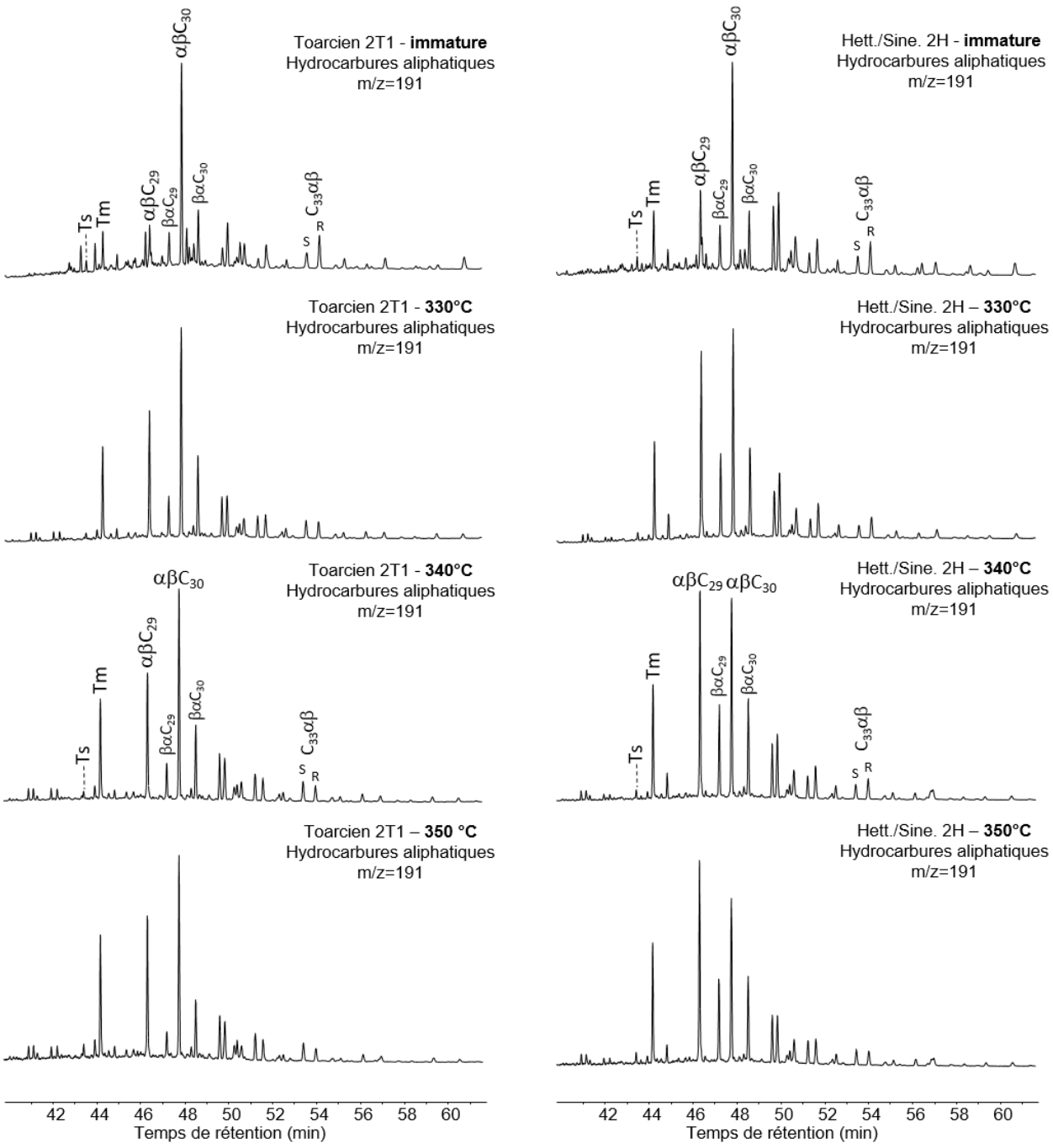
Annexe 8


Toarcien 2T1 - **immature**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
Pr
nC25
Hett./Sine. 2H - **immature**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
Pr
nC25
Toarcien 2T1 - **330°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
Hett./Sine. 2H – **330°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
Toarcien 2T1 - **340°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
nC17
nC25
Hett./Sine. 2H – **340°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
nC17
nC25
Toarcien 2T1 – **350 °C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
Hett./Sine. 2H – **350°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=57
10 20 30 40 50 60 70 80
Temps de rétention (min)
10 20 30 40 50 60 70 80
Temps de rétention (min)

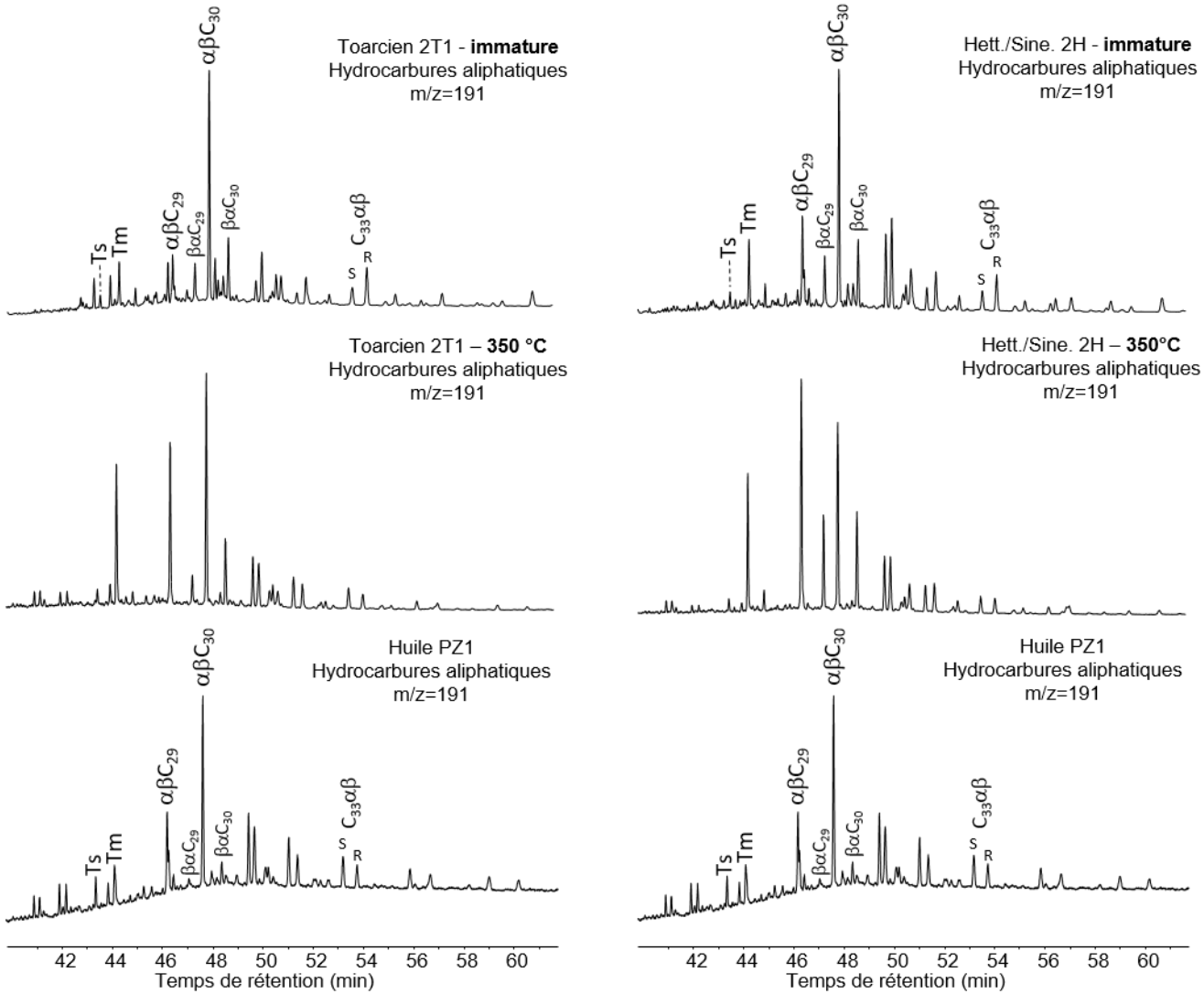
Annexe 8


Toarcien 2T1 - **immature**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H - **immature**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 - **330°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – **330°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 - **340°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – **340°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 – **350 °C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – **350°C**
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Tm
αβC29
αβC30
C33αβ
S
R
10 20 30 40 50 60 70 80
Temps de rétention (min)

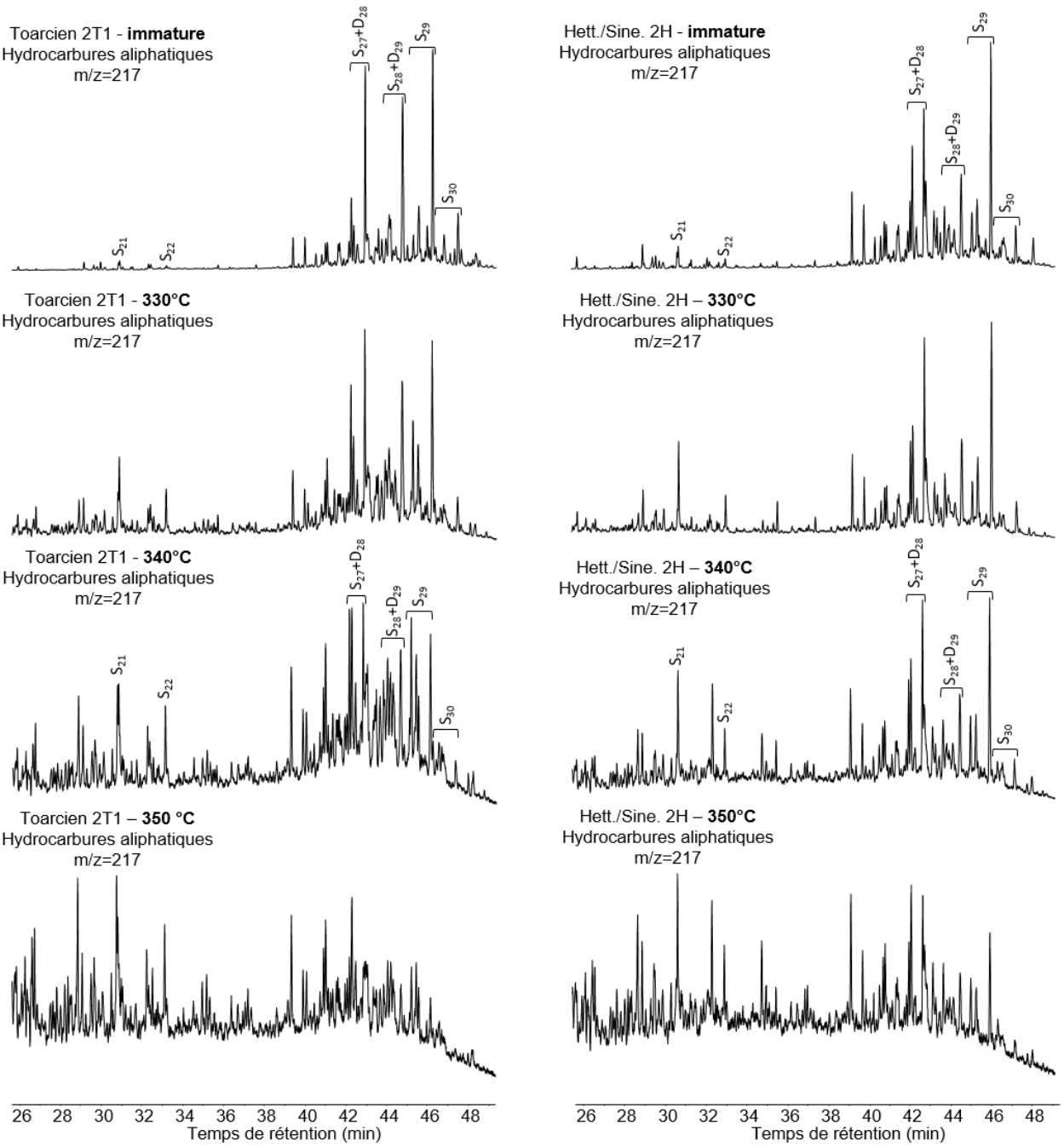
Annexe 8


Toarcien 2T1 - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 - 330°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – 330°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 - 340°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – 340°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 – 350 °C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – 350°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Ts
Tm
αβC29
αβC30
βαC29
βαC30
C33αβ
S
R
42 44 46 48 50 52 54 56 58 60
Temps de rétention (min)

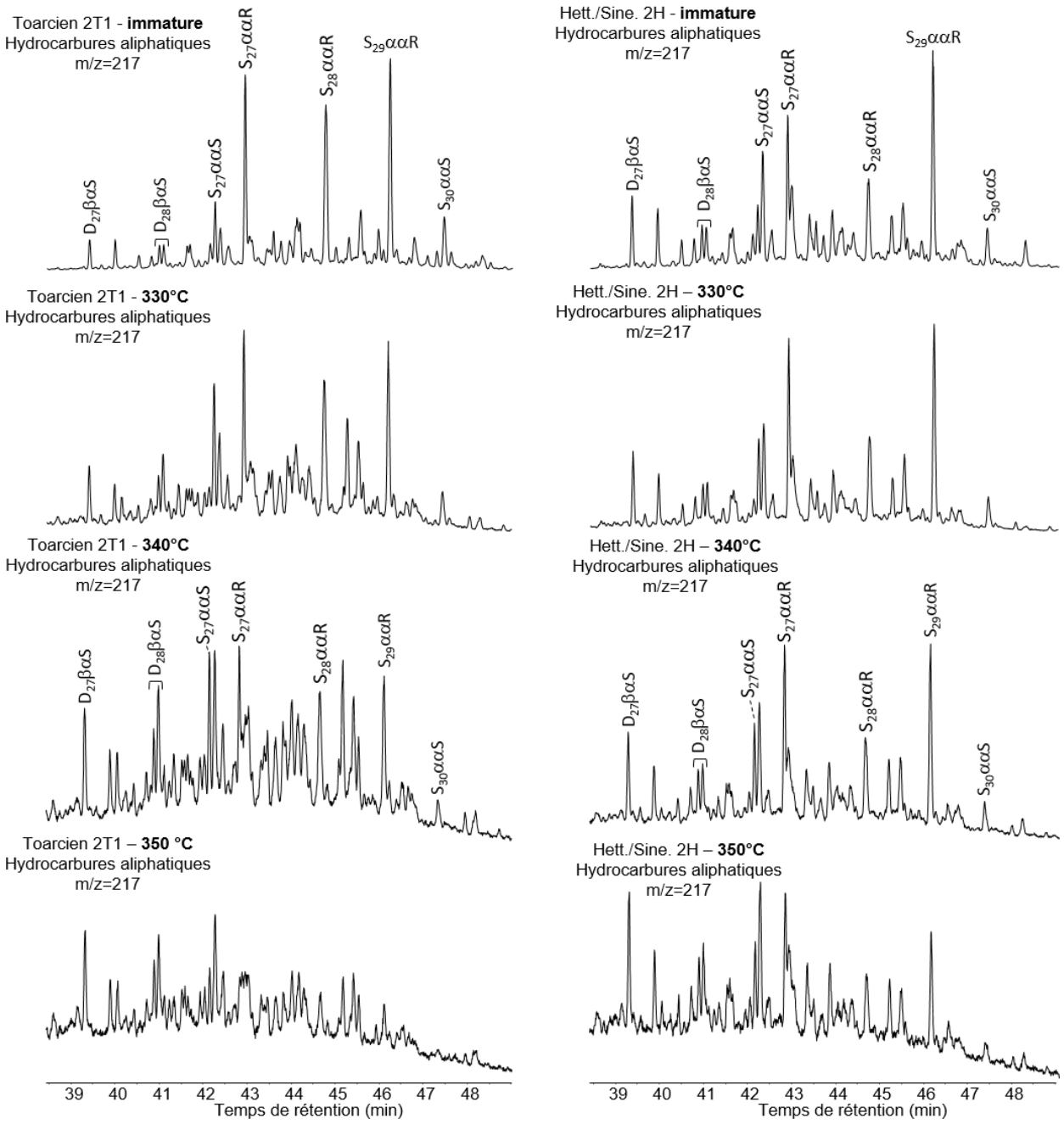
Annexe 8


Toarcien 2T1 - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Toarcien 2T1 – 350 °C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Hett./Sine. 2H – 350°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Huile PZ1
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Huile PZ1
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=191
Ts
Tm
αβC29
βαC29
αβC30
βαC30
C33αβ
S
R
42 44 46 48 50 52 54 56 58 60
Temps de rétention (min)

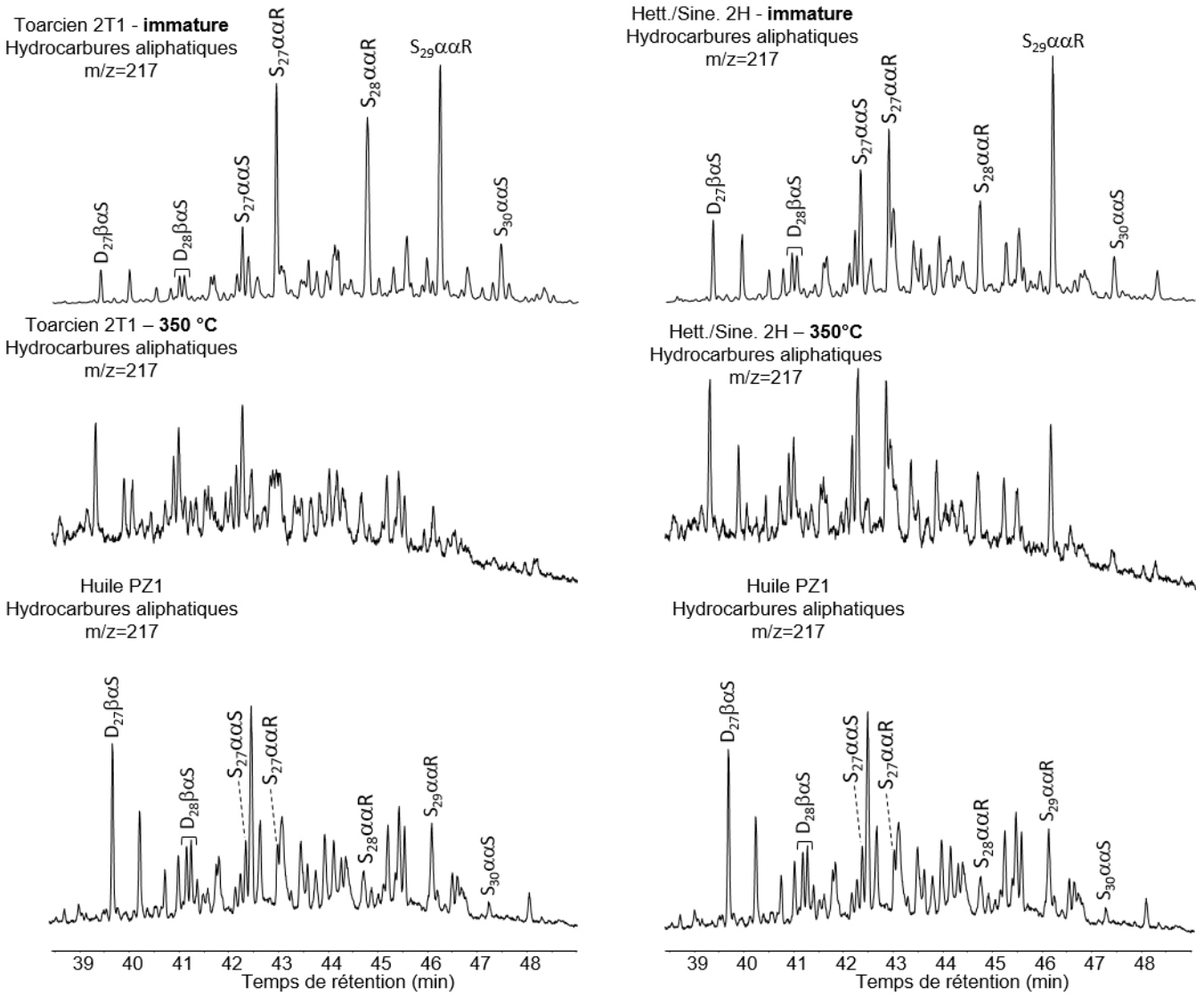
Annexe 8


Toarcien 2T1 - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 - 330°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 330°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 - 340°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 340°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 – 350 °C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 350°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
S21
S22
S27+D28
S28+D29
S29
S30
26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48
Temps de rétention (min)

Annexe 8


Toarcien 2T1 - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 - 330°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 330°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 - 340°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 340°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 – 350 °C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 350°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
D27βαS
D28βαS
S27ααS
S27ααR
S28ααR
S29ααR
S30ααS
39 40 41 42 43 44 45 46 47 48
Temps de rétention (min)

Annexe 8


Toarcien 2T1 - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
D27βαS
D28βαS
S27ααS
S27ααR
S28ααR
S29ααR
S30ααS
Hett./Sine. 2H - immature
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Toarcien 2T1 – 350 °C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Hett./Sine. 2H – 350°C
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Huile PZ1
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
Huile PZ1
Hydrocarbures aliphatiques
m/z=217
39 40 41 42 43 44 45 46 47 48
Temps de rétention (min)
39 40 41 42 43 44 45 46 47 48
Temps de rétention (min)

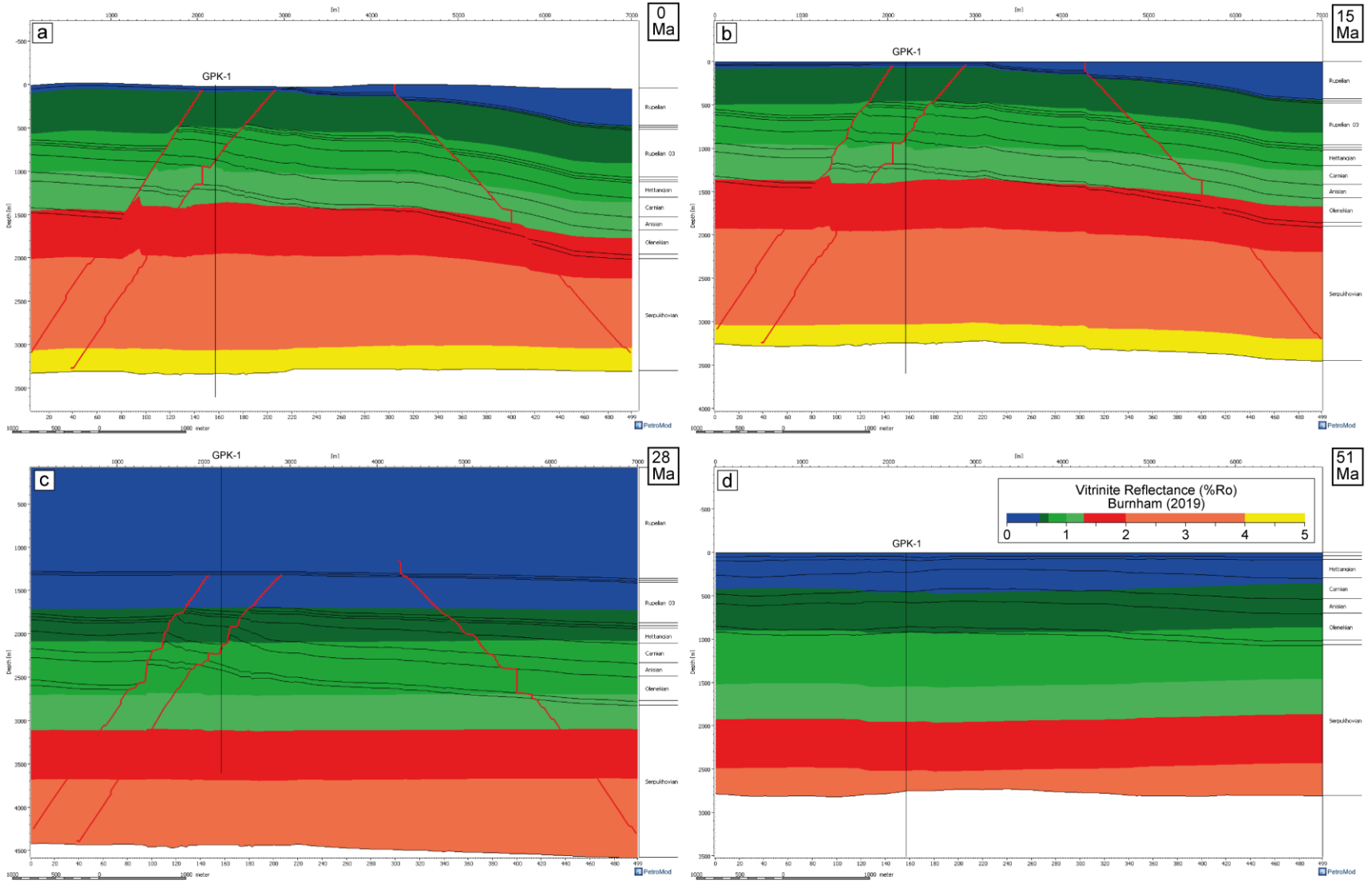
Annexe 9

Annexe 9: Tableau des résultats de la réflectance de la vitrinite et de la couleur de fluorescence des algues et des spores (Egs-Ploration) des échantillons de carottes de forage et de cuttings des puits de calibration utilisés dans les modèles thermiques 2D (résultats Rock-Eval associés dans Annexe 5).
Abréviations : Prof. : profondeur ; Dev. Std. : déviation standard ; Nb. : nombre ; Conf. : confiance ; Y : jaune ; O : orange ; M : moyen ; D : foncé ; G : vert.

Code puits	Localisation	Prof. (m)	Formation stratigraphique	Etage	PRV (%)	Dev. Std.	Nb.	Conf. (95%)	Zone de maurité thermique	Couleur de fluorescence des algues	Couleur de fluorescence des spores	PRV (%) estimé par la fluores--cence des spores
GPK-1	Kutzenhausen/ Soultz-sous-Forêts	625	Schistes Cartons	Toarcien	0.75	0.04	13	0.03	Pic de generation d'huile (0.7-0.9 %)	Y	MO+	0.65
		630	Calcaire de Kirrwiller/ Marnes à Septaria	Pliensbachien	0.74	0.08	20	0.04	Pic de generation d'huile (0.7-0.9 %)	Y	MO+	0.65
		640	Marnes à ovoïdes		0.81	0.06	18	0.03	Pic de generation d'huile (0.7-0.9 %)	Y	MO-DO	0.75
		735	Marnes et Calcaires à Gryphées	Hettangien/ Sinemurien	0.82	0.04	13	0.02	Pic de generation d'huile (0.7-0.9 %)	Y-YO	DO	0.80
GRT-1	Rittershoffen	435	Schistes à Poissons	Rupélien	0.76	0.06	12	0.04	Pic de generation d'huile (0.7-0.9 %)	Y-YO	DO	0.80
		1315	Couches à Dactylioceras	Toarcien	1.53	0.05	7	0.05	Condensat à gaz sec (1.4-2.0 %)	X	X	-
		1321	Schistes Cartons		1.65	0.06	16	0.03	Condensat à gaz sec (1.4-2.0 %)	X	X	-
		1327	Marnes à Septaria	Pliensbachien	1.90	0.06	14	0.04	Condensat à gaz sec (1.4-2.0 %)	X	X	-
		1430.5	Marnes et Calcaires à Gryphées	Hettangien/ Sinémurien	2.35	0.07	12	0.04	Gaz sec (2.0-4.0 %)	X	X	-
SCB F102	Scheibenhard	1655.9	Marnes et Grès de Schalkendorf	Aalénien	0.82	0.06	16	0.03	Pic de generation d'huile (0.7-0.9 %)	Y	MO+	0.65
		1768	Argiles d'Obermodern	Sinémurien	1.71	0.08	10	0.06	Condensat à gaz sec (1.4-2.0 %)	X	X	-
		1770	Marnes et Calcaires à Gryphées	Hettangien/ Sinémurien	0.57	0.06	15	0.03	Peu mature (0.5-0.6 %)	G	MO	0.60
SCB-101		1610.5	Marnes de Gundershoffen	Aalénien	0.93	0.05	8	0.04	Huile tardive et gaz humide (0.9-1.1 %)	X	X	-
RO1/4749	Auenheim/ Roeschwoog	1467.6	Couches de Pechelbronn sup.	Rupélien	0.66	0.05	20	0.02	Huile précoce (0.6-0.7 %)	X	LO-MO	0.55
		1958.5	Formation d'Ettendorf	Bajocien	1.35	0.07	12	0.05	Gaz humide/huile légère (1.1-1.4 %)	X	X	-
		2107.2	Marnes de Printzheim	Toarcien	1.63	0.08	13	0.05	Condensat à gaz sec (1.4-2.0 %)	X	X	-
		2277.7	Marnes et Calcaires à Gryphées	Hettangien/ Sinémurien	1.69	0.08	20	0.04	Condensat à gaz sec (1.4-2.0 %)	X	X	-

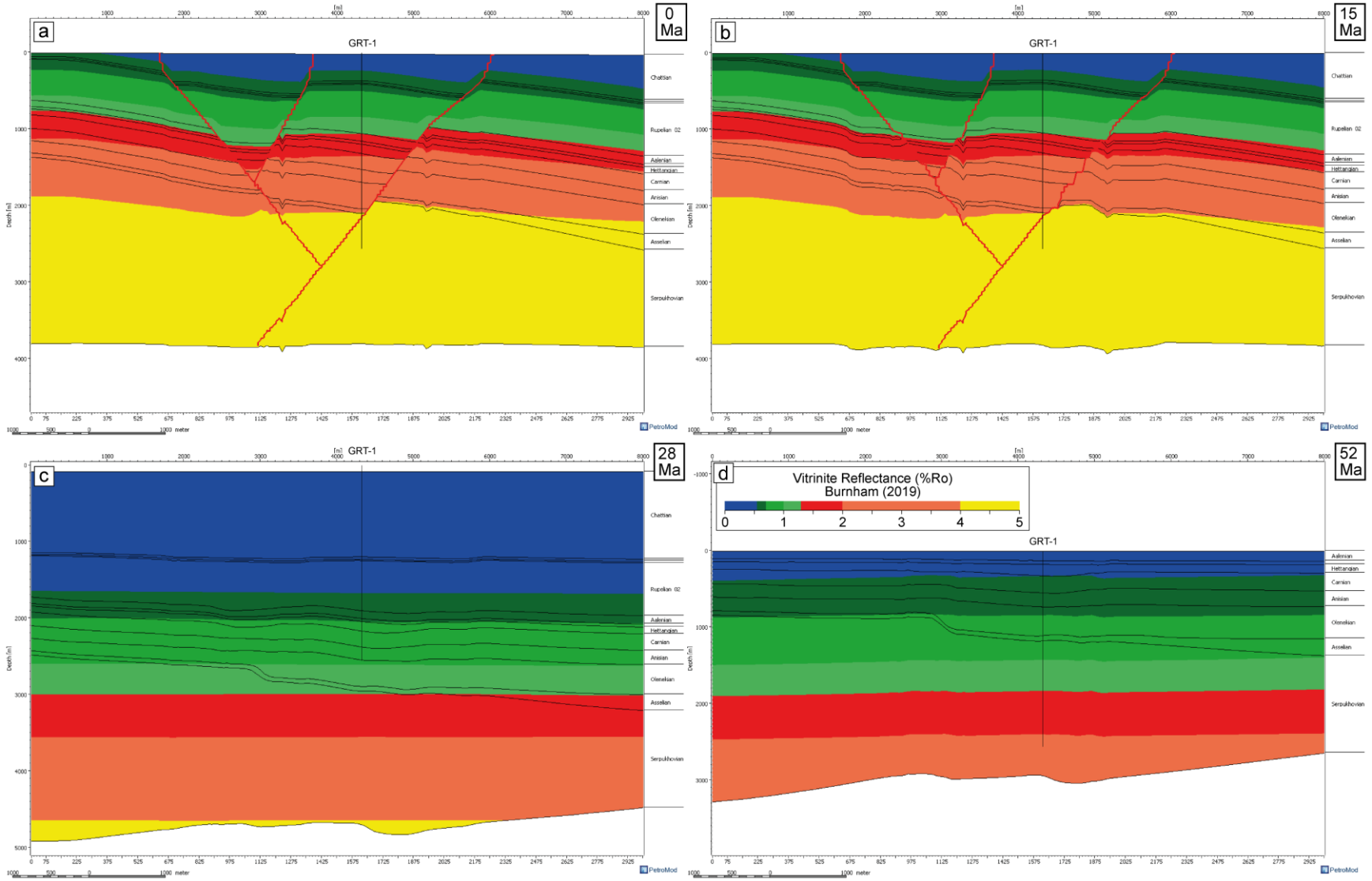
Annexe 10

Annexe 10: Evolution de %Ro simulé en 2D (Burnham, 2019) pour la coupe de Soultz-sous-Forêts, en tenant compte des conditions aux limites et des postulats définis, après calibration avec les mesures de %Ro du puits GPK-1. *a. Résultats de %Ro simulé (Burnham, 2019) après calibration à 0 Ma. b. Résultats à 15 Ma. c. Résultats à 28 Ma. d. Résultats à 51 Ma.*



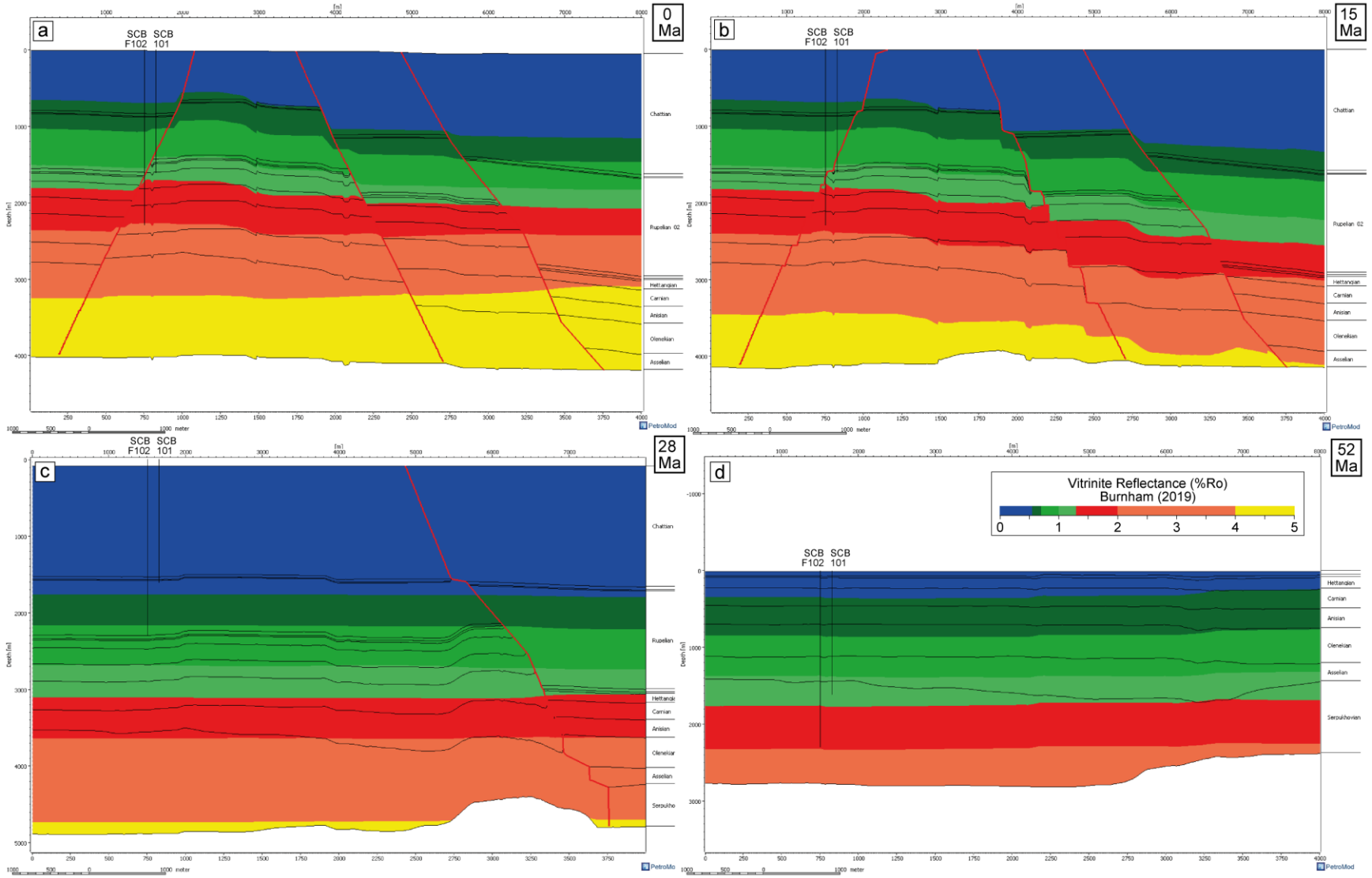
Annexe 11

Annexe 11: Evolution de %Ro simulé en 2D (Burnham, 2019) pour la coupe de Rittershoffen, en tenant compte des conditions aux limites (flux de chaleur de 130 mW/m² à 16 Ma et 150 mW/m² à 15 Ma) et des postulats définis, après calibration avec les mesures de %Ro du puits GRT-1. *a. Résultats de %Ro simulé (Burnham, 2019) après calibration à 0 Ma. b. Résultats à 15 Ma. c. Résultats à 28 Ma. d. Résultats à 52 Ma.*



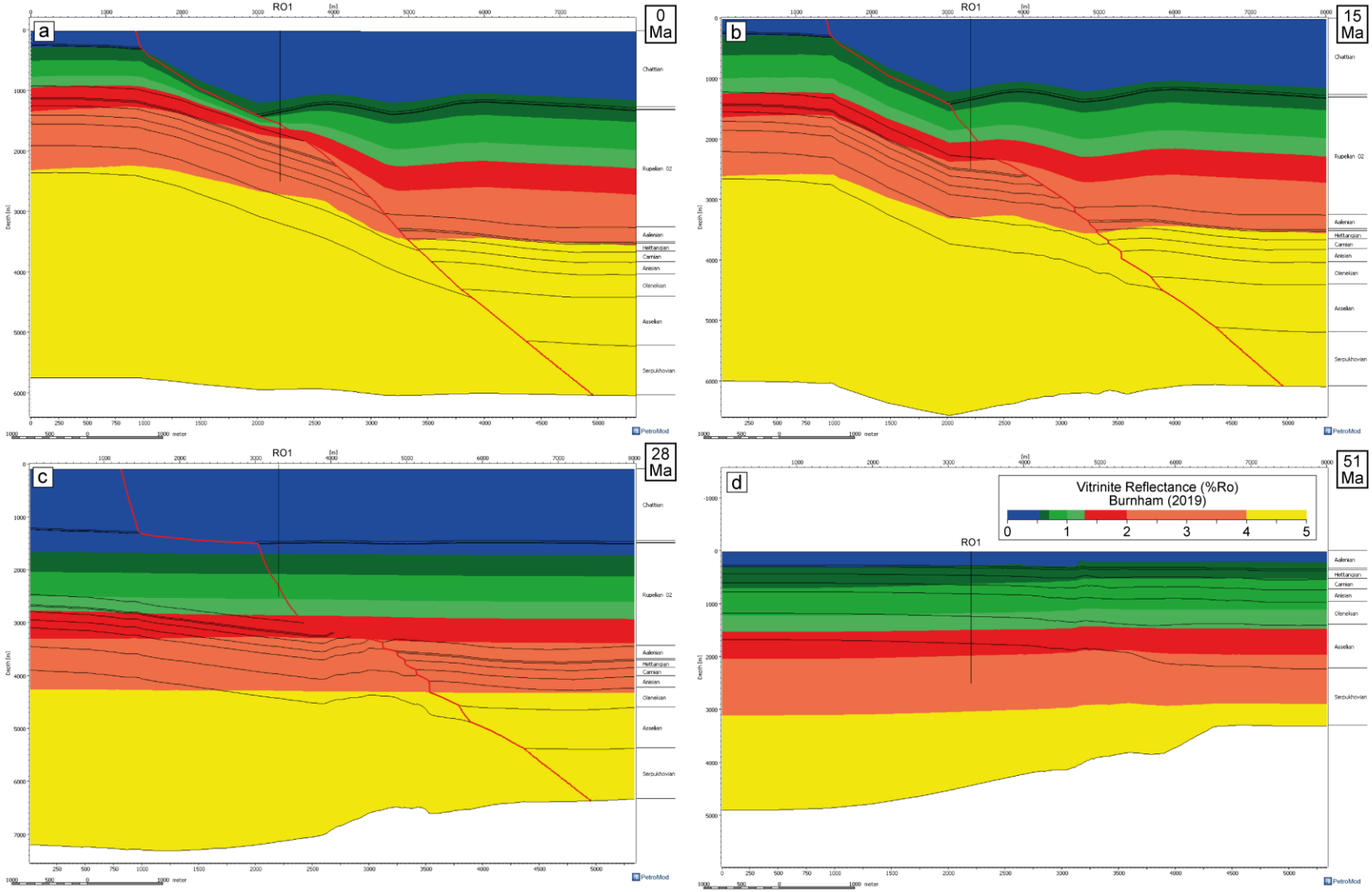
Annexe 12

Annexe 12: Evolution de %Ro simulé en 2D (Burnham, 2019) pour la coupe de Scheibenhard, en tenant compte des conditions aux limites et des postulats définis, après calibration avec les mesures de %Ro des puits SCB-101, SCB F102 et Scheibenhardt 2. *a. Résultats de %Ro simulé (Burnham, 2019) après calibration à 0 Ma. b. Résultats à 15 Ma. c. Résultats à 28 Ma. d. Résultats à 52 Ma.*



Annexe 13

Annexe 13: Evolution de %Ro simulé en 2D (Burnham, 2019) pour la coupe de Roeschwoog, en tenant compte des conditions aux limites et des postulats définis, après calibration de l'ouest de la coupe avec les mesures de %Ro du puits RO1. *a. Résultats de %Ro simulé (Burnham, 2019) après calibration à 0 Ma. b. Résultats à 15 Ma. c. Résultats à 28 Ma. d. Résultats à 51 Ma.*



Annexe 14

Annexe 14: Photo de la résurgence de Compet (Forêt d'Haguenau, Les Etangs), associée à un puits pétrolier fuyard.



Annexe 15

Annexe 15: Photo du-dessus de la cuve de rétention du puits pétrolier 2761 muni d'un séparateur à hydrocabures (la cuve ouverte en haut à gauche est reliée à la cuve de rétention à eau).



Résumé

Le réchauffement climatique est une préoccupation mondiale majeure. Face à ce défi, une approche intégrée dans l'exploration, l'exploitation et l'utilisation des réservoirs géologiques comme sources d'énergie et comme stockages souterrains est cruciale. Dans ce contexte, le Fossé Rhénan se révèle être une des cibles privilégiées en Europe. Cependant, la complexité géologique du bassin et la coexistence des systèmes pétroliers et géothermiques entraînent des difficultés majeures pour caractériser précisément les propriétés des réservoirs et comprendre la dynamique des fluides. Ces propriétés sont principalement gouvernées par l'histoire thermique et d'enfouissement du bassin, qui influe aussi sur l'évolution de la matière organique. Les propriétés de celle-ci, intégrées à la reconstruction de bassin, fournissent un cadre cohérent et complémentaire pour la reconstitution de l'histoire de l'enfouissement, de la thermicité, de la génération de fluide et de leur migration. Ainsi, une évolution du sous-bassin de Pechelbronn est proposée considérant : 1) les fluides hydrocarbonés, leur(s) source(s) et leurs relations génétiques ; 2) la reconstruction des moments clés de leur génération, expulsion, migration, dysmigration ; et 3) les altérations thermiques et biologiques des pétroles. L'intégration des résultats de géochimie organique à la modélisation thermique de bassin (1D et 2D), supportée par la géologie du Fossé Rhénan, a permis de reconstituer l'histoire thermique et d'enfouissement du sous-bassin de Pechelbronn (périodes pré-, syn- et post-rift ; du Permien à l'actuel), d'apporter des aides dans la caractérisation des réservoirs (évolution des conditions de pression et de température ; moment de chargement des réservoirs) et de proposer un scénario évolutif des circulations de fluides hydrothermaux et hydrocarbonés sous formes de blocs 3D conceptuels.

Mots-clés : Hydrocarbures ; Schistes Cartons ; Hettangien/Sinémurien ; Modélisation thermique de bassin ; Scénario de circulation de fluides ; Fossé Rhénan.

Abstract

Global warming is a major worldwide concern. Faced with this challenge, an integrated approach to the exploration, exploitation and use of geological reservoirs as energy sources and underground storage is crucial. In this context, the Upper Rhine Graben is one of Europe's prime targets. However, the geological complexity of the basin and the coexistence of petroleum and geothermal systems cause major difficulties in accurately characterizing reservoir properties and understanding fluid dynamics. These properties are mainly governed by the thermal and burial history of the basin, which also influences the evolution of organic matter. Its properties when integrated into basin reconstruction provide a consistent and complementary background to the reconstruction of burial, thermal, fluid generation and migration histories. Thus, an evolution of the Pechelbronn sub-basin is proposed considering 1) hydrocarbons fluids, their source(s) and genetic relationships; 2) the reconstruction of key moments in their generation, expulsion, migration, dysmigration; and 3) the oil thermal and biological alterations. The integration of organic geochemical results with basin thermal modelling (1D and 2D), supported by the geology of the Upper Rhine Graben, has enabled the reconstruction of the thermal and burial history of the Pechelbronn sub-basin (pre-, syn- and post-rift periods; from Permian to present day), to help characterize the reservoirs (evolution of pressure and temperature conditions; reservoir loading times) and to propose an evolving scenario for hydrothermal and hydrocarbon fluids circulations by conceptual 3D blocks.

Keywords: Hydrocarbons; Posidonia Shale; Hettangian/Sinemurian; Thermal basin modelling; Fluid circulations scenario; Upper Rhine Graben.