



**HAL**  
open science

# Les silex cérébroïdes du crétacé de la "fosse vocontienne" de la montagne de Lure et du mont Ventoux : Etude pétrographique et géochimique

Michel Rio

► **To cite this version:**

Michel Rio. Les silex cérébroïdes du crétacé de la "fosse vocontienne" de la montagne de Lure et du mont Ventoux : Etude pétrographique et géochimique. Stratigraphie. Université de Lyon, 1970. Français. NNT: . tel-00795274

**HAL Id: tel-00795274**

**<https://theses.hal.science/tel-00795274>**

Submitted on 27 Feb 2013

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

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



THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE  
DE SEDIMENTOLOGIE

par

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 1  
INSTITUT DE GÉOLOGIE  
DOCUMENTATION15, RUE MAURICE GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TÉL. (33) 76 63 59 66  
FAX. (33) 76 87 82 43

M i c h e l R I O

Les silex cérébroïdes du Crétacé de la "Fosse vocontienne", de la Montagne  
de Lure et du Mont Ventoux - Etude pétrographique et géochimique.Thèse soutenue le 19 décembre 1970  
devant la commission d'examenUniv. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GEOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

JURY : Messieurs

J. FLANDRIN Président

M. CHENEVOY Examineurs

P. COTILLON

30 AOUT 2003

BERRIAUX  
~~Michel RIBOULE~~

UNIV

INS

DOC

15, RUE MAURICE GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TÉL. (33) 76 63 59 66  
FAX. (33) 76 87 82 43

Il m'est agréable de pouvoir remercier Monsieur le professeur J. Flandrin pour les encouragements qu'il m'apporte dans mon travail. Il m'a permis de découvrir que la pétrographie des silex est infiniment plus intéressante qu'il n'y paraît au premier abord.

Je remercie, bien sûr, Monsieur le professeur M. Chenevoy dont les remarques, tant sur la forme que sur le fond, m'ont été très utiles.

Je remercie également Monsieur P. Cotillon avec qui j'ai eu de nombreuses discussions, et qui m'a permis de connaître l'efficacité du travail d'équipe. Qu'il sache que c'est toujours avec beaucoup de plaisir et avec grand profit que je travaille à ses côtés.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le professeur Tousset qui a bien voulu se charger de l'analyse par activation neutronique de quelques échantillons.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire, chercheurs et techniciens sans l'aide desquels je n'aurais pu mener ce travail à son terme.

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
INSTITUT DE GÉOLOGIE  
DOCUMENTATION  
15, RUE MAURICE GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TÉL. (33) 76 63 59 66  
FAX. (33) 76 87 82 43

10153466

LES SILEX CEREBROIDES DU CRETACE DE LA "FOSSE VONCONTIENNE",  
DE LA MONTAGNE DE LURE ET DU MONT VENTOUX.

ETUDE PETROGRAPHIQUE ET GEOCHIMIQUE

---oO---

Résumé

Les silex cérébroïdes sont des nodules calcaréo-siliceux zonés connus actuellement dans certains niveaux crétacés du Mont Ventoux, de la Montagne de Lure, du Diois, des Baronnies et du Vercors. Ils renferment en moyenne 54 % de  $\text{SiO}_2$ , 44 % de  $\text{CaCO}_3$ , un peu moins de 2 % d'argiles, de sulfures, de dolomite et de matière organique. Ils se sont formés par silicification rythmique et centrifuge d'un sédiment calcaire - intrabio micrite le plus souvent - à caractère réducteur, contenant en moyenne 11 % de  $\text{SiO}_2$ , 87 % de  $\text{CaCO}_3$ , 2 % d'argiles, de sulfures, de dolomite et de matière organique. Ils se sont développés à l'intérieur du sédiment, sans en perturber ni la texture, ni la structure, au tout début de la diagenèse (après le début de la formation de la pyrite, avant les recristallisations diagenétiques).

S O M M A I R E

|  |    |    |
|--|----|----|
| Résumé . . . . .                                       | p. | 1  |
| Sommaire . . . . .                                     |    | 2  |
| INTRODUCTION . . . . .                                 |    | 4  |
| <br>   |    |    |
| <u>Première Partie. Etude pétrographique</u> . . . . . |    | 9  |
| <br>   |    |    |
| I. CARACTERES MACROSCOPIQUES . . . . .                 |    | 9  |
| <br>   |    |    |
| A. Type général . . . . .                              |    | 9  |
| B. Types particuliers . . . . .                        |    | 15 |
| <br>   |    |    |
| II. CARACTERES MICROSCOPIQUES . . . . .                |    | 23 |
| <br>   |    |    |
| A. Remarques générales . . . . .                       |    | 23 |
| B. Composition minéralogique . . . . .                 |    | 24 |
| C. Les calcaires . . . . .                             |    | 24 |
| D. Les silex . . . . .                                 |    | 26 |
| 1. Caractères généraux . . . . .                       |    | 26 |
| 2. Minéralogie de la silice . . . . .                  |    | 26 |
| 3. Les deux modes de silicification . . . . .          |    | 27 |
| 4. La zonation . . . . .                               |    | 28 |
| R. Relations calcaires-silex . . . . .                 |    | 28 |
| <br>   |    |    |
| III. RESUME ET CONCLUSIONS . . . . .                   |    | 31 |

• Deuxième Partie. Etude chimique . . . . . p. 37

I. COMPOSITION CHIMIQUE . . . . . 38

    A. Remarques sur les compositions globales . . . . . 39

    B. Comparaison des compositions chimiques entre les roches  
        des différents étages . . . . . 43

II. ETUDE DES CORRELATIONS . . . . . 47

    A. Corrélations entre éléments . . . . . 47

        1. Corrélations entre éléments majeurs . . . . . 55

        2. Corrélations entre éléments majeurs et éléments  
            en trace . . . . . 60

        3. Corrélations entre éléments en trace . . . . . 61

    B. Corrélations entre les calcaires et les silex . . . . . 63

III. REMARQUES ET CONCLUSIONS . . . . . 65

IV. ANALYSES ISOTOPIQUES . . . . . 74

CONCLUSION . . . . . 75

BIBLIOGRAPHIE . . . . . 77

ANNEXES . . . . . 80

    1. Résultats analytiques . . . . . 81

    2. Localisation des échantillons . . . . . 89

    3. Traitement des échantillons . . . . . 91

    4. Techniques analytiques . . . . . 92

    5. Conclusions pratiques . . . . . 96

I N T R O D U C T I O N

"Sur la crête de Lure et sur le versant sud de cette chaîne, des dalles sonores, blanchâtres, à cassure tranchante, légèrement marneuses, couvertes d'empreintes mécaniques serpentiformes et des calcaires à silex en bancs minces s'observent à ce niveau. Les rognons siliceux qu'ils renferment ont généralement une apparence mamelonnée caractéristique et leur surface simule assez bien les circonvolutions d'un cerveau humain.

Ces silex, d'aspect cérébroïde, présentent une couche extérieure poreuse et roussâtre qui se décalcifie par exposition aux agents atmosphériques, ce qui fait ressembler alors ces nodules à des scories calcinées".

C'est par ces quelques lignes que W. Kilian, en 1836, dans sa "Description géologique de la Montagne de Lure", décrit et nomme pour la première fois ce type d'accident siliceux qu'il a rencontré dans le Barrémien. Par la suite, quelques auteurs (J. Flandrin, 1963 ; R. Busnardo et G. Foury, 1966) mentionnent l'existence de ces silex. Seul J. Flandrin (1963) en donne une description détaillée et propose une hypothèse concernant leur mode de formation.

Ces silex n'étaient signalés que dans le Barrémien et le Bédoulien de la Montagne de Lure et du Mont Ventoux. En réalité leur extension stratigraphique et géographique est beaucoup plus grande. J'ai pu, en effet, en récolter dans le Tithonique, l'Hauterivien, le Barrémien, le Bédoulien, le Turonien et le Sénonien dans toute la région étudiée, c'est-à-dire celle comprise entre le Vercors au Nord, le Tertiaire de la Vallée du Rhône à l'Ouest, l'ensemble Ventoux-Lure au Sud et les vallées du Buech et de la Durance à l'Est (fig. 1, 2 et 3).

Figure 1. Répartition des silex cérébroïdes dans le Barrémien.

Figure 2. Répartition des silex cérébroïdes dans le Bédoulien.

Figure 3. Répartition des silex cérébroïdes

- Tithonique      ◆ Turonien
- ◇ Hauterivien    ▼ Sénonien

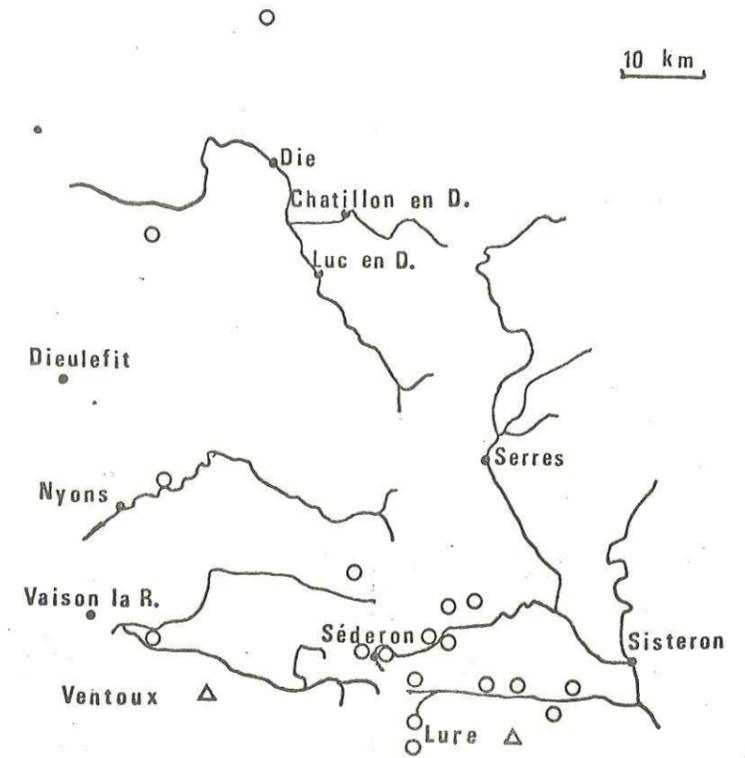


Figure 1

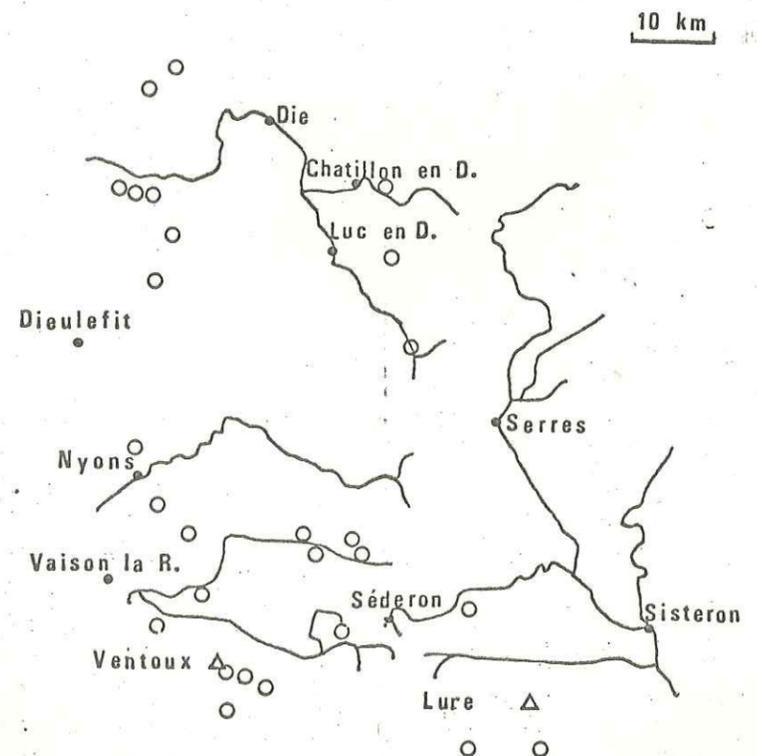


Figure 2

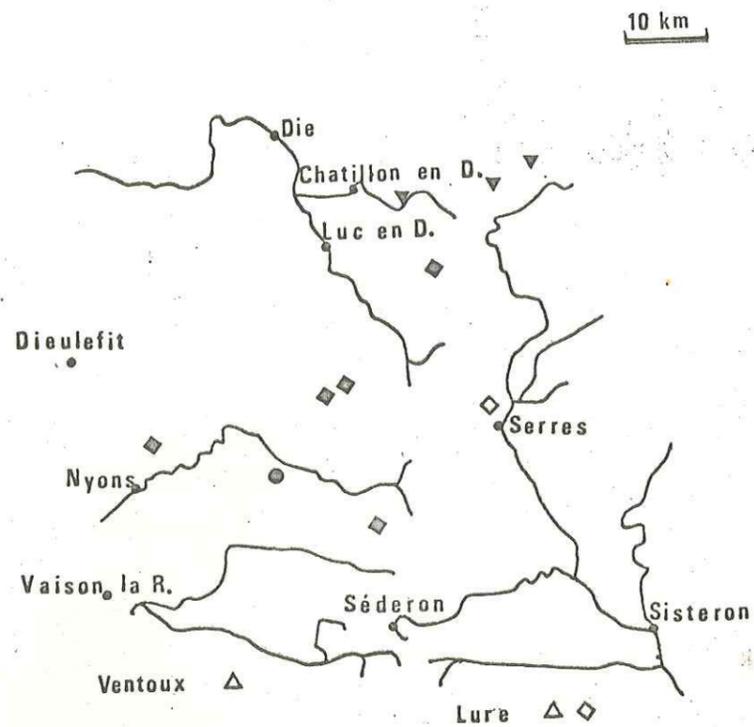


Figure. 3

Le but de ce travail est de fournir une description pétrographique de ces silex, le résultat des diverses études chimiques dont ils ont fait l'objet et, en fin de compte, d'essayer de cerner les conditions qui ont présidé à leur formation.

Première Partie :

ETUDE PETROGRAPHIQUE

I. CARACTERES MACROSCOPIQUES

A. Type général.

Les silex cérébroïdes typiques forment des masses grossièrement sphériques ou, le plus souvent, fusiformes ou lenticulaires. Il en existe même de très allongés qui constituent des lits de longueur modeste. Leurs contours sont toujours nettement définis. Leur taille varie de quelques centimètres à un mètre environ. Leur originalité tient à l'association constante de deux caractères : la forte proportion de carbonates qu'ils renferment et l'aspect de leur zonation. On peut ajouter que leur partie centrale, dont le volume est variable selon les échantillons, n'est pas zonée (fig. 6).

Leur teneur en carbonates varie de 10 à 70 %. Elle est en moyenne de 44 % (voir deuxième partie et analyses chimiques en annexe).

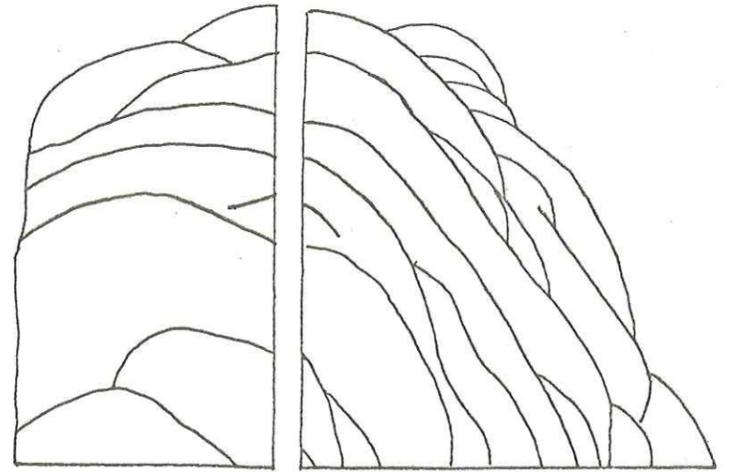
Les zones (fig. 4, 5 et 6) ne sont pas concentriques et se recouvrent très incomplètement en formant des masses amiboïdes dont la convexité générale est tournée vers l'extérieur ; elles se terminent en biseau contre les masses voisines. Une pellicule, épaisse de quelques dixièmes de millimètre, légèrement plus foncée que le reste de la roche, constitue leur limite externe. Cette limite peut s'interrompre brusquement et deux zones sont alors en continuité par leur partie interne. C'est elle qui souligne le contour des silex et les sépare du calcaire encaissant.

La répartition des zones autour de la masse centrale homogène est la même dans toutes les directions. Leur épaisseur, très variable dans l'ensemble - de moins de un millimètre à plusieurs centimètres -, semble assez constante pour les silex d'un même affleurement, et ne paraît pas liée à la taille

Dessin de 3 sections perpendiculaires les unes aux autres de deux silex cérambroïdes.

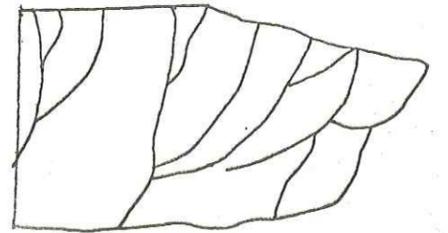
Figure 4. Barrémien. Route du col du Rousset.

Figure 5. Bédoulien. Mont Ventoux



1 cm

Figure 4



1 cm

Figure 5

Figure 6. Dessin d'une section de silex cérébroïde avec cortex de décalcification.  
Barrémien. Montagne de Lure.

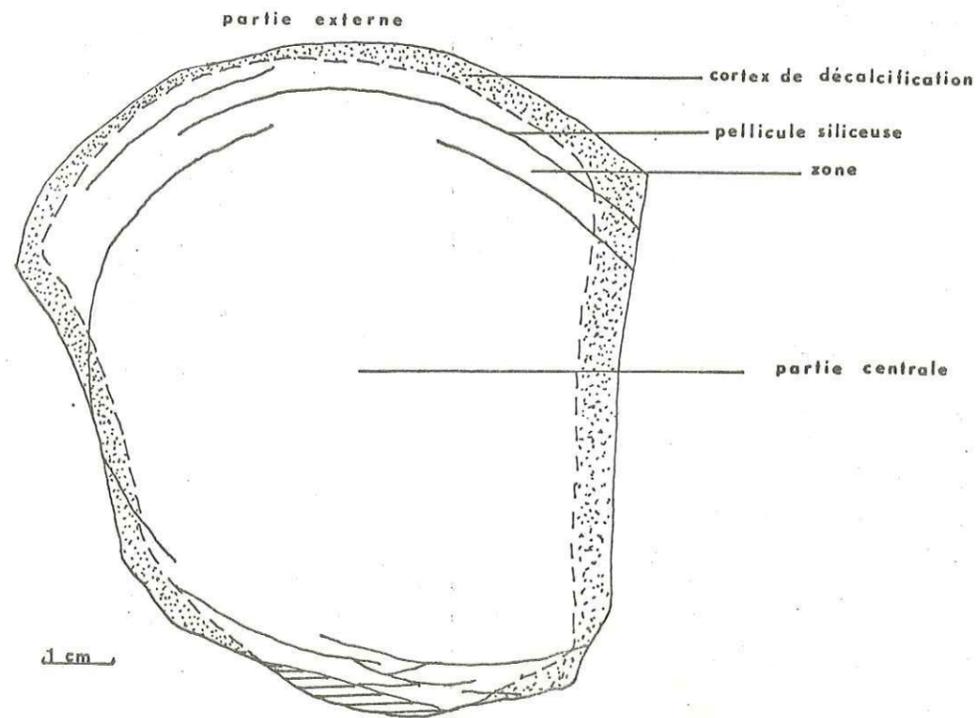


Figure 6

du nodule. Elle est similaire pour les zones des parties inférieures et supérieures des amas lenticulaires, mais augmente légèrement pour les parties latérales. On peut attribuer ce fait à un léger écrasement du nodule au cours de la compaction du sédiment.

Une autre observation rejoint celle-ci : à la surface d'un nodule du Bédoulien du mont Ventoux, on remarque une cassure longue de 6 cm environ. Les deux lèvres de cette cassure forment un ressaut d'un demi centimètre au maximum. Elles interrompent les contours des "circonvolutions" qui cependant se correspondent nettement sur chacune d'elles. Cette "figure de charge" montre que le nodule a été soumis à des contraintes anisotropes alors qu'il était déjà complètement formé, mais que sa solidification, bien que déjà avancée, n'était pas encore totale.

Les silex cérébroïdes sont toujours contenus à l'intérieur des bancs de calcaire. Il n'en a jamais été récolté en interbanc. Plusieurs observations soulignent l'association intime du silex au calcaire qui l'entoure :

- les calcaires sénoniens de la région de la Jarjatte (près de Lus-la-Croix-Haute) sont finement et nettement lités; les lits, alternativement gris sombre et gris clair, de quelques millimètres d'épaisseur, se continuent dans les silex cérébroïdes; curieusement, les lits gris clair dans le calcaire ont une teinte noire dans le silex alors que les lits gris plus sombre deviennent gris clair; mais la disposition, l'épaisseur et la régularité des lits sont parfaitement conservées; fait remarquable, le litage et la zonation se recoupent sans aucune perturbation de l'un ou de l'autre; des observations analogues peuvent être faites pour certains niveaux du Barrémien de la Montagne de Lure;

- les silex cérébroïdes font normalement corps avec la roche encaissante; à l'affleurement ils s'en distinguent par une teinte parfois à peine plus foncée que celle du calcaire, parfois nettement plus sombre; ils n'ont ni l'éclat, ni la cassure des nodules siliceux banaux; ils raient l'acier du marteau mais ils font effervescence à l'acide chlorhydrique si l'on gratte la cassure avec une lame de couteau; mise à part la teinte et

la zonation; ils ont le plus souvent l'aspect de la roche qui les entoure; s'ils s'en détachent naturellement, ils sont entourés d'un cortex blanchâtre, léger, poreux, friable, d'épaisseur variable et qui peut rester en saillie sur l'affleurement; ce cortex est entièrement siliceux et en complète discordance avec la zonation (fig. 6); il résulte donc d'une décalcification superficielle du nodule par les eaux météoriques; cette décalcification peut du reste affecter la totalité du nodule; si au contraire, comme c'est le cas le plus fréquent, les silex restent solidement liés au calcaire, seule, une attaque à l'acide, permet de les en dégager totalement.

Leur aspect extérieur, irrégulièrement mamelonné, évoque effectivement un cortex cérébral.

#### B. Types particuliers.

En plus des silex cérébroïdes types, j'ai pu récolter un certain nombre d'accidents siliceux qui s'y rattachent par la présence de zones et, le plus souvent, une teneur élevée en carbonates. Ils peuvent se regrouper en trois catégories : les nodules fortement siliceux, les couches calcaréo-siliceuses cérébroïdes, et les enclaves.

1. Les nodules fortement siliceux. Le nodule le plus riche en silice (89 %  $\text{SiO}_2$ , 9 %  $\text{CaCO}_3$ , voir analyse 69-28-1 en annexe) a été récolté dans le Bédoulien à l'Est du hameau de la Chaudière. C'est un silex noir, brillant, à cassure conchoïdale, qui a tout à fait l'aspect d'un silex banal. Mais des zones de type cérébroïde s'y distinguent nettement. Un autre nodule, un peu analogue à celui-ci a été observé dans le Bédoulien au NW de Banon. Sa teneur en carbonate est vraisemblablement plus forte que dans le cas précédent, mais la proportion de silice augmente progressivement vers le centre du nodule.

2. Couches ou enveloppes cérébroïdes. Certains nodules de silex, voire des lits siliceux, sont bordés par une couche calcaréo-siliceuse présentant les caractères de silex cérébroïdes. Les relations entre la partie franchement siliceuse et cette "couche" cérébroïde sont des plus variées. Dans le cas des nodules, la partie siliceuse se trouve au centre et elle est entourée

d'une façon irrégulière par la couche cérébroïde (fig. 7). Dans le cas des bancs siliceux, la partie cérébroïde forme des masses aplaties qui se greffent sur leur bord inférieur et/ou supérieur. Elle est souvent strictement limitée à l'un d'eux (partie inférieure dans les calcaires bédouliens du Rieu Sec à Châteauneuf-de-Bordette -fig. 8-). Elle peut être aussi contenue à l'intérieur du banc siliceux (même endroit que précédemment). Le passage du silex cérébroïde au silex franc est toujours parfaitement net. Il y correspond une interruption brutale de la zonation (fig. 7 et 8). Ce type d'accident siliceux se rencontre surtout dans le Bédoulien (vallée de l'Ouvèze, vallée de l'Auzance à l'Est de Lachau, N-W de Bourdeaux, lit du Rieu Sec au Sud de Nyons). Il se trouve également dans le Tithonique le long de la route du col de Soubeyran, dans l'Hauterivien au NW de Serres et dans le Turonien, le long de la route du col de Pré Guitar.

3. Enclaves. J'ai pu observer, dans le Bédoulien, à l'Est de Chatillon-en-Diois et le long de la route descendant du refuge de Lure à St-Etienne-les-Orgues, à l'intérieur de très grosses masses de silex, des "enclaves" calcaréo-siliceuses de quelques centimètres, nettement délimitées, et présentant quelques zones tout à fait identiques à celles des silex cérébroïdes.

Inversement, dans un nodule cérébroïde du Bédoulien inférieur du Mont Ventoux<sup>(1)</sup>, on remarque de petites taches de silex blanc sur lesquelles viennent s'appuyer les zones dont le tracé est visiblement modifié à leur contact (fig. 9).

En ce qui concerne les couches et les enclaves cérébroïdes, il semble évident que deux phases distinctes de silicification sont intervenues : une première a permis la formation de nodules ou de lits de silex cérébroïdes; une seconde a abouti à la constitution de nodules ou de lits de silex banal et a partiellement effacé les structures antérieures. Ces accidents siliceux ont donc une histoire complexe : ils se sont formés au moins en deux temps. Mais le fait que la silicification secondaire ait oblitéré en grande partie la

---

(1) Je dois cet échantillon à l'amabilité de Melle G. Foury.

Figure 7. Schéma d'après photo d'un nodule de silex partiellement entouré d'une couche calcaréo-siliceuse zonée. Noter l'interruption brutale de la zonation au niveau du silex franc. Bédoulien - Vallée de l'Ouvèze.

-  couche calcaréo-siliceuse zonée
-  silex franc
-  calcaire

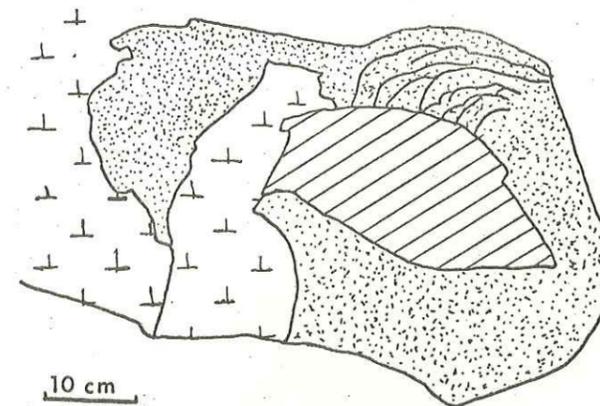


Figure 7

Figure 8. Dessin montrant les relations entre un lit siliceux et une couche cérébroïde. Noter l'interruption brutale des zones au contact du silex franc. Bédoulien - Lit du Rieu Sec - Châteauneuf-de-Bordette.

-  partie calcaréo-siliceuse
-  silex franc
-  calcaire
-  calcaire partiellement silicifié

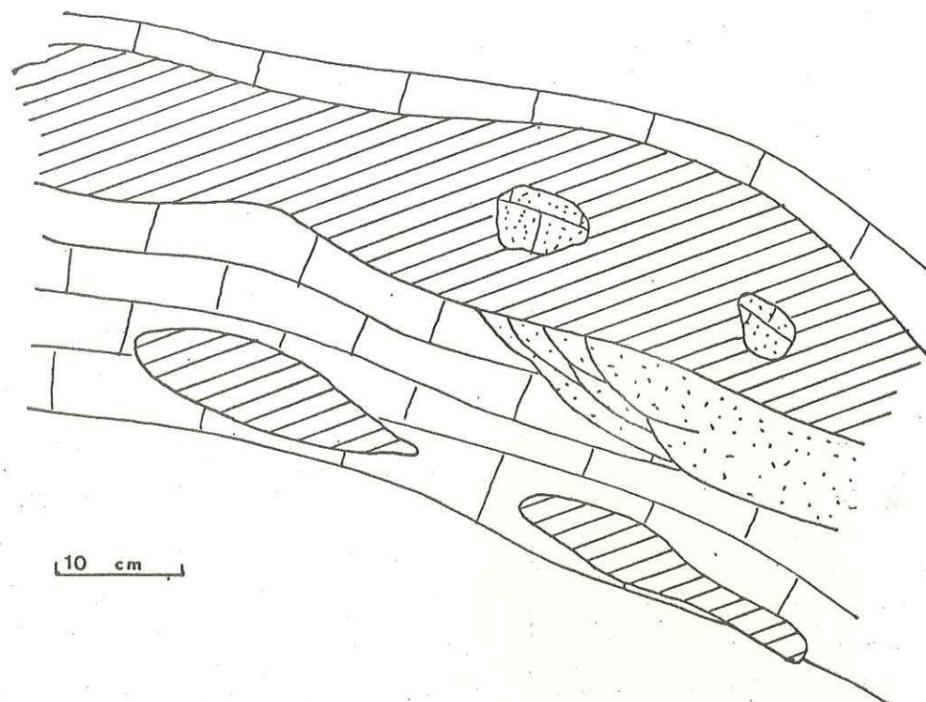


Figure 8

Figure 9. Dessin d'une section d'un fragment de silex cœrobroûde renfermant de petites inclusions siliceuses sur lesquelles viennent s'appuyer les zones.  
Bédoulien inférieur - Mont Ventoux.

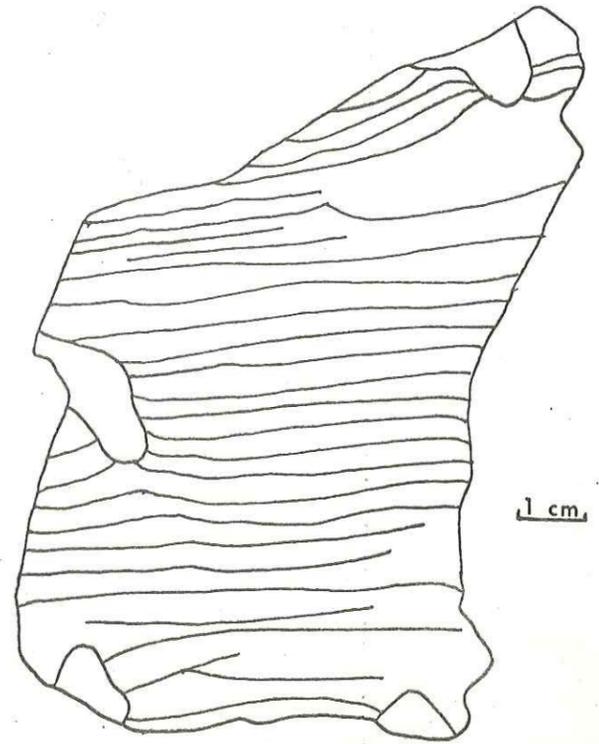


Figure 9

structure originelle conduit à poser la question suivante : certains accidents siliceux apparemment banaux ne sont-ils pas passés par un stade cérébroïde qui aurait disparu lors d'une autre phase de silicification ?

C'est, parmi d'autres, un problème qui sera abordé lors de l'étude, en cours, des accidents siliceux du Crétacé de la "fosse vocontienne".

## II. CARACTERES MICROSCOPIQUES.

### A. Remarques générales.

L'étude au microscope des silex cérébroïdes et des calcaires qui les contiennent impose trois remarques générales.

1. Il est très difficile de distinguer la silice dans ces silex. Elle n'apparaît avec une certaine netteté qu'au niveau de la pellicule qui sépare deux zones voisines. Cette pellicule n'est jamais entièrement siliceuse et ne correspond qu'à la partie la plus riche en silice de la zone qu'elle recouvre et qu'elle délimite. Le reste de la roche donne l'impression d'être uniquement constitué de carbonates. Toutefois une nette différence de teinte apparaît entre le calcaire et le silex, ce dernier étant plus clair que la roche avoisinante.

2. Mise à part la présence de silice, il y a identité absolue entre le microfaciès du silex et celui de la roche encaissante : composition minéralogique, nature des restes organiques, caractères du ciment, structure, toutes ces caractéristiques demeurent inchangées de part et d'autre de la limite entre calcaire et silex.

3. Il faut souligner, enfin, une remarquable uniformité du faciès des calcaires contenant des silex cérébroïdes, quel que soit l'étage considéré. Ce sont essentiellement des intrabiomicrites<sup>(1)</sup> présentant parfois de légères recristallisations. Dans le Turonien et le Sénonien, on trouve aussi des biomicrites.

(1) Dans un but de concision, la terminologie de R. Folk (1959 et 1963) a été utilisée dans tout ce travail.

### B. Composition minéralogique

L'observation au microscope des calcaires et des silex ne révèle la présence que de calcite, de calcédoine et de pyrite.

Les diffractogrammes de rayons X de la roche totale mettent en évidence la calcite, le quartz<sup>(1)</sup> et de faibles quantités de dolomite.

L'étude diffractométrique de la phase argileuse s'est révélée très difficile. Du fait que les quantités d'argiles sont très faibles et qu'au contraire celles de silice sont très importantes, aussi bien dans les calcaires que dans les silex, la préparation de lames selon la technique des agrégats orientés a donné des résultats très médiocres : la silice n'étant pas suffisamment éliminée de la suspension, même après de longs temps de sédimentation, l'orientation des plaquettes argileuses s'est mal faite et leur proportion a été trop faible pour que les pics de diffractions soient nets. Dans quelques rares cas, de l'illite et de la montmorillonite ont pu être mises en évidence.

La présence de matière organique est attestée par deux faits : l'odeur fétide que dégage la roche lorsqu'on la casse, et la présence d'un résidu brun noirâtre qui surnage lors d'une attaque fluorhydrique et qui peut être oxydé par l'acide perchlorique.

En résumé, les silex cérébroïdes et les calcaires qui les entourent sont constitués essentiellement de calcite et de calcédoine. Ils renferment de faibles quantités de pyrite et de dolomite. La phase argileuse, très peu importante, semble formée d'un mélange d'illite et de montmorillonite. Ils contiennent en outre un peu de matière organique.

### C. Les calcaires

Les calcaires hauteriviens à silex cérébroïdes sont tous des intrabiomicrites. Ils renferment des spicules épigénisés en calcite, des fragments

(1) la calcédoine a les mêmes caractéristiques radiocristallographiques que le quartz dont elle est une variété partiellement "désorganisée".

de foraminifères, des débris de test d'échinodermes, parfois nourris par de la calcite, et de nombreux intraclasts micritiques (30 à 200 microns environ). Ces éléments sont noyés dans un ciment micritique très fin qui est parfois nettement et fortement recristallisé (échantillon 68 - 13 - 2 qui renferme encore des plages micritiques intactes). Il contient en outre quelques petits grains de quartz anguleux.

Les calcaires barrémiens et bédouliens ont des faciès similaires. Il semble impossible de les distinguer les uns des autres au microscope. Ce sont aussi des intrabiomicrites contenant des débris de foraminifères, des fragments de test d'échinodermes parfois nourris de calcite, de rares "vertèbres" d'holoturies, enfin, des intraclasts de micrite dont l'abondance est très variable. La présence de spicules épigénisés en calcite n'est pas générale. On observe parfois de petits cubes de pyrite, de très rares taches de phosphates, de minuscules grains de quartz détritiques. Le ciment, micritique, peut être partiellement recristallisé, mais jamais totalement. Les seules variations autour de ce type, portent sur la taille des débris d'organismes (principalement ceux d'échinodermes) et sur la proportion de ciment. La taille des intraclasts varie peu.

Les calcaires turoniens sont des biomicrites ou, plus rarement, des intrabiomicrites très riches en débris d'organismes. Les spicules épigénisés en calcite sont très nombreux. Ils voisinent avec des foraminifères (surtout des globigérines). Les débris d'échinodermes sont petits et rares. La roche peut contenir des traces de phosphates et de glauconie. Le ciment micritique est sombre, homogène et d'une très grande finesse.

Le faciès des calcaires sénoniens diffère peu de celui des calcaires turoniens. Il s'agit également de biomicrites riches en débris organiques. Les fragments de tests d'échinodermes sont plus gros et beaucoup plus abondants qu'au Turonien. Les spicules sont épigénisés en calcite. Il y a quelques fragments de foraminifères. Le ciment micritique contient également du quartz détritique.

#### D. Les silex

Il n'est pas utile de reprendre la description de la phase carbonatée des silex qui est, en tous points identique à celle des calcaires. J'envisagerai donc dans ce paragraphe les relations entre celle-ci et la phase siliceuse.

1. Caractères généraux. Les deux particularités notées lors de l'observation macroscopique, teneur élevée en carbonates et zonation, se retrouvent, bien sûr, lors de l'étude des lames minces. La première, comme on l'a fait remarquer plus haut, est la plus évidente : il est, dans certains échantillons présentant pourtant tous les caractères macroscopiques des silex cérébroïdes, très difficile de voir la silice. Ceci tient à deux raisons. Si la zonation est très large, la lame peut avoir été taillée au milieu d'une seule zone sans que ses limites apparaissent. Or, c'est très souvent au niveau de celles-ci que la silice s'observe le mieux. D'autre part certains silex ont une faible teneur en  $\text{SiO}_2$  (30 % environ, voir analyses chimiques en annexe). De ce fait, même si la zonation est étroite, la silice peut ne pas être très visible au microscope. Quoiqu'il en soit, il faut travailler avec de forts grossissements (250 ou 500) pour pouvoir observer correctement la silice, tout au moins celle qui est engagée dans le ciment.

2. Minéralogie de la silice. Il est possible de distinguer deux formes de silice. Celle qui est engagée dans le ciment est constituée de cristaux minuscules dont la biréfringence vraie n'est évidemment pas déterminable. Elle forme un fond gris sombre piqueté de quelques taches brillantes. Il s'agit vraisemblablement de cryptocalcédoine (W.E. Smith, 1969). Les diffractogrammes de rayons X montrent toutes les raies du quartz, ce qui dénote l'existence d'une forme bien cristallisée et exclue la présence de quantités notables d'opale. Lorsque la silice épigénise des restes d'organismes, les cristaux sont beaucoup plus gros et l'on peut reconnaître la calcédoine fibreuse (sous forme de calcédonite ou de quartzine), surtout s'il s'agit de spicules, et éventuellement de quartz microcristallin. Il est tout à fait probable que la taille des cristaux de silice dépend directement de la taille

des cristaux de calcite qu'ils remplacent. Dans certains cas les grains de quartz détritiques peuvent être légèrement nourris ; il se forme alors à leur périphérie de petits bourgeons de calcédoine granuleuse. La silice est parfois teintée de brun clair par des hydroxydes de fer.

3. Les deux modes de silicification. On a vu au paragraphe précédent que la silice "cristallisait" sous telle ou telle forme selon qu'elle se trouvait dans le ciment ou qu'elle épigénérait les éléments figurés. Ces deux modes de silicification sont le plus souvent distincts.

La silicification qui débute par le ciment seul est de loin la plus fréquente. Dans un premier stade, il semble que la silice s'insinue dans le ciment en respectant les éléments figurés (organiques ou inorganiques). A fort grossissement, ce processus donne l'impression d'une microdislocation de la roche ; les intraclasts et les débris d'organismes constituent, seuls ou par paquets, des îlots isolés par des veinules de silice. Il faut noter que, fréquemment, du ciment micritique entoure encore ces îlots et qu'il peut paraître légèrement plus sombre qu'ailleurs. Ces observations ne peuvent être faites qu'à la limite entre les zones. Dans leurs parties centrales, ces phénomènes sont beaucoup moins apparents. Dans un deuxième stade, la teneur en silice augmentant, il peut y avoir un début de remplacement des éléments figurés. La microstructure reste la même, mais la couronne micritique a disparu autour de ceux-ci ; leur partie périphérique est silicifiée, mais il reste toujours un témoin carbonaté au centre. Curieusement, les intraclasts qui sont toujours micritiques, semblent être les éléments qui résistent le plus longtemps à la silicification. Enfin dans un dernier stade, la silicification est très intense. Les éléments figurés sont totalement épigénisés en silice, et, du ciment micritique, il ne reste plus qu'un semis dense de minuscules cristaux de calcite dans le fond siliceux. Mais la silicification n'est jamais totale.

Le nodule bédoulien récolté près du hameau de La Chaudière, paraît entièrement siliceux. Il présente le degré de silicification le plus élevé rencontré dans les silex cérébroïdes, mais il contient encore une forte propor-

tion de calcaire (9 %  $\text{CaCO}_3$ ).

L'autre mode de silicification est beaucoup moins fréquent. Dans ce cas les éléments figurés et principalement les débris d'organismes sont d'emblée complètement remplacés par de la calcédoine alors que le ciment ne présente pas un degré de silicification très élevé ; la zonation est nette. La nature et la quantité des éléments figurés semblent analogues à celles que l'on rencontre dans tous les silex cérébroïdes. Je n'ai pour l'instant aucune explication à propos de ce phénomène.

4. La zonation. Les caractères généraux observés à l'œil nu se retrouvent évidemment au microscope. Toutefois, quelques observations méritent d'être rapportées.

L'absence de toute déformation du litage et de la zonation lorsqu'ils se recoupent à l'intérieur du silex a déjà été notée. Ce fait est particulièrement net dans certaines lames minces. Mais il y a plus. La zonation ne perturbe en rien la structure de la roche. Elle ne déplace ni ne déforme les éléments figurés quelle que soit leur nature ou leur position. La pellicule siliceuse qui limite les zones s'interrompt simplement au contact de ces éléments sans les silicifier. Dans certains cas même, il est évident qu'elle se moule sur leurs contours (fig. 10 à 13).

5. Relations calcaires-silex. La limite entre calcaires et silex, toujours nette, est matérialisée par la pellicule siliceuse recouvrant les zones les plus externes du silex cérébroïde.

Lors de la description du faciès des calcaires, des phénomènes de recristallisation ont été signalés. Dans quelques cas en effet, le ciment micritique du calcaire a partiellement recristallisé en formant de petits cristaux limpides, le plus souvent isodiamétriques et mesurant quelques dizaines de microns. Les éléments figurés (spicules, intraclasts, foraminifères) sont toujours respectés ; seuls les débris d'échinodermes sont souvent nourris

Relations entre le tracé de la pellicule siliceuse limitant les zones et les éléments figurés.

Figure 10. Spicule calcifié commun à deux zones. La pellicule siliceuse s'interrompt à son contact. Bédoulien. Valdrôme.

Figure 11. Fragment de test d'échinoderme interrompant la pellicule siliceuse limitant deux zones. Bédoulien. Cobonne.

Figure 12. Pellicule siliceuse contournant un fragment de spicule silicifié. Bédoulien. Cobonne.

Figure 13. Pellicule siliceuse se moulant sur un intraclast. Turonien. Chauvac.

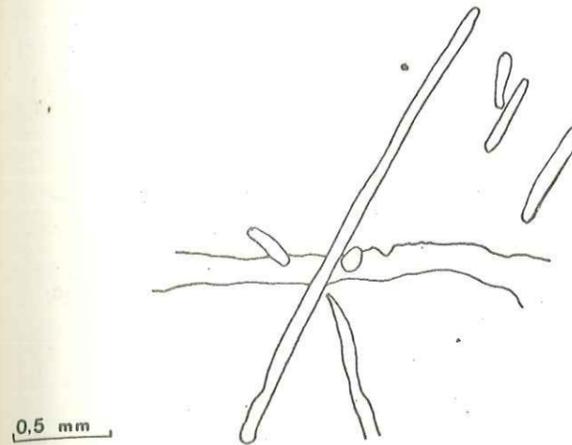


Figure 10

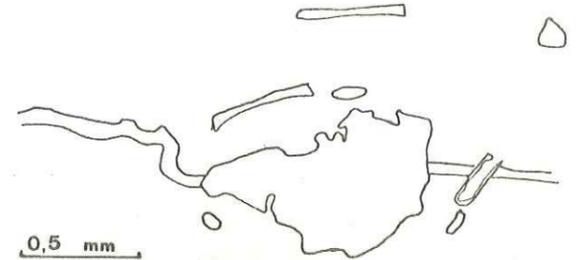


Figure 11

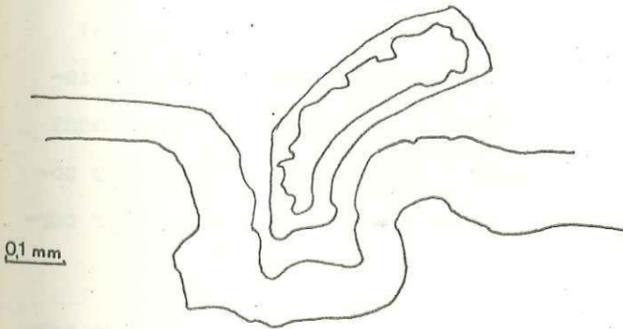


Figure 12

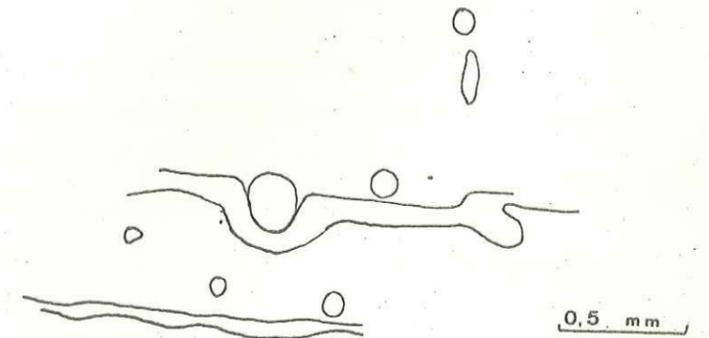


Figure 13

par de la calcite<sup>(1)</sup>. On peut attribuer ce type de recristallisation à un phénomène diagénétique. Or ce processus n'intervient jamais dans le silex. Dans ce dernier le ciment reste micritique ; la silice s'y trouve sous forme de crypto-calcédoine ce qui montre qu'elle n'a pas remplacé de gros cristaux de calcite. Cette observation revêt une grande importance puisqu'elle montre que la silicification s'est faite avant la recristallisation, et donc tout à fait au début de la diagenèse. Elle a en quelque sorte fossilisé le faciès primitif du sédiment.

### III. RESUME ET CONCLUSIONS

Un silex cérébroïde peut donc se présenter sous forme d'un nodule, d'un lit, ou de l'enveloppe d'un autre silex ; il est calcaréo-siliceux et constitué par la superposition, autour d'une masse centrale homogène de zones en forme de calotte, parfois unies par leur partie interne.

Il s'est développé d'une façon centrifuge (la convexité des zones est toujours dirigée vers l'extérieur) et, statistiquement, isotope (leur épaisseur est la même, quelle que soit leur position) à l'intérieur d'un sédiment possédant déjà certaines de ces caractéristiques texturales (litage). Les zones n'en modifient pas la structure, mais, éventuellement, se moulent sur certains éléments figurés.

La formation a dû se faire au début de la diagenèse : l'augmentation sensible de l'épaisseur des zones dans les parties latérales de certains nodules pourrait provenir d'une modification des propriétés physiques du milieu lors de la compaction du sédiment. Les figures de cisaillement, provenant d'un tassement différentiel, prouvent que les silex cérébroïdes étaient déjà différenciés avant la fin de la consolidation du sédiment et qu'ils avaient des propriétés mécaniques différentes de celui-ci. Enfin la recristallisation

(1) Ce nourrissage des débris d'échinodermes est du reste très fréquent même dans les roches où aucune recristallisation du ciment n'est reconnaissable.

diagénétique du ciment micritique du calcaire n'a pas affecté la zone silicifiée : elle est donc postérieure à la fixation de la silice.

Si l'on considère cette description synthétique, deux questions se posent. La première, qui n'a pas une importance capitale, mérite néanmoins d'être abordée : doit-on et peut-on appliquer le terme de "silex" à ces nodules. Il faut, pour répondre, se reporter à une définition de ce terme.

"Appliqué aux accidents siliceux de la craie, le terme silex évoque avant tout l'idée de rognon d'une roche extrêmement dure, compacte et fine, incluse dans la craie à la façon d'un corps étranger et doué, en conséquence d'une individualité absolue" (L. Cayeux, 1929, p. 429). Pris dans ce sens le terme est évidemment très restrictif. C'est ainsi que l'emploie A. Carozzi (1953) qui reprend presque textuellement dans sa "Pétrographie des Roches sédimentaires" la définition de L. Cayeux. Pourtant celui-ci, après une étude remarquable des différents types d'accidents siliceux rencontrés dans les craies et dans d'autres calcaires, élargit considérablement cette notion. Il conclut :

"A mon avis, ces dissemblances (entre les silex de la craie et ceux des autres calcaires) ne sont pas telles qu'il faille réserver le nom de silex aux seuls accidents siliceux de la craie blanche. N'était le résidu calcaire beaucoup moins négligeable, en moyenne dans les silex du second groupe, que la composition minéralogique des deux types serait la même, ce qui importe au premier chef. Le fait que les silex typiques sont libres dans la craie et revêtus d'une patine, et qu'en général les autres sont inséparables de la gangue et dépourvus de patine, ne constitue au fond qu'un caractère de second ordre. D'une part, la patine peut manquer dans les silex typiques, et, d'autre part, lorsque la craie blanche est convertie en clacaire dur comme dans les Alpes, les rognons font corps avec la roche tout en restant des silex typiques au microscope. Bref, on est conduit par diverses considérations à ne pas faire de l'individualité des accidents siliceux et de la présence d'une patine, une propriété exclusive des silex de la craie blanche, et à donner le pas sur toutes les autres, aux notions de composition minéralogique et de structure" (L. Cayeux, 1929, p. 454 et 455).

Certes, si la composition minéralogique d'un silex cérébroïde est la même, du point de vue qualitatif, que celle d'un silex ordinaire, les différences quantitatives sont énormes. Néanmoins, les quelques nodules fortement siliceux récoltés ont, mise à part la zonation, la structure et la composition minéralogique d'un silex banal. De plus, ni la définition des chailles (L. Cayeux, 1929, p. 504), ni celle des cherts (p. 413) ne peut leur être appliquée. L'emploi du terme "silex", dans le sens défini par Cayeux, paraît donc justifié, à condition de lui adjoindre le qualificatif "cérébroïde" qui en résume, en quelque sorte, les particularités.

L'autre question qui peut être soulevée est plus complexe. Par quel processus de tels nodules ont-ils pris naissance ? Pour répondre complètement, il est nécessaire de définir un phénomène rythmique, capable de provoquer, directement ou indirectement, la fixation de la silice, ceci au sein d'un sédiment et sans en perturber la structure. Il faut également retenir que les arrêts de développement ne sont pas simultanés (les zones ne sont pas concentriques), même en des points très rapprochés (certaines limites de zones s'interrompent brutalement). Il faut enfin se souvenir que cette formation a dû se faire très tôt au cours de la diagenèse. Ces remarques font qu'il est difficile d'imaginer un processus purement physico-chimique qui aurait un caractère à la fois irrégulier et rythmique dans un milieu apparemment homogène.

Je propose donc, à titre d'hypothèse, le schéma suivant. Les silex cérébroïdes se formeraient grâce à l'action de bactéries groupées en colonies ou en amas à l'intérieur du sédiment en voie de compaction, et qui provoqueraient indirectement<sup>(1)</sup> la "précipitation" de la silice.

Pourquoi des bactéries ? Si l'on admet l'intervention d'organismes, seuls des micro-organismes peuvent être présents dans un sédiment sans en

(1) A ma connaissance, il n'a jamais été décrit de "bactéries siliceuses", c'est-à-dire de bactéries utilisant la transformation de composés silicatés comme source d'énergie.

perturber la structure. Les quelques traces de terriers trouvées dans certains nodules, seuls restes de macro-organismes, recourent la zonation et ne peuvent donc être à son origine. Enfin, l'action d'algues microscopiques ou de cyanophytes est probablement à exclure puisque le silex cérébroïde s'est formé dans le sédiment, c'est-à-dire en l'absence de lumière.

L'hypothèse d'une intervention bactérienne permettrait de comprendre, dans leurs grandes lignes, certains caractères des silex cérébroïdes.

1. Forme générale. Les bactéries, qui ont besoin de matière organique comme source de carbone, se concentreront dans les zones où cette matière est la plus abondante. Elles formeront donc autant d'amas qui seront les points de départ des futurs nodules. Si la matière organique est très abondante ou très étalée, il pourra éventuellement se former des lits.

2. Caractère rythmique de la silicification. La "précipitation" de silice, provoquée par l'activité bactérienne, pourrait, lorsqu'elle devient trop importante, bloquer cette activité, les bactéries étant en quelque sorte emprisonnées dans la silice. Cet arrêt de la croissance du nodule, qui correspondrait à un maximum de la teneur locale en silice, serait marqué par la pellicule siliceuse séparant deux zones. Une nouvelle colonisation du milieu par les bactéries permettrait une reprise de la "précipitation" de la silice.

3. Zones unies par leur partie interne. On peut raisonnablement supposer que l'activité de la population bactérienne était variable d'un point à un autre (la croissance d'une colonie d'organismes n'est régulière ni dans le temps, ni dans l'espace). Le développement des bactéries pouvait donc continuer au voisinage immédiat d'un secteur où il avait cessé. Ce dernier pouvait alors être envahi par les organismes de la zone "active", et la précipitation de la silice reprendre jusqu'à un nouvel arrêt.

4. Silicification du ciment. Ce schéma s'accorde évidemment avec le fait que la silicification intéresse, dans la majorité des cas, le ciment micritique et respecte les éléments figurés, puisque les bactéries ne pouvaient se

trouver que dans le premier. Il permet également de comprendre que la limite des zones s'interrompt au niveau des éléments figurés ou se moule sur eux.

Une première question vient à l'esprit lorsque l'on considère le schéma proposé : les bactéries éventuelles n'ont-elles pas laissé de trace dans les silex ? Dans l'espoir de trouver de telles traces, une série d'observations a été faite au microscope électronique à balayage. De petits fragments de silex comportant toujours une limite entre deux zones ont été observés tels quels/ou après divers traitements (HCl concentré ou dilué, froid ou bouillant, HF, NaOH bouillant, grillage). Le résultat a été entièrement négatif. Seuls se sont révélés certains éléments figurés, fossiles ou moules de fossiles, intraclasts, ainsi que diverses structures non identifiées. De toute façon, aucune d'entre elles n'évoque une forme bactérienne.

Deux autres questions doivent être abordées : d'où vient la silice ? Quel est le mécanisme qui a provoqué sa fixation ?

Pour la première question, la réponse est sans doute assez simple. Les nombreux spicules calcifiés secondairement permettent de saisir une origine possible de la silice. Pour la seconde, la réponse est moins certaine. Lovering et Patten (1962) ont mis en évidence expérimentalement le rôle du  $\text{CO}_2$  dans la précipitation de la silice, en présence de calcite ou de dolomite. Mais ces auteurs ont utilisé pour leurs essais des solutions de silice fortement sursaturées (1000 ppm) et ont obtenu, en fin d'expérience des solutions contenant environ 120 ppm de  $\text{SiO}_2$ , c'est à dire la solubilité maximale de la silice amorphe à 25° C, température à laquelle ont été maintenues les solutions. Jamais la concentration finale n'est descendue au dessous de cette valeur. Il semble donc que le  $\text{CO}_2$  n'agisse que sur des solutions sursaturées.

Or, Siever, Beck et Berner (1965) ont étudié la composition des eaux contenues dans des sédiments actuels prélevés par carottage en différents points du globe. Les concentrations en  $\text{SiO}_2$  varient de 3 à 81 ppm, la majorité des valeurs se situant entre 20 et 50 ppm. Les auteurs considèrent que cette silice provient de la dissolution des frustules de diatomées, seuls organismes

siliceux dont ils signalent la présence dans les sédiments étudiés (ils ne mentionnent ni les radiolaires, ni les spongiaires). Les concentrations observées se situent légèrement au dessous de la solubilité de la silice à 5° C : 60 ppm.

Ces résultats montrent que les solutions naturelles peuvent atteindre la saturation en silice. Mais ces solutions sont stables et la silice ne pourra "précipiter" que si les conditions de milieu se modifient. Quels sont donc les facteurs qui influent sur la solubilité de la silice et qui sont susceptibles de varier au voisinage de l'interface eau-sédiment ? La pression reste à peu près constante; elle ne modifie du reste sensiblement la solubilité de la silice qu'au dessus de 300° (Kennedy, 1950). La température a une très grande influence sur la solubilité de la silice (Alexander et al., 1954, Siever, 1962). Mais on doit considérer qu'elle est constante pendant le laps de temps où se sont formés les silex, et voisine de la température de l'eau de mer près du fond. Le pH, par contre, peut voir sa valeur se modifier à l'intérieur du sédiment. Mais la solubilité de la silice reste à peu près la même entre pH 1 et pH 9 et n'augmente nettement que pour des valeurs plus élevées du pH (Alexander et al., 1954); de telles valeurs se rencontrent rarement en milieu marin (Baas Becking, Kaplan et Moore, 1960).

Ces remarques montrent qu'il ne semble pas possible, en ne considérant que ces paramètres, d'envisager une "précipitation" de la silice, sous forme de gel par exemple. Le problème de cette "précipitation" doit donc être lié à celui du remplacement des carbonates par la silice, et au problème inverse du remplacement de la silice par les carbonates.

On peut dès lors se demander quel rôle assigner aux hypothétiques bactéries. L'étude chimique des calcaires et des silex, apportera, sur ce point, des éléments de réponse.

Deuxième Partie :

ETUDE CHIMIQUE

Aucune analyse chimique, de quelque nature que ce soit, n'a, à ma connaissance, été publiée à ce jour, concernant les silex cérébroïdes. Seul J. Flandrin (1963) donne une "fourchette" de leur teneur en calcaire : 36 à 53 %. Diverses analyses ont donc été entreprises afin de connaître la composition chimique de ces silex et des calcaires dont ils dérivent. Leur but était d'essayer de mettre en évidence les relations chimiques existant entre le calcaire et le silex ainsi que les modifications éventuelles liées à l'arrivée de la silice.

Un échantillon de silex cérébroïde a été récolté pour presque tous les affleurements où il en a été observé. Lorsque le silex a été prélevé en place, le calcaire correspondant a été échantillonné aussi près que possible du silex.

Deux types d'analyses ont été effectués :

1. les éléments majeurs et mineurs :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(1)</sup> fer total sous forme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  ont été analysés sur la roche totale, selon la méthode mise au point par P. Davoine (1967) et utilisée en routine au Département des Sciences de la Terre de la Faculté des Sciences de Lyon. Le  $\text{CO}_2$  a été dosé par calcimétrie.

2. les éléments en traces : Ni, B, Zr, Pb, Cu, Co, Cr, V et Sn<sup>(2)</sup>

(1) Noté  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans toute la suite du texte.

(2) La nature des éléments en traces dosés a été déterminée par le programme de lecture actuellement utilisé sur le spectromètre.

30 AOUT 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON DES GEOSCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53  
F. 38041 GRENOBLE. CEDEX  
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

ont été dosés sur le résidu insoluble<sup>(1)</sup> par spectrométrie d'émission UV sur un spectromètre à lecture directe R.S.V. La quantité d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(2)</sup> du résidu insoluble a également été déterminée par la même technique pour des raisons développées en annexe. Enfin, la "perte au feu"<sup>(3)</sup> du résidu insoluble a été mesurée.

De plus, un certain nombre d'autres essais ont été faits.

1. Dosage des éléments en traces : Ni, Pb, Cu, Co, Cr, V et Sn, sur la phase soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique au 1/10, par spectrométrie d'émission UV. Ce dosage avait pour but de déterminer la quantité de ces éléments liée à la phase carbonatée, afin de la comparer à celle liée au résidu insoluble.

2. Dosage sur quelques échantillons du Sr, du Rb, du Li et du Ba sur la phase soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique au 1/10 par spectrophotométrie de flamme. Les résultats sont donnés en annexe.

3. Essai de mise en évidence et de dosage du Zn, du Mo, du Ga et du Mn par activation neutronique sur le résidu insoluble.

4. Etude sur quelques échantillons de la composition isotopique du carbone des carbonates.

I. COMPOSITION CHIMIQUE

Le nombre et la nature des analyses effectuées sur les roches des différents étages sont reportés sur le tableau 1. Tous les résultats analytiques sont donnés en annexe. Sur les tableaux 2 et 3 ont été reportés les valeurs moyennes ( $\mu$ ), les écarts types ( $\sigma$ ) et les coefficients de variation (CV) des éléments étudiés pour les différentes roches des différents étages. Les valeurs

(1) L'expression "résidu insoluble" désigne la totalité de la phase récupérée après attaque à chaud (80-100°) de la roche par l'acide chlorhydrique au 1/10 (environ 1,2 N). Dans la suite du texte, cette expression sera toujours utilisée dans ce sens.  
 (2) Noté Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la suite du texte.  
 (3) La "perte au feu" en % correspond à la diminution de poids de l'échantillon (séché 24 h à l'étuve) après grillage au four à 900-1000°.

moyennes sont reportées en % pour les éléments majeurs et l'alumine du résidu insoluble. Pour les éléments en traces elles sont données en parties par million (ppm). En raison du trop petit nombre d'échantillons, les valeurs pour les silex tithoniques et sénoniens et pour les calcaires turoniens et sénoniens n'ont pas été reportées. Enfin, les teneurs en MnO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Zr, qui sont le plus souvent nulles, n'ont pas été reportées; celles de l'étain dont la détermination a été influencée par le fer et probablement le zinc, ont dû être rejetées.

|           |         | A | B | C  | D  | E | F | G  |
|-----------|---------|---|---|----|----|---|---|----|
| SILEX     | Majeurs | 1 | 3 | 15 | 14 | 5 | 2 | 40 |
|           | Traces  | 1 | 3 | 14 | 14 | 4 | 2 | 38 |
| CALCAIRES | Majeurs | - | 4 | 10 | 13 | 2 | 1 | 30 |
|           | Traces  | - | 3 | 9  | 11 | 2 | 1 | 26 |

Tableau 1

A : Tithonique - B : Hauterivien - C : Barrémien  
 D : Bédoulien - E : Turonien - F : Sénonien - G : total

A. Remarques sur les compositions globales.

La première remarque concernant les résultats analytiques rejoint celle faite à propos des observations pétrographiques : les silex cérébroïdes sont fortement carbonatés. Le total CaO + CO<sub>2</sub> atteint en effet 54,56 % pour l'Hauterivien, 44,33 % pour le Barrémien, 45,91 % pour le Bédoulien, 27,19 % pour le Turonien et 43,99 % comme moyenne de l'ensemble des analyses. La signification des écarts entre les différents étages sera abordée plus loin. Aucune analyse d'accident siliceux publiée à ce jour ne donne des valeurs aussi élevées en carbonates. Dans les analyses de chailles publiées par L. Cayeux (1929), le total CaO + CO<sub>2</sub> atteint au maximum 20 %. Les silex cérébroïdes forment de ce point de vue une catégorie tout à fait particulière.

Une seconde remarque s'impose : les seuls éléments ayant des concentrations

|                                  | Hauterivien |       |       | Barrémien |       |       | Bédoulien |       |       | Turonien |       |       | Total |       |       |
|----------------------------------|-------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                  | μ           | σ     | C.V   | μ         | σ     | CV    | μ         | σ     | CV    | μ        | σ     | CV    | μ     | σ     | CV    |
| SiO <sub>2</sub>                 | 44,09       | 9,41  | 21 %  | 53,98     | 13,46 | 25 %  | 52,40     | 14,73 | 28 %  | 71,26    | 14,30 | 20 %  | 54,47 | 13,85 | 25 %  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  | 0,26        | 0,20  | 77 %  | 0,49      | 0,39  | 80 %  | 0,44      | 0,42  | 93 %  | 0,59     | 0,20  | 34 %  | 0,42  | 0,34  | 81 %  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,37        | 0,14  | 38 %  | 0,44      | 0,31  | 70 %  | 0,26      | 0,09  | 35 %  | 0,44     | 0,14  | 32 %  | 0,31  | 0,20  | 64 %  |
| MgO                              | 0,64        | 0,20  | 31 %  | 0,51      | 0,27  | 53 %  | 0,78      | 0,52  | 67 %  | 0,52     | 0,17  | 33 %  | 0,64  | 0,36  | 56 %  |
| CaO                              | 30,49       | 5,21  | 17 %  | 24,43     | 7,68  | 31 %  | 25,43     | 8,39  | 33 %  | 14,48    | 8,21  | 57 %  | 24,38 | 8,05  | 33 %  |
| Na <sub>2</sub> O                | 0,05        | 0,014 | 28 %  | 0,06      | 0,023 | 38 %  | 0,065     | 0,033 | 51 %  | 0,082    | 0,049 | 60 %  | 0,057 | 0,027 | 42 %  |
| K <sub>2</sub> O                 | 0,04        | 0,017 | 42 %  | 0,08      | 0,047 | 58 %  | 0,065     | 0,041 | 63 %  | 0,1140   | 0,043 | 38 %  | 0,07  | 0,045 | 64 %  |
| CO <sub>2</sub>                  | 24,07       | 4,73  | 21 %  | 19,90     | 5,90  | 30 %  | 20,48     | 6,47  | 32 %  | 12,71    | 5,94  | 47 %  | 19,61 | 6,02  | 31 %  |
| Ni                               | 418         | 199   | 48 %  | 264       | 184   | 70 %  | 385       | 352   | 92 %  | 509      | 206   | 40 %  | 402   | 271   | 68 %  |
| B                                | 235         | 120   | 51 %  | 244       | 129   | 54 %  | 264       | 220   | 84 %  | 269      | 179   | 67 %  | 261   | 177   | 68 %  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> | 0,38        | 0,25  | 66 %  | 0,56      | 0,36  | 64 %  | 0,35      | 0,14  | 40 %  | 0,475    | 0,28  | 59 %  | 0,37  | 0,27  | 73 %  |
| Pb                               | 78          | 49    | 63 %  | 29        | 22    | 76 %  | 40        | 34    | 85 %  | 70       | 13    | 19 %  | 51    | 44    | 86 %  |
| Cu                               | 5           | 7,75  | 155 % | 11        | 11    | 100 % | 11        | 11    | 100 % | 5        | 5     | 100 % | 13    | 18    | 138 % |
| Co                               | 11          | 4,25  | 39 %  | 6         | 4     | 67 %  | 8         | 6     | 75 %  | 16       | 4     | 25 %  | 13    | 15    | 115 % |
| Cr                               | 261         | 142   | 54 %  | 240       | 132   | 60 %  | 332       | 327   | 96 %  | 344      | 150   | 38 %  | 324   | 230   | 71 %  |
| V                                | 11          | 9,38  | 85 %  | 9         | 7     | 78 %  | 6         | 6     | 100 % | 9        | 6     | 67 %  | 8     | 6     | 75 %  |

|                                  | Hauterivien |       |       | Barrémien |       |       | Bédoulien |       |       | Total |       |       |
|----------------------------------|-------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                  | μ           | σ     | CV    | μ         | σ     | CV    | μ         | σ     | CV    | μ     | σ     | CV    |
| SiO <sub>2</sub>                 | 8,40        | 3,3   | 39 %  | 11,48     | 5,63  | 49 %  | 8,87      | 5,72  | 65 %  | 11,11 | 6,68  | 60 %  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  | 0,585       | 0,795 | 136 % | 0,48      | 0,50  | 132 % | 0,23      | 0,41  | 77 %  | 0,57  | 0,51  | 90 %  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,32        | 0,155 | 49 %  | 0,31      | 0,19  | 61 %  | 0,34      | 0,17  | 50 %  | 0,35  | 0,20  | 57 %  |
| MgO                              | 0,84        | 0,34  | 40 %  | 0,55      | 0,21  | 38 %  | 0,46      | 0,32  | 70 %  | 0,53  | 0,26  | 49 %  |
| CaO                              | 49,89       | 2,39  | 5 %   | 48,66     | 3,38  | 7 %   | 50,17     | 3,28  | 6 %   | 48,77 | 3,96  | 8 %   |
| Na <sub>2</sub> O                | 0,11        | 0,034 | 31 %  | 0,068     | 0,042 | 62 %  | 0,12      | 0,06  | 50 %  | 0,095 | 0,056 | 59 %  |
| K <sub>2</sub> O                 | 0,065       | 0,017 | 26 %  | 0,072     | 0,031 | 43 %  | 0,082     | 0,047 | 57 %  | 0,087 | 0,053 | 61 %  |
| CO <sub>2</sub>                  | 39,90       | 0,99  | 2 %   | 38,73     | 2,42  | 6 %   | 39,35     | 2,81  | 7 %   | 38,42 | 3,19  | 8 %   |
| PF                               | 2,47        | 0,94  | 38 %  | 2,00      | 1,36  | 68 %  | 2,97      | 1,51  | 51 %  | 2,56  | 1,39  | 54 %  |
| Ni                               | 188         | 23    | 12 %  | 196       | 183   | 93 %  | 179       | 49    | 27 %  | 180   | 114   | 63 %  |
| B                                | 178         | 52    | 29 %  | 158       | 90    | 57 %  | 177       | 56    | 36 %  | 163   | 70    | 43 %  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> | 3,90        | 0,80  | 21 %  | 2,04      | 1,11  | 53 %  | 3,83      | 1,67  | 44 %  | 3,20  | 1,55  | 48 %  |
| Pb                               | 113         | 45    | 40 %  | 107       | 84    | 79 %  | 123       | 55    | 45 %  | 115   | 66    | 57 %  |
| Cu                               | 203         | 162   | 78 %  | 307       | 277   | 90 %  | 234       | 361   | 164 % | 234   | 312   | 134 % |
| Co                               | 13          | 4     | 29 %  | 10        | 10    | 100 % | 11        | 6     | 55 %  | 11    | 7     | 64 %  |
| Cr                               | 123         | 70    | 57 %  | 249       | 231   | 93 %  | 127       | 53    | 46 %  | 164   | 156   | 95 %  |
| V                                | 37          | 8     | 22 %  | 21        | 10    | 48 %  | 38        | 18    | 47 %  | 30    | 17    | 57 %  |

Tableau 3 - Composition chimique moyenne des calcaires

notables sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ . La somme de ces trois éléments qui sont donc les seuls éléments réellement majeurs - tous les autres ont des teneurs inférieures à 1 % - est remarquablement constante; elle varie de 98,31 % à 98,65 %.

En ce qui concerne les calcaires, la remarque précédente reste valable. Le total  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{CO}_2$  représente à lui seul plus de 98 % de la roche (98,19 % à 98,87 %). Ce total est similaire à celui obtenu pour les silex. Les conséquences à tirer de ce fait seront abordées plus loin. Le rôle de la silice est évidemment moins important, mais sa teneur est tout de même élevée pour des calcaires (entre 8 et 12 % en moyenne). P. Debrabant (1970) obtient 7,05 % comme teneur moyenne dans les roches sédimentaires calcaires, Wedepohl (1969) 6,9 %, Vinogradov et Ronov (1956) 8,2 %.

Un point intéressant concerne la teneur en aluminium de la roche totale. Celle-ci reste très faible aussi bien dans les silex que dans les calcaires<sup>(1)</sup>. Or il est logique d'associer l'aluminium à la fraction argileuse de la roche. Si l'on prend 25 % comme teneur approximative moyenne d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les argiles, on en déduit que les silex cérébroïdes, dont la teneur moyenne en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 0,42 %, contiennent environ 1,7 % d'argiles et les calcaires dont ils dérivent, qui renferment en moyenne 0,5 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en contiennent 2,3 %. Il est remarquable que ces valeurs complètent exactement le total silice + carbonates aussi bien pour les calcaires que pour les silex. Il apparaît donc :

- que les silex cérébroïdes se sont formés dans un milieu pratiquement exempt d'apports terrigènes où la sédimentation avait donc un caractère exclusivement chimique ou biochimique;

- que la phase argileuse est probablement passive vis à vis de la silicification puisque sa masse reste, à peu de chose près, la même dans les calcaires et dans les silex.

Du point de vue pratique, ces faibles quantités d'argiles ont nécessité

(1) Ces faibles teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rendent imprécise la détermination de cet élément par la méthode utilisée. Cette imprécision explique que dans le cas des silex bédouliens et turoniens la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la roche totale soit plus forte, en moyenne, que celle du résidu insoluble.

l'utilisation de la totalité du résidu insoluble pour les dosages spectrométriques. Cette technique a malheureusement pour conséquence d'empêcher la comparaison des résultats bruts avec ceux d'autres laboratoires qui utilisent un matériel essentiellement argileux pour ces mêmes dosages.

Une dernière remarque concerne la perte au feu déterminée sur le résidu insoluble des calcaires. Sa valeur moyenne est de 2,56 %. Elle représente l'eau de constitution des minéraux argileux, l'eau contenue dans les micro-vacuoles de la calcédoine, le carbone organique contenu dans la roche et la part des sulfures non attaqués par l'acide chlorhydrique. Si l'on prend 10 % comme teneur approximative moyenne en  $\text{H}_2\text{O}$  des minéraux argileux, le résidu insoluble renfermant 3,2 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c'est à dire 13 % d'argile, la perte au feu devrait être de 1,3 %. Il y a donc un peu plus de 1 % de matière organique et de sulfures dans le résidu insoluble des calcaires. C'est une valeur plutôt faible. Pour une raison que nous n'avons encore pas pu expliquer, la perte au feu sur le résidu insoluble des silex n'a pu être déterminée. Il y avait augmentation du poids de l'échantillon après passage au four.

#### B. Comparaison des compositions chimiques entre les roches des différents étages.

Afin de savoir si les différences de composition chimique qui apparaissent entre les roches des différents étages sont ou non significatives, les valeurs moyennes des éléments ont été comparées deux à deux au moyen du test "t" de Student. Ce test n'a pu être appliqué ni aux calcaires turoniens, ni aux silex hauteriviens, l'effectif des échantillons étant trop petit. Pour le reste, les conditions d'application sont requises (Van der Waerden, 1967, p.256). Les résultats de ces comparaisons sont donnés par les tableaux 4 et 5.

Il apparaît que :

- du point de vue statistique, les teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  ne diffèrent pas significativement entre les silex des trois étages considérés; pour l'aluminium, seul le Turonien se distingue du reste;

- les similitudes sont encore plus grandes pour les calcaires puisque aucune différence significative n'apparaît pour  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ ;

|           |           | Bédoulien   | Barrémien   |
|-----------|-----------|---|---|
| Bédoulien | Barrémien | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> n.s.<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 0,1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>PF 0,1 %<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 1 %<br>Traces n.s.  | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> n.s.<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 0,1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>PF n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 1 %<br>Traces n.s.   |
|           | Turonien  | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> 5 %<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n.s.<br>MgO n.s.<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> n.s.<br>Traces n.s.                | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> 2 %<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 0,1 %<br>Traces n.s.               |
|           |           | Bédoulien   | Barrémien   |
| Barrémien | Bédoulien | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> n.s.<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 0,1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 0,1 %<br>Traces n.s.            | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> n.s.<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 0,1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>PF n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 0,1 %<br>Traces n.s. |
|           | Bédoulien | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> n.s.<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 0,1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>PF n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 0,1 %<br>Traces n.s. | SiO <sub>2</sub> n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> n.s.<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 %<br>MgO 0,1 %<br>CaO n.s.<br>Na <sub>2</sub> O 0,1 %<br>K <sub>2</sub> O 0,1 %<br>PF n.s.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub> 0,1 %<br>Traces n.s. |

Tableau 4

Comparaison de la composition chimique des silex

Tableau 5

Comparaison de la composition chimique des calcaires

n.s. différence non significative  
x % différence significative au seuil de x %

- pour les calcaires comme pour les silex, les teneurs en éléments en trace ne diffèrent jamais significativement d'un étage à l'autre ;

- les seuls éléments présentant constamment des différences hautement significatives (crédibilité supérieure à 99,9 %) sont les alcalins Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O. Mais étant donné les très faibles teneurs de ces éléments dans les roches étudiées, leur détermination est très imprécise et il n'est pas possible de tirer de conclusions à leur sujet.

Il faut donc considérer que les silex cérébroïdes constituent en ensemble homogène et que les sédiments au sein desquels ils se sont formés étaient similaires du point de vue chimique, quelle que soit l'époque considérée. Cette uniformité chimique va évidemment de pair avec l'uniformité de faciès mise en évidence lors de l'étude pétrographique. Mais on avait également souligné l'identité des microfaciès des silex et ceux des calcaires. Il était donc intéressant de comparer les compositions chimiques des deux ensembles. La même méthode que précédemment a été employée pour le Barrémien, le Bédoulien et l'ensemble des analyses, l'effectif des échantillons hauteriviens et turoniens étant trop faible. Les résultats sont donnés par le tableau 6.

On remarque que les quantités d'éléments majeurs (SiO<sub>2</sub>, CaO, CO<sub>2</sub>) diffèrent nettement, ce qui est normal, mais que, par contre, les valeurs pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO ne présentent pas de différences significatives. Or l'aluminium, le fer et le magnésium sont des éléments qui sont, au moins en partie, liés à la phase argileuse. Le fer peut également prendre place dans des sulfures et des carbonates, le magnésium dans la dolomite. Le fait que les quantités d'argiles ne soient pas différentes dans les calcaires et les silex, permet de revenir sur deux remarques faites antérieurement :

- il est normal, dans ces conditions, que le total silice + carbonates soit identique dans les deux types de roche ;
- la phase argileuse est passive vis-à-vis de la silicification ; il est donc exclu que la silice provienne d'une éventuelle dégradation des minéraux argileux comme c'est parfois le cas. La silicification

|           |                                 |       |                                  |       |
|-----------|---------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| Barrémien | SiO <sub>2</sub>                | 0,1 % | Ni                               | n s   |
|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | n s   | B                                | n s   |
|           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | n s   | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | n s   |
|           | MgO                             | n s   | Pb                               | 1 %   |
|           | CaO                             | 0,1 % | Cu                               | 0,1 % |
|           | Na <sub>2</sub> O               | n s   | Co                               | n s   |
|           | K <sub>2</sub> O                | n s   | Cr                               | n s   |
|           | CO <sub>2</sub>                 | 0,1 % | V                                | 1 %   |
| Bécoulien | SiO <sub>2</sub>                | 0,1 % | Ni                               | n s   |
|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | n s   | B                                | n s   |
|           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | n s   | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | 0,1 % |
|           | MgO                             | n s   | Pb                               | 0,1 % |
|           | CaO                             | 0,1 % | Cu                               | 5 %   |
|           | Na <sub>2</sub> O               | 0,1 % | Co                               | n s   |
|           | K <sub>2</sub> O                | 0,1 % | Cr                               | n s   |
|           | CO <sub>2</sub>                 | 0,1 % | V                                | 0,1 % |
| Total     | SiO <sub>2</sub>                | 0,1 % | Ni                               | 0,1 % |
|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | n s   | B                                | 1 %   |
|           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | n s   | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | 0,1 % |
|           | MgO                             | n s   | Pb                               | 0,1 % |
|           | CaO                             | 0,1 % | Cu                               | 0,1 % |
|           | Na <sub>2</sub> O               | 0,1 % | Co                               | n s   |
|           | K <sub>2</sub> O                | 0,1 % | Cr                               | 1 %   |
|           | CO <sub>2</sub>                 | 0,1 % | V                                | 0,1 % |

Tableau 6 - Comparaison silex - calcaire

n s différence non significative

x % différence significative au seuil de x %

ne se fait qu'aux dépens de la calcite et ne modifie ni la quantité de dolomite, ni celle des sulfures.

## II. ETUDE DES CORRELATIONS.

### A. Corrélations entre éléments.

Afin de mettre en évidence les relations éventuelles entre les différents éléments dosés, les coefficients de corrélation "linéaire-totale"  $r$  ont été calculés pour les calcaires et les silex du Barrémien, du Bécoulien et pour l'ensemble des analyses. En raison du nombre des analyses et de celui des éléments dosés, ce travail a été effectué au Centre de calcul de la Faculté des Sciences de Lyon. Les tableaux 7 à 12 reproduisent les résultats obtenus; seuls ont été retenus les coefficients ayant une crédibilité supérieure à 95 %.

D'une façon générale, dans les silex, la silice ne présente que des liaisons positives avec certains éléments à l'exception du CaO et du CO<sub>2</sub>; ces derniers au contraire ne présentent que des liaisons négatives. Le phénomène inverse s'observe dans les calcaires. Ce fait n'a pas une origine géochimique mais provient simplement de ce que les résultats analytiques sont exprimés en pourcentages pondéraux.

En effet, "lorsque dans un ensemble à trois variables et à somme constante, il y a un coefficient de corrélation positif, les deux autres coefficients sont obligatoirement négatifs." (G. Ataman, 1966, p. 90). Or, pour ce qui concerne les trois éléments majeurs, on a vu que leur somme était toujours voisine de 98 %. Comme dans ce groupe il y a nécessairement une très forte corrélation positive entre CaO et CO<sub>2</sub>, les corrélations entre la silice et ces deux éléments seront obligatoirement négatives. Il est évident que cette corrélation doit être négative puisqu'il y a substitution de la silice aux carbonates. Mais les valeurs obtenues pour les coefficients SiO<sub>2</sub>-CaO et SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> ne représentent pas nécessairement l'intensité réelle de la liaison dans

|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO    | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | Ni     | B | Pb     | Cu     | Co   | Cr     | V      |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------|--------|-------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|--------|---|--------|--------|------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                 |                                 |                                |        | - 0,99 | 0,57              |                  | - 0,99          |                                  |        |   | 0,52   | 0,50   |      | 0,71   |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  |                                 |                                |        |        |                   | 0,57             |                 | 0,65                             | - 0,52 |   |        |        |      |        |        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 |                                | - 0,52 |        |                   | - 0,59           |                 |                                  |        |   | 0,53   | - 0,52 |      |        | 0,54   |
| MgO                              |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        |        |      |        |        |
| CaO                              |                                 |                                |        |        | - 0,56            |                  | 0,99            |                                  |        |   | - 0,53 |        |      | - 0,71 |        |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |        |        |                   | - 0,88           | - 0,57          |                                  |        |   |        |        |      |        | - 0,50 |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        | 0,55   |      |        |        |
| CO <sub>2</sub>                  |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   | - 0,54 |        |      | - 0,70 |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  | - 0,56 |   |        |        |      |        |        |
| Ni                               |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        |        | 0,60 | 0,68   |        |
| B                                |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        | 0,66   |      |        |        |
| Pb                               |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        |        | 0,52 |        |        |
| Cu                               |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        |        |      | 0,74   |        |
| Co                               |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        |        |      |        |        |
| Cr                               |                                 |                                |        |        |                   |                  |                 |                                  |        |   |        |        |      |        |        |

Tableau 7

Silex Barrémien coefficients de corrélation totale

|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | Ni     | B      | Pb | Cu     | Co   | Cr     | V |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|--------|-------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|--------|--------|----|--------|------|--------|---|
| SiO <sub>2</sub>                 | 0,75                            | 0,57                           |     | - 0,99 |                   |                  | - 0,99          |                                  | 0,72   | 0,81   |    |        |      | 0,74   |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  |                                 |                                |     | - 0,79 |                   |                  | - 0,69          |                                  | 0,67   | 0,86   |    |        |      | 0,74   |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 |                                |     | - 0,59 |                   |                  | - 0,66          |                                  |        |        |    |        |      |        |   |
| MgO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    |        |      |        |   |
| CaO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  | 0,99            |                                  | - 0,73 | - 0,82 |    |        |      | - 0,75 |   |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |     |        |                   | 0,77             |                 |                                  |        |        |    | 0,56   |      |        |   |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    |        |      |        |   |
| CO <sub>2</sub>                  |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  | - 0,70 | - 0,73 |    |        |      | - 0,69 |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  | - 0,54 |        |    |        |      | - 0,58 |   |
| Ni                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        | 0,75   |    |        | 0,70 | 0,97   |   |
| B                                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    |        | 0,51 | 0,84   |   |
| Pb                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    | - 0,53 |      |        |   |
| Cu                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    |        |      |        |   |
| Co                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    |        |      | 0,61   |   |
| Cr                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |    |        |      |        |   |

Tableau 8

Silex Bédoulien coefficients de corrélation totale

|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | Ni     | B      | Pb     | Cu | Co     | Cr     | V      |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|--------|-------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|--------|--------|--------|----|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                 | 0,49                            |                                |     | - 0,99 |                   |                  | - 0,99          |                                  | 0,60   |        |        |    | 0,39   | 0,61   |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  |                                 |                                |     | - 0,51 |                   |                  | - 0,47          | 0,33                             |        | 0,34   |        |    |        | 0,31   |        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    |        |        |        |
| MgO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    |        |        | - 0,36 |
| CaO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  | 0,99            |                                  | - 0,60 | - 0,49 |        |    | - 0,37 | - 0,60 |        |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 | 0,44                             |        |        |        |    |        |        |        |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    |        |        |        |
| CO <sub>2</sub>                  |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  | - 0,59 | - 0,44 |        |    | - 0,38 | - 0,59 |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  | - 0,32 |        |        |    |        |        |        |
| Ni                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        | 0,51   | - 0,30 |    | 0,49   | 0,89   |        |
| B                                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        | - 0,33 |    |        | 0,69   |        |
| Pb                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    | 0,71   |        |        |
| Cu                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    |        |        |        |
| Co                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    |        | 0,42   |        |
| Cr                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |                                  |        |        |        |    |        |        |        |

Tableau 9  
Silex total coefficients de corrélation totale

|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | PF     | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | Ni | B    | Pb   | Cu   | Co   | Cr   | V      |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|--------|-------------------|------------------|-----------------|--------|----------------------------------|----|------|------|------|------|------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                 |                                 |                                |     | - 0,96 |                   |                  | - 0,99          | - 0,72 | - 0,78                           |    |      |      |      |      |      |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  |                                 |                                |     | - 0,68 |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      |      |        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 |                                |     |        |                   | - 0,65           |                 | 0,83   | 0,73                             |    | 0,61 |      |      |      |      | 0,85   |
| MgO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      |      |        |
| CaO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  | 0,94            | 0,64   | 0,70                             |    |      |      |      |      |      |        |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      |      | - 0,60 |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      |      | - 0,67 |
| CO <sub>2</sub>                  |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 | 0,64   | 0,70                             |    |      |      |      |      |      |        |
| PF                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        | 0,87                             |    |      | 0,65 |      |      |      | 0,64   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      | 0,64 |      |      |      | 0,66   |
| Ni                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    | 0,77 |      |      | 0,87 | 0,95 |        |
| B                                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      | 0,86 | 0,72 | 0,68   |
| Pb                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      | 0,61 |      |      |        |
| Cu                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      |      |        |
| Co                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      | 0,80 |        |
| Cr                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |    |      |      |      |      |      |        |

Tableau 10  
Calcaires Barrémien coefficients de corrélation totale

|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | PF   | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | Ni   | B    | Pb   | Cu | Co   | Cr     | V    |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|--------|-------------------|------------------|-----------------|------|----------------------------------|------|------|------|----|------|--------|------|
| SiO <sub>2</sub>                 |                                 |                                |     | - 0,99 |                   |                  | - 0,99          |      |                                  |      |      |      |    |      | - 0,55 |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      | 0,66 |      |    |      |        |      |
| MgO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| CaO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  | 0,99            |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 | 0,92 |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| CO <sub>2</sub>                  |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| PF                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    | 0,65 |        |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  | 0,74 |      |      |    |      |        |      |
| Ni                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        | 0,55 |
| B                                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      | 0,79 |    | 0,58 |        |      |
| Pb                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      | 0,57   |      |
| Cu                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        | 0,69 |
| Co                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |
| Cr                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |      |                                  |      |      |      |    |      |        |      |

Tableau 11  
Calcaires Bédoulien coefficients de corrélation totale

|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | PF     | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> | Ni   | B    | Pb     | Cu   | Co   | Cr   | V    |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|--------|-------------------|------------------|-----------------|--------|----------------------------------|------|------|--------|------|------|------|------|
| SiO <sub>2</sub>                 |                                 |                                |     | - 0,98 |                   | - 0,48           | - 0,99          | - 0,49 |                                  |      |      | - 0,43 |      |      |      |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub>  |                                 |                                |     | - 0,46 |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        |      |      |      |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      | 0,42 |        |      |      |      |      |
| MgO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        |      |      |      |      |
| CaO                              |                                 |                                |     |        |                   |                  | - 0,46          | 0,97   | 0,45                             |      |      | 0,41   |      |      |      |      |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 | 0,59   |                                  |      |      |        |      |      |      |      |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        | - 0,47                           |      |      |        |      |      |      |      |
| CO <sub>2</sub>                  |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  | 0,44 |      | 0,40   |      |      |      |      |
| PF                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      | 0,58 | 0,56   |      |      |      | 0,44 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        |      |      |      | 0,60 |
| Ni                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      | 0,62   |      | 0,75 | 0,83 |      |
| B                                |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      | 0,42   |      | 0,74 | 0,56 |      |
| Pb                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        | 0,40 |      |      |      |
| Cu                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        |      |      |      | 0,39 |
| Co                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        |      |      | 0,57 | 0,42 |
| Cr                               |                                 |                                |     |        |                   |                  |                 |        |                                  |      |      |        |      |      |      |      |

Tableau 12  
Calcaires total coefficients de corrélation totale

ces couples. Une partie de la silice est liée à la phase argileuse et, de plus, il n'est pas évident que toute la silice soit engagée dans des substitutions.

En ce qui concerne les liaisons de la silice ou du calcium avec les autres éléments, la remarque faite plus haut a également une explication "mathématique". G. Ataman (1966) a démontré que dans un système à R variables, où la variable 1 a un écart type très grand par rapport à ceux des autres variables,  $\sigma_1 \gg \sigma_2 \approx \sigma_3 \approx \dots \approx \sigma_R$ , les coefficients de corrélation  $r_{1-2}$ ,  $r_{1-3}$ , ...,  $r_{1-R}$  auront des signes négatifs.

Or, en se rapportant aux tableaux 2 et 3, on constate que dans les silex de CaO et le CO<sub>2</sub> ont des coefficients de variation plus grands que SiO<sub>2</sub>, alors que c'est l'inverse dans les calcaires. Il est donc normal que les corrélations silice-élément soient positives alors que les corrélations carbonate-élément sont négatives dans les silex et que la situation inverse s'observe dans les calcaires.

Il apparaît donc qu'en raison même de la formulation des résultats analytiques, le coefficient de corrélation linéaire totale peut conduire à des conclusions erronées. Il est possible d'affiner ces résultats en calculant les coefficients de corrélation partielle. Comme il était matériellement impossible pour le calcul de ces coefficients de supprimer l'effet des n-2 variables sur chaque couple étudié, j'ai choisi la solution suivante : à partir des seuls coefficients de corrélation totale ayant une crédibilité supérieure à 95 %, j'ai éliminé l'effet de l'élément présentant la corrélation la plus forte à la fois avec les deux éléments du couple étudié. Cette méthode n'est cependant pas complètement satisfaisante pour deux raisons :

- l'effet des autres éléments présentant des corrélations plus faibles avec les éléments du couple n'est pas supprimé ; de ce fait, certains coefficients, paraissant significatifs, peuvent ne pas l'être ;
- certains coefficients, non significatifs, auraient pu atteindre un haut degré de signification par le jeu de corrélations négatives, par exemple.

Il est donc indispensable d'observer une très grande prudence en ce qui concerne les conclusions à tirer des corrélations observées. Les résultats des calculs de corrélation partielle à trois variables sont donnés par les tableaux 13 à 18.

Le nombre de liaisons significatives est beaucoup moins grand avec les corrélations partielles qu'avec les corrélations totales. Cela tient à ce que de nombreuses corrélations entre éléments en traces, ou entre ceux-ci et les éléments majeurs ou mineurs, sont induites par une liaison avec un troisième élément, le plus souvent majeur.

1. Corrélations entre éléments majeurs.

SiO<sub>2</sub>-CaO - Il n'y a pas à revenir sur l'antagonisme de ces deux éléments qui est général dans tous les calcaires et tous les silex étudiés. Le problème du signe et de la valeur de ce coefficient a été abordé plus haut.

Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O - Cette liaison apparaît dans tous les groupes sauf dans les calcaires barrémiens. D'un point de vue purement chimique, elle semble naturelle puisque ces deux éléments appartiennent à la même famille. Cependant, leurs propriétés cristallo-chimiques ne sont pas identiques; leur comportement en milieu aqueux n'est pas le même; leurs potentiels d'ionisation, leurs rayons ioniques et leurs rayons d'hydratation sont très différents. De plus, dans les roches étudiées, leur expression minéralogique n'est pas claire. Le potassium peut entrer dans l'illite ou la glauconie. Le sodium s'intègre moins facilement aux argiles. Enfin, il faut rappeler qu'en raison des très faibles quantités à déterminer, la précision des mesures obtenues pour cet élément est très faible. Il semble donc préférable de ne pas chercher à interpréter cette corrélation qui a également été observée par P. Debrabant (1970) dans un ensemble de calcaires oolithiques.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tr - Cette liaison n'est observée que dans les silex. Elle pourrait provenir du fait que la teneur en carbonate des silex variant dans des limites raisonnables, la quantité d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le résidu insoluble est

Tableaux 13 à 18

Corrélations partielles à trois variables

L'élément dont le symbole figure en haut de la case, est celui dont l'effet sur le couple étudié a été supprimé.

|                                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Na <sub>2</sub> O        | Ni         | B          | Cu        |
|----------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------|------------|------------|-----------|
| CaO                              | -0,99            |                                 |                          |            |            |           |
| K <sub>2</sub> O                 |                  |                                 | SiO <sub>2</sub><br>0,85 |            |            |           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                  | SiO <sub>2</sub><br>0,51        |                          |            |            |           |
| Cu                               |                  |                                 |                          |            | Cr<br>0,54 |           |
| Cr                               |                  |                                 |                          | Co<br>0,57 |            | B<br>0,65 |

Tableau 13

Silex Barrémien

|                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Na <sub>2</sub> O | Ni                       | B                                       |
|------------------|------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|---|
| CaO              | -0,99            |                                 |                   |                          |   |
| K <sub>2</sub> O |                  |                                 | MgO<br>0,72       |                          |   |
| B                |                  | SiO <sub>2</sub> -Cr<br>0,65    |                   |                          |   |
| Co               |                  |                                 |                   | B-Cr<br>0,56             |   |
| Cr               |                  |                                 |                   | SiO <sub>2</sub><br>0,94 | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub><br>0,59 |

Tableau 14

Silex Bédoulien

|                                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | MgO                                      | Na <sub>2</sub> O | Ni                       | B                                       |
|----------------------------------|------------------|---------------------------------|--|-------------------|--------------------------|---|
| CaO                              | - 0,99           |                                 |  |                   |                          |   |
| K <sub>2</sub> O                 |                  |                                 |  | V<br>0,42         |                          |   |
| B                                |                  |                                 |  |                   | Cr<br>- 0,32             |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                  | Ni<br>0,42                      |  |                   |                          |   |
| Cr                               |                  |                                 |  |                   | SiO <sub>2</sub><br>0,83 | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub><br>0,65 |
| V                                |                  |                                 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>- 0,47 |                   |                          |   |

Tableau 15  
Silex total

|                                | SiO <sub>2</sub>                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | PF                                     | Ni         |
|--------------------------------|--|---------------------------------|--|------------|
| CaO                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3Tr</sub><br>- 0,93 | Pb<br>- 0,68                    |  |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  |                                 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>0,69 |            |
| Cr                             |  |                                 |  | Co<br>0,86 |

Tableau 16  
Calcaires Barrémien

|                                  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | Ni        | B          | Cu         |
|----------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-----------|------------|------------|
| CaO                              | Cr<br>- 0,99     |                                |                   |           |            |            |
| K <sub>2</sub> O                 |                  |                                | Cr<br>0,90        |           |            |            |
| B                                |                  | Pb<br>0,60                     |                   |           |            |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                  |                                |                   | V<br>0,64 |            |            |
| Pb                               |                  |                                |                   |           | Co<br>0,70 |            |
| V                                |                  |                                |                   |           |            | PF<br>0,68 |

Tableau 17  
Calcaires Bédoulien

|                                  | SiO <sub>2</sub>           | Na <sub>2</sub> O                        | PF        | Ni         | B          | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |
|----------------------------------|----------------------------|--|-----------|------------|------------|----------------------------------|
| CaO                              | K <sub>2</sub> O<br>- 0,97 |  |           |            |            |                                  |
| K <sub>2</sub> O                 |                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub><br>0,56 |           |            |            |                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                            |  | V<br>0,44 |            |            |                                  |
| Co                               |                            |  |           | B<br>0,55  | Ni<br>0,53 |                                  |
| Cr                               |                            |  |           | Co<br>0,74 |            |                                  |
| V                                |                            |  |           |            |            | PF<br>0,47                       |

Tableau 18  
Calcaires total

une fonction directe de celle de la roche totale. Toutefois cette liaison n'apparaît pas dans les calcaires pour lesquels la variabilité de la teneur en carbonates est quatre fois moindre. La technique utilisée pour le dosage de l'alumine dans le résidu insoluble (spectrométrie U.V.) est sans doute à l'origine de cette contradiction. Elle convient en effet pour des teneurs inférieures à 1 %, c'est à dire celles du résidu insoluble des silex, mais elle est moins adaptée à des teneurs plus fortes de l'ordre de celles rencontrées dans le résidu insoluble des calcaires <sup>(1)</sup>.

$Al_2O_3$ -CaO - L'antagonisme de l'aluminium avec le calcium peut se comprendre dans la mesure où ces deux éléments appartiennent à deux phases indépendantes, mais dont les valeurs en % influent l'une sur l'autre.

2. Corrélations entre éléments majeurs et éléments en traces.

a - Liaisons avec l'aluminium. L'aluminium est certainement l'élément qui représente le mieux la phase argileuse dans les analyses chimiques. Toute corrélation entre un élément et l'aluminium, surtout celui du résidu insoluble peut donc être interprété dans le sens d'une association de cet élément avec les argiles. C'est le cas du bore, du nickel et du vanadium.

La corrélation  $Al_2O_3$ -B est très fréquente dans les roches sédimentaires. Il est curieux qu'ici elle ne se rencontre que dans un seul cas, celui des silex bédouliens, et qu'aucune corrélation  $Al_2O_3$ -B n'existe. Cette remarque sera reprise plus loin.

L'association  $Al_2O_3$ -Ni est également fréquente. Le nickel s'intègre souvent au réseau des minéraux argileux; il existe même des argiles nikélicifères. Il faut cependant noter que les corrélations totales indiquent un antagonisme  $Al_2O_3$ -Ni dans tous les silex.

(1) J'ai calculé la composition chimique probable du résidu insoluble des calcaires et des silex à partir de l'analyse de la roche totale. Pour les silex, la valeur obtenue pour  $Al_2O_3$  est en bon accord avec celle déterminée par spectrométrie dans plus de 80 % des cas. Pour les calcaires, l'accord est beaucoup moins bon : il ne se fait que dans 30 à 40 % des cas.

Le cas du vanadium est plus complexe. Cet élément peut, selon les conditions de milieu, en particulier l'acidité et le potentiel d'oxydo-réduction, s'intégrer dans telle ou telle phase (argiles, hydroxydes, matière organique, carbonates, sulfures). Son cas sera examiné plus loin.

b -  $Fe_2O_3$ -B. Cette corrélation pourrait également traduire l'association du bore à la fraction argileuse de la roche. Mais aucune corrélation n'existe entre le fer et l'aluminium et l'association de ce dernier avec le bore n'est ni fréquente, ni démonstrative. La corrélation  $Fe_2O_3$ -B a été observée par G. Ataman (1966) dans les faciès dolomitiques du Trias du Jura et par P. Debrabant (1970) dans un ensemble de calcaires de type récifal et péri-récifal. G. Ataman l'attribue à une adsorption du bore par les oxydes de fer.

c -  $MgO$ -V. C'est la seule corrélation où intervienne le magnésium. Cet élément manifeste une indépendance totale vis à vis de tous les autres éléments. Cela tient sans doute au fait qu'il est surtout lié à la faible quantité de dolomite que l'on peut mettre en évidence aux rayons X. Toutefois, une partie du magnésium est sans doute intégrée à la phase argileuse. Or, la présence de pyrite atteste que les sédiments étudiés se sont formés en milieu réducteur. Dans un tel milieu, le vanadium peut remplacer  $Fe^{2+}$  (Ataman, 1964). Or, le magnésium se substitue aussi au fer. L'antagonisme  $MgO$ -V provient donc probablement d'une concurrence de ces deux éléments pour l'occupation d'un certain nombre de sites cristallographiques dans les argiles.

3. Corrélations entre éléments en traces.

a - Corrélation avec le nickel. La liaison Ni-Cr est avec la liaison  $Na_2O-K_2O$  la plus commune dans les roches étudiées. Il est malheureusement probable qu'elle a pour origine une pollution : l'acier spécial protégeant les organes de l'un des broyeurs utilisé vraisemblablement du chrome et du nickel. La dureté des silex est telle qu'une légère usure intervient et qu'il n'est pas possible de connaître les teneurs exactes en Cr et Ni. Les corrélations totales indiquent du reste pour les silex seuls une liaison forte entre la silice et le chrome. De plus, le fait que, pour le total des échantil-

lons, les teneurs en chrome et en nickel soient significativement plus fortes dans les silex que dans les calcaires, plaide également dans ce sens. Toutefois, une grande partie du nickel a dû être éliminée lors de l'attaque à l'acide chlorhydrique puisque après séparation de la phase carbonatée par cet acide, on y a relevé des teneurs dépassant 10 000 ppm dans certains cas. Ce phénomène ne s'observe que dans les silex. Il est donc hasardeux de tenter d'expliquer les liaisons Ni-B et Ni-Co qui apparaissent dans ces derniers. Dans les calcaires, par contre, la corrélation Ni-Cr, par l'intermédiaire de la liaison  $Al_2O_3$ -Ni, traduit peut-être l'association de ces éléments aux argiles.

b - Corrélations avec le bore. Le bore est l'élément présentant le plus grand nombre de corrélations significatives avec les autres éléments en traces. Du fait de l'absence de liaison entre le cuivre et l'aluminium d'une part, entre le cuivre et le fer d'autre part, il ne semble pas possible d'interpréter la corrélation B-Cu ni dans le sens d'une association du cuivre à la phase argileuse, ni dans celui d'une association avec les sulfures. Les mêmes remarques peuvent s'appliquer à la corrélation B-Co. Le bore et le chrome ne sont liés que dans les silex, mais en raison des remarques faites plus haut sur les teneurs en chrome de ces derniers, il semble préférable de ne pas s'attarder sur cette liaison.

La corrélation B-Pb est peut-être à rapprocher de la liaison  $Fe_2O_3$ -B déjà vue. Elle pourrait provenir d'une association de ces éléments avec les sulfures du sédiment.

c - Corrélations avec le cuivre. Deux corrélations s'observent : Cu-Cr et Cu-V. On a vu qu'en milieu réducteur le vanadium pouvait s'intégrer aux minéraux argileux. Mais dans un tel milieu, le vanadium est aussi associé à la matière organique (Ataman, 1964). Comme il semble peu probable que le cuivre soit lié aux argiles, la corrélation Cu-V traduit sans doute l'association de ces deux éléments à la matière organique. Le fait que le cuivre et le vanadium soient tous deux liés à la perte au feu n'apporte pas d'argument supplémentaire.

Le cas du chrome est très délicat en raison des restrictions faites plus haut à son sujet.

d - Corrélation  $Al_2O_3$ -Perte au Feu. Cette corrélation vient du fait qu'une grande partie de la perte au feu est due au départ de l'eau de constitution des argiles.

En résumé, l'examen des différents tableaux de corrélations ne permet d'avancer que quelques hypothèses. Il semble :

- que la silice et les carbonates n'aient aucun des éléments en trace étudiés sous leur dépendance directe;
- que la phase argileuse soit indépendante des deux premières; une partie du vanadium, du bore et de la perte au feu lui sont vraisemblablement liés;
- que le plomb et une partie du bore se regroupent autour d'oxyde ou de sulfures de fer;
- que le magnésium soit surtout lié à la dolomite; toutefois il entre en concurrence avec le vanadium dans les argiles.

Il est possible que le cuivre soit lié à la matière organique.

#### B. Corrélations entre calcaires et silex.

Avant de voir quelles sont les implications géologiques de ces observations, d'autres résultats doivent être examinés. S'il était utile de connaître les relations entre éléments dans les calcaires et les silex, il était également important de connaître les corrélations qui existent entre les éléments du calcaire et ceux du silex qui en provient. Pour des raisons d'échantillonnage, l'étude n'a pu porter que sur 18 couples calcaire-silex des différents étages. Dans un premier temps, la teneur de chaque élément des silex a été comparée à son homologue dans les calcaires. Pour cela on compare la variance entre les couples de données à la variance à l'intérieur de ces couples. On détermine ainsi un coefficient de corrélation "par paire" (Van der Waerden, 1967,

p. 256) qui varie de +1 à -1. On teste ensuite la signification de ce coefficient au moyen du test F de Snedecor. Si le coefficient retenu est négatif, cela signifie que la variance entre les couples est plus faible que la variance à l'intérieur des couples, autrement dit que les échantillons de chaque couple se distinguent nettement l'un de l'autre pour leur teneur en l'élément considéré. Si le coefficient est positif, on doit conclure qu'il existe une relation plus étroite entre les teneurs en l'élément étudié d'un calcaire et du silex qui lui correspond qu'entre les teneurs en cet élément de deux calcaires quelconques.

Seuls cinq éléments ont fourni des coefficients tous hautement significatifs (crédibilité supérieure à 99 %). Ce sont :

|  |                        |
|--|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                             | r <sup>+</sup> = -0,79 |
| CaO  | r <sup>+</sup> = -0,80 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>tr</sup> | r <sup>+</sup> = -0,64 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | r <sup>+</sup> = 0,69  |
| K <sub>2</sub> O                             | r <sup>+</sup> = 0,52  |

Les trois premiers coefficients se comprennent aisément. Le fait que les calcaires et les silex se distinguent nettement les uns des autres par leur teneur en SiO<sub>2</sub> et en CaO est une évidence. La distinction entre les quantités d'aluminium du résidu insoluble découle en quelque sorte de ce fait. En effet, il n'y a pas de différence significative entre les teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>m</sup> des calcaires et des silex. Mais les quantités de carbonates des calcaires étant très supérieures à celles des silex, l'enrichissement relatif du résidu insoluble en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera beaucoup plus fort pour les premiers que pour les seconds; d'où la valeur obtenue pour le coefficient r<sup>+</sup>. Pour le fer et le potassium, au contraire, les coefficients sont positifs. Il y a donc une relation plus intense entre la teneur en fer ou en potassium d'un silex S<sub>1</sub> avec celle du calcaire C<sub>1</sub> correspondant qu'entre la teneur en fer ou en potassium du même silex avec celle d'un silex S<sub>2</sub> quelconque.

Une autre série de calculs a été faite pour connaître les relations de

chaque élément des silex, cette fois avec tous les éléments des calcaires. Il n'a malheureusement pas été possible de reprendre le type de calcul précédemment utilisé, en raison du nombre de couples à étudier (212). Le tableau 19 donne les coefficients de corrélation linéaire totale de tous les éléments pris deux à deux dont la crédibilité est supérieure à 95 %. Les calculs ont été effectués au Centre de calcul de la Faculté des Sciences de Lyon.

Le coefficient de corrélation totale ne renfermant pas la même information que le coefficient de corrélation par paire, il est normal que les valeurs obtenues pour un même couple ne soient pas identiques. Il faut constater :

- que l'on retrouve une forte corrélation positive entre les teneurs en fer;
- que les alcalins sont liés entre eux par une corrélation "croisée", le sodium des calcaires étant lié au potassium des silex et inversement; ceci provient sans doute de ce que, dans les calcaires, les teneurs en sodium sont supérieures aux teneurs en potassium, alors que c'est l'inverse dans les silex.

### III. REMARQUES ET CONCLUSIONS.

Il faut maintenant examiner les conséquences, sur le plan géologique, des diverses observations faites à propos de la composition chimique des silex cérébroïdes et des calcaires dont ils dérivent.

Tout d'abord, il est certain que la silice se substitue à la calcite et ne se substitue qu'à elle seule. Il y a plus : si l'on calcule le pourcentage de silice nécessaire au remplacement isovolumétrique de la quantité de calcite correspondant à la différence des teneurs en CaCO<sub>3</sub> d'un calcaire et du silex qui lui correspond, on obtient une valeur analogue à la différence des teneurs en SiO<sub>2</sub> des deux roches considérées. Les écarts sont de l'ordre de + ou - 1 %. On doit donc admettre que la plus grande partie de la silice "importée" par les silex se trouve engagée dans des substitutions. Cette remarque est à rap-

| 1 \ 2                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3m</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | PF   | B      |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                 | 0,74                           |      | - 0,51            |                  | 0,47 | 0,50   |
| Na <sub>2</sub> O                |                                 |                                |      |                   | 0,62             |      |        |
| K <sub>2</sub> O                 |                                 |                                |      | 0,46              |                  |      |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3tr</sub> |                                 |                                |      |                   |                  |      | - 0,52 |
| Ni                               |                                 |                                | 0,45 |                   |                  |      |        |
| Pb                               |                                 | - 0,48                         |      |                   |                  |      |        |
| Cu                               | - 0,56                          |                                |      |                   |                  |      |        |
| Co                               |                                 | 0,50                           |      |                   |                  |      |        |

Tableau 19

Corrélations linéaires totales entre silex (1) et calcaires (2)

procher du problème soulevé, lors de l'étude pétrographique, et qui montrait l'impossibilité d'envisager une "précipitation" de la silice. Toutefois, une étude de la porosité des deux types de roche apporterait certainement d'autres arguments utiles.

La phase argileuse, aussi peu importante soit-elle, n'est pas modifiée par l'arrivée de la silice; sa quantité globale reste la même. Les argiles ne fournissent donc pas de silice, comme cela avait été dit plus haut.

La présence de matière organique et de sulfures est intéressante. En effet, les études sur la formation de la pyrite en milieu sédimentaire (Berner, 1964; Love 1967, Kaplan et al., 1963), complétées expérimentalement par Berner (1964b, 1970) s'accordent sur le mécanisme suivant : dans un sédiment devenu réducteur par décomposition de matière organique, le fer, sous forme élémentaire, provenant principalement de la réduction d'oxydes ou d'hydroxydes, se combine à l'acide sulfhydrique produit par réduction des sulfates de l'eau de mer sous l'action de bactéries sulforéductrices, pour former des monosulfures amorphes. Par la suite, ces monosulfures se combinent avec du soufre libre S<sup>0</sup> également produit par des bactéries (thiobactériales) pour former des disulfures qui cristallisent enfin pour former la pyrite.

De ce schéma, il faut d'abord retenir la présence de bactéries. Il est pour l'instant hasardeux d'assimiler les bactéries sulforéductrices et les thiobactériales aux hypothétiques bactéries intervenant dans le phénomène de silicification. On peut simplement dire que leur présence, nécessaire à la formation des sulfures, indique que le milieu était favorable au développement de microorganismes.

Il faut également insister sur les premières étapes de la précipitation des sulfures de fer : présence nécessaire d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, production de H<sub>2</sub>S et formation de monosulfures amorphes.

La présence d'oxydes de fer est obligatoire. Or les teneurs en fer du calcaire et du silex ne diffèrent pas significativement et sont même étroitement liées : les coefficients de corrélation totale et par paire le montrent.

Par conséquent, pour un secteur donné, le fer a, dans le sédiment, une répartition statistiquement uniforme. Il est donc certain que la silicification est intervenue après la précipitation des oxydes ou des hydroxydes de fer. Mais s'est-elle faite avant ou après la formation des sulfures ? La pyrite est présente dans les silex cérébroïdes. Cela ne signifie pas pour autant que la silicification soit postérieure à la formation de ce minéral. Le fer dosé correspond au fer total et non à la fraction de cet élément lié à la pyrite (1). De plus, les teneurs en plomb sont significativement plus fortes dans les calcaires que dans les silex; le coefficient de corrélation par paire, bien que non significatif est de signe négatif. Si l'on admet que le plomb est bien lié à la phase sulfureuse, sa précipitation s'est faite en grande partie après la silicification. En résumé, la silicification a commencé après qu'une partie au moins de la pyrite se soit formée, et avant ou en même temps que la précipitation du plomb.

Les auteurs qui ont étudié la formation de la pyrite en milieu sédimentaire s'accordent également sur le fait qu'elle intervient très tôt au cours de la diagénèse. Dans ces conditions, la même conclusion doit être tirée pour la silicification. On rejoint les conclusions découlant des observations pétrographiques.

Ces diverses remarques permettent d'une part de préciser les conditions de milieu dans lesquelles se sont élaborés les silex cérébroïdes, et d'autre part de situer d'une façon chronologique schématique les différentes étapes de l'évolution du sédiment.

Les conditions de milieu peuvent être évaluées grâce à la présence de la pyrite et à la stabilité relative de la silice et de la calcite. Baas Becking, Kaplan et Moore (1960) ont déterminé les limites naturelles de pH et de Eh pour un certain nombre de milieux. Ils ont traduit leurs résultats sur des diagrammes Eh-pH où les différents milieux étudiés se répartissent selon des

(1) Un dosage du soufre permettrait sans doute de trancher ce problème.

surfaces nettement délimitées. Si l'on superpose les diagrammes correspondant à la pyrite, aux sédiments marins, aux bactéries sulforéductrices et aux thio-bactériales, la surface commune est limitée par les lignes pH = 6,5 et 8,5 et Eh = 0 et -200 mV (fig.14). Si l'on se reporte maintenant au diagramme de classification des minéraux sédimentaires d'origine chimique établi par Krumbein et Garels (1952), on constate que la surface obtenue se superpose à cinq champs limités par la ligne de neutralité (pH = 7) et par la ligne de stabilité de la matière organique (Eh nul) (fig. 15). Ce diagramme complète les remarques et les conclusions faites précédemment et permet de suivre l'évolution probable du milieu sédimentaire dans lequel se sont formés les silex cérébroïdes.

Il y a d'abord dépôt de particules carbonatées accompagnées d'une fraction terrigène très peu importante, de nombreux débris d'organismes siliceux et d'un peu de matière organique. Il y a également précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de fer. Cet assemblage se situe dans le champ 3 c'est à dire en milieu faiblement réducteur où le pH, légèrement alcalin, est probablement très proche de celui de l'eau de mer. Puis la décomposition de la matière organique, sous l'influence de bactéries, accentue le caractère réducteur du milieu. On passe dans le champ 4 où les oxydes de fer, n'étant plus stables, sont réduits et libèrent du fer élémentaire, puis dans le champ 5 où commence la formation des sulfures. Cette formation passe, on l'a vu, par un stade de monosulfures amorphes qui peuvent éventuellement fixer le bore, si celui-ci n'a pas déjà été adsorbé par les oxydes. La formation de la pyrite implique la production de H<sub>2</sub>S par réduction des sulfates. Ce corps va légèrement acidifier le milieu et l'on va aboutir dans le champ 2 : milieu nettement réducteur (Eh aux environs de -300 mV) neutre à faiblement alcalin (pH de 7 à 7,8). Mais ce passage a vraisemblablement une grande importance :

- c'est dans le champ 2 que la pyrite se forme le plus volontiers;
- c'est également dans ces conditions physico-chimiques que se forment les sulfures de métaux lourds;
- mais surtout la ligne de stabilité des carbonates a été franchie et

Figure 14 . Répartition des valeurs du Eh et du Ph pour

- les sédiments marins
- . - . - les bactéries sulforéductrices
- les thiobactériales
- la pyrite

La surface commune aux quatre aires est hachurée.

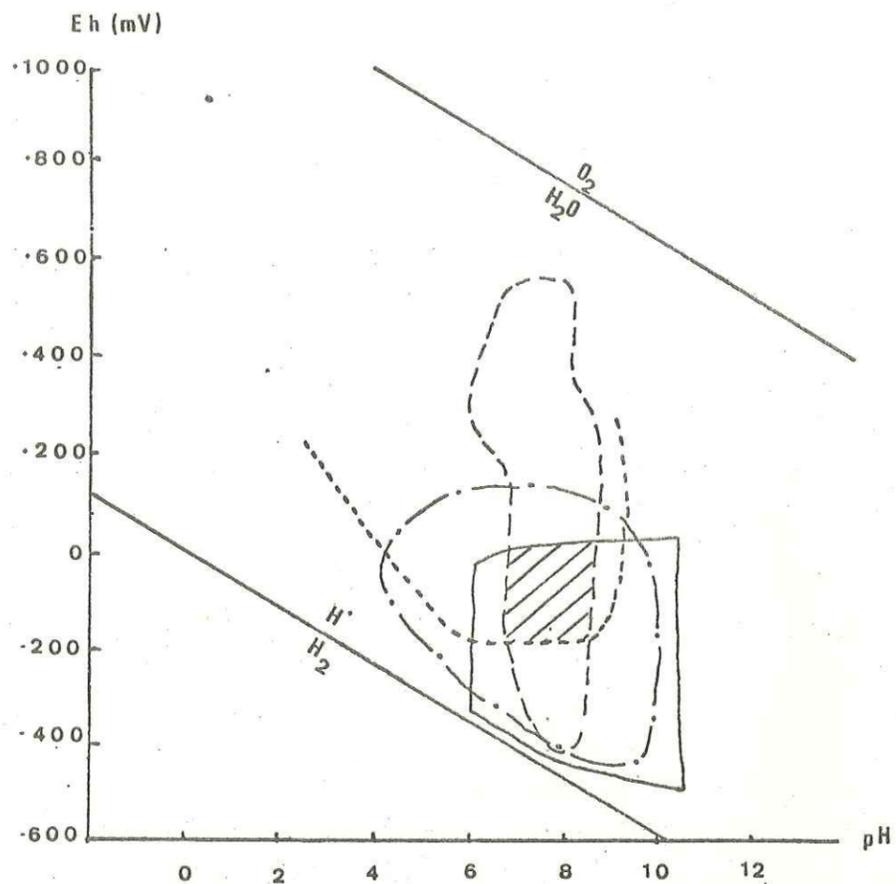


Figure 14

d'après Baas Becking et al (1960)

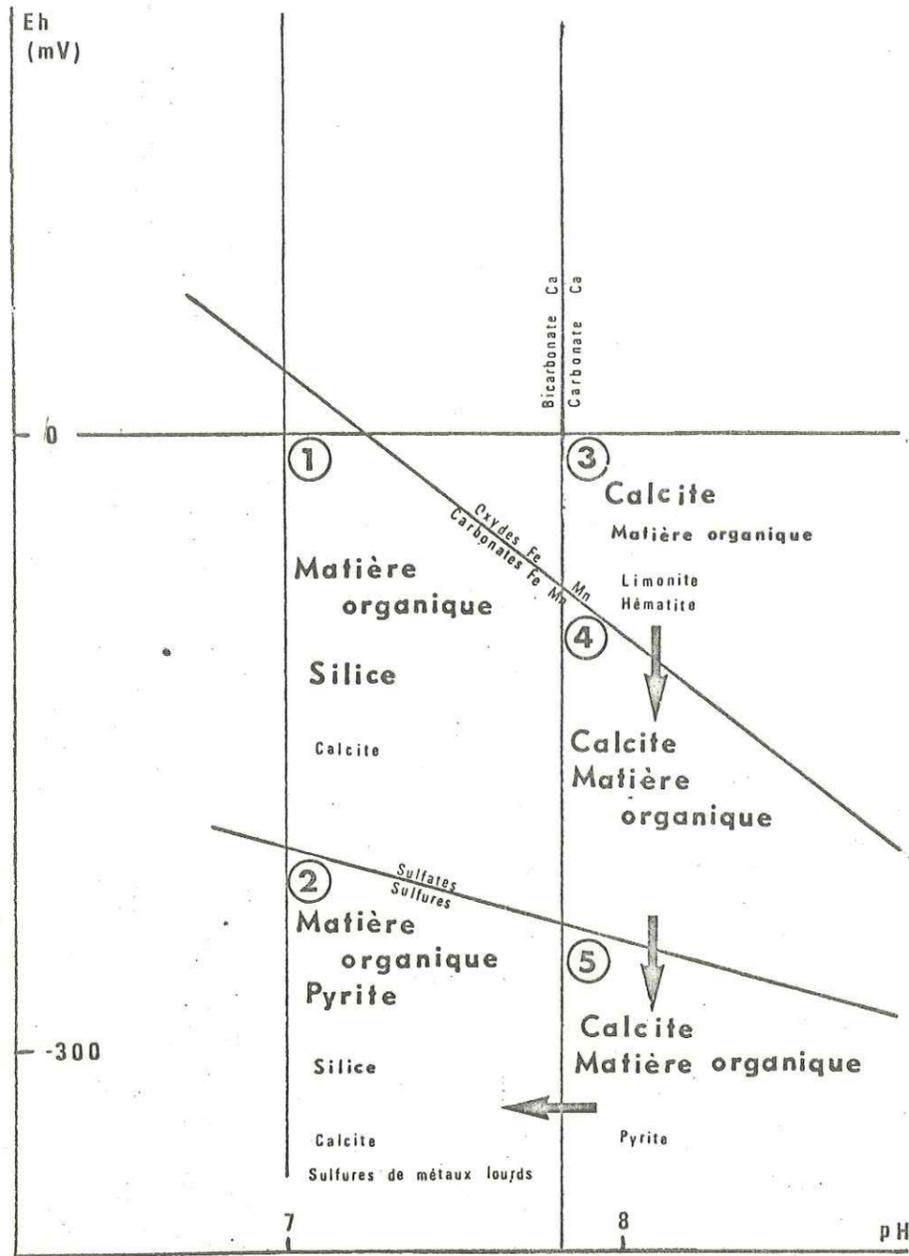


Figure 15

d'après Krumbein et Garrels (1952)

l'on entre dans la zone de stabilité de la silice; c'est donc à partir de ce moment que la silicification va se faire; or, la calcite étant moins stable que la silice, cette dernière pourra la remplacer directement sans qu'il y ait eu précipitation auparavant. On comprend ainsi que toute la silice "importée" par le silex soit engagée dans des substitutions. Il se confirme aussi que le plomb précipite à ce moment c'est à dire après le début de la formation de la pyrite et en même temps que la silicification.

Il faut revenir sur le rôle des bactéries hypothétiques dans la "précipitation" de la silice. Dans le schéma ci-dessus, l'étape cruciale pour la formation des silex correspond au franchissement de la limite de stabilité des carbonates par un abaissement du pH. Cet abaissement du pH est lié à la production de  $H_2S$ , grâce à l'activité de bactéries sulforéductrices. On est donc amené à penser que les bactéries dont la présence semblait nécessaire pour expliquer certains caractères pétrographiques des silex cérébroïdes pourraient être les bactéries responsables de la formation de la pyrite. Mais il faut alors se demander pourquoi la silice n'est pas présente dans tous les sédiments pyriteux.

On peut en premier lieu chercher des facteurs limitants : la quantité de silice disponible dans le sédiment en est un. La concentration de certains ions dans l'eau interstitielle du sédiment en est un autre. Okamoto et al. (1957) ont montré que l'ion  $Al^{3+}$  abaisse considérablement la solubilité de la silice aux environs de pH 8 (c'est à dire le pH de l'eau de mer). Ce fait pourrait peut-être expliquer pourquoi les silex ne se forment que dans des sédiments peu argileux. Mais surtout, il faut que la silice se trouve en présence de calcite. Le phénomène de silicification étudié ici implique une substitution de la silice à la calcite; sinon, dans les conditions de milieu envisagées, la silice ne peut pas "précipiter" et la silicification n'est pas possible<sup>(1)</sup>.

(1) Il faut du reste remarquer que le diagramme de Krumbein et Garrel n'offre pas d'autre possibilité pour une silicification. Les stabilités relatives de la calcite et de la silice sont indépendantes de Eh mais étroitement liées au pH.

IV. ANALYSES ISOTOPIQUES.

Une analyse isotopique du carbone des carbonates de quatre couples d'échantillons a été faite à titre d'essai. Les résultats sont portés sur le tableau 20. Ces analyses ont été faites au laboratoire d'analyses isotopiques qui dépend du Département des Sciences de la terre de la Faculté des Sciences de Lyon.

| Calcaires |                 | Silex   |                 |
|-----------|-----------------|---------|-----------------|
| n°        | <sup>13</sup> C | n°      | <sup>13</sup> C |
| 68-2-2    | + 1,6 ‰         | 67-1-7  | + 1,9 ‰         |
| 69-1-10   | - 0,15 ‰        | 69-1-9  | - 2,0 ‰         |
| 69-28-2   | + 1,75 ‰        | 69-28-1 | + 2,2 ‰         |
| 69-6-4    | + 2,2 ‰         | 69-6-3  | + 1,6 ‰         |

Tableau 20

La précision des mesures est de ± 0,10 ‰. Ces valeurs entrent dans les marges de variations des <sup>13</sup>C pour les calcaires marins (Craig, 1963) : +2,4 ‰ à - 3,3 ‰. Elles confirment la communauté d'origine des carbonates, des calcaires et des silex. Elles montrent que la silicification n'a apparemment pas eu d'influence notable sur la composition isotopique de la fraction carbonatée des silex. Mais, étant donné le petit nombre d'analyses effectuées, il serait hasardeux de vouloir tirer des conclusions plus précises de ces résultats. D'autres mesures seront prochainement entreprises afin de les compléter.

CONCLUSION

Il est maintenant possible de reprendre, en la complétant, la description synthétique des silex cérébroïdes ébauchée à la suite des observations pétrographiques.

Un silex cérébroïde est, typiquement, un nodule calcaréo-siliceux zoné. Il peut aussi se présenter sous la forme d'un lit ou de l'enveloppe d'un autre silex. Il est constitué par la superposition de zones incomplètes parfois unies par leur partie interne et séparées les unes des autres par une pellicule fine fortement siliceuse. Il contient en moyenne 54 % de silice, 44 % de calcite, un peu moins de 2 % d'argile, des sulfures et de la dolomite. Il dérive d'un sédiment calcaire - intrabio-micrite ou plus rarement bio-micrite - légèrement siliceux : 11 % de silice, 87 % de calcite, contenant les mêmes proportions d'argiles, 2 %, des sulfures, de la dolomite et de la matière organique.

Les silex cérébroïdes se sont développés à l'intérieur du sédiment sans en perturber les caractères texturaux et structuraux. Ce sédiment était réducteur<sup>(1)</sup> et légèrement plus acide que l'eau de mer. La formation des silex cérébroïdes s'est probablement faite après le début de la précipitation de la pyrite, et pendant la précipitation de certains métaux lourds (Pb). Elle était terminée avant que n'interviennent les récrystallisations diagénétiques qui ont affecté le ciment micritique de certains calcaires, mais pas celui des silex. Elle s'est donc faite tout à fait au début de la diagénèse.

La silice provient de la dissolution des débris d'organismes siliceux : spongiaires et radiolaires.

La silicification s'est faite de façon rythmique mais statistiquement

(1) Le caractère réducteur ne doit pas être attribué à l'ensemble du bassin mais aux sédiments déposés dans certains secteurs de celui-ci.

isotrope. La silice en solution s'est substituée directement à la calcite; cette substitution est sans doute une conséquence d'un abaissement de pH dû à la production de  $H_2S$  par les bactéries sulforéductrices. Elle ne semble pas avoir modifié la composition isotopique du carbone de la phase carbonatée.

Quoiqu'il en soit, le mode de formation des silex cérébroïdes semble unique. C'est un fait aussi remarquable que l'uniformité de faciès et de composition des sédiments dans lesquels ils se sont constitués. Il est donc probable que les conditions de milieu nécessaires à la formation de ces accidents siliceux sont assez strictes. Mais il faut noter qu'elles ont été réalisées à plusieurs reprises au cours du Crétacé, parfois dans des secteurs très peu étendus. Il serait donc intéressant de savoir si de tels silex se rencontrent ailleurs que dans la région étudiée. Cela permettrait de préciser les conditions de milieu et de vérifier si celles énoncées plus haut sont les seules qui puissent conduire à la formation de silex cérébroïdes. Mais cela permettrait peut-être aussi de situer les zones où de tels milieux se rencontrent par rapport à des faciès plus et mieux connus.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDER G.B., HESTON W.M. et ILLER R.K. (1954) - The solubility of amorphous silica in water. Journ. of Physic-Chemistry, V58, p. 453-455.
- ATAMAN G. (1964) - Oligoéléments dans les argiles. Rev. Inst. fr. Pétrole et annales Combust. liqu., vol. XIV, n° 9, p. 958-969.
- ATAMAN G. (1966) - Géochimie des minéraux argileux dans les bassins sédimentaires marins. Etude sur le bassin triasique du Jura. Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine, n° 25, 237 p.
- BAAS-BECKING L.G.M., KAPLAN I.R. et MOORE D. (1960) - Limits of the natural environment in terms of pH and oxydation-reduction potentials. Jour. Geol., vol. 68, n° 3, p. 243-284.
- BERNER R.A. (1964) a - Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the gulf of California. Marine Geol., vol. 1, n° 2, p. 117-140.
- BERNER R.A. (1964) b - Iron sulfides formed from aqueous solutions at low temperature and atmospheric pressure. Jour. Geol., vol. 72, n° 3, p. 293-306.
- \* BERNER R.A. (1970) - Sedimentary pyrite formation. Amer. Journ. Sci., vol. 268, n° 1, p. 1-23.
- BUSNARDO R. et FOURY G. (1966) - Le Barrémien et ses limites dans le centre de la Montagne de Lure (Basses-Alpes). Bull. Soc. géol. France, sér. 7, t. VIII, n° 3, p. 415-422.
- CAROZZI A. (1953) - Pétrographie des roches sédimentaires. F. Rouge et Cie éd. Lausanne.
- CAYEUX L. (1929) - Les roches sédimentaires de France. Roches siliceuses. Mém. Carte géol. France, 774 p.
- CRAIG H. (1953) - The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 3, n° 2-3, p. 53-92.

- DAVOINE P. (1967) - L'analyse chimique des roches silicatées. Doc. Labo. Geol. Fac. Sci. Lyon, n° 21, 60 p.
- DEBRABANT P. (1970) - Typologie géochimique des calcaires. Application à l'étude de l'origine des calcaires métamorphiques des Massifs hercyniens français. Thèse Fac. Sci. Lille, vol. 1, 521 p., vol. 2, 174 p.
- FLANDRIN J. (1963) - Remarques stratigraphiques paléontologiques et structurales sur la région de Séderon. Bull. Serv. Carte géol. France, t. LIX, n° 272, 31 p.
- FOLK R.L. (1959) - Practical petrographic classification of limestones. Amer. Ass. Petrol. Geologists Bull., vol. 43, n° 1, p. 1-38.
- FOLK R.L. (1962) - Spectral subdivision of limestone types. In Classification of carbonate rocks. Amer. Ass. Petrol. Geologists, Symposium, p. 62-84.
- KAPLAN I.R. et al (1963) - The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments off southern California. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 27, n° 4, p. 297-332.
- KENNEDY G.C. (1950) - A portion of the system silica-water. Econ. geol., vol. 45, n° 7, p. 629-653.
- KILLIAN W. (1886-88) - Description géologique de la Montagne de Lure. Ann. sci. géol., t. 19 (1886), 239 p, t. 20 (1888), 215 p.
- × KRUMBEIN W.C. et GARRELS R.M. (1952) - Origin and classification of chemical sediments in term of pH and oxydo-reduction potentials. Journ. Geol., vol. 60, n° 1, p. 1-33.
- LOVE L.G. (1967) - Early diagenetic iron sulfide in recent sediments of the Wash (England). Sedimentology, vol. 9, n° 4, p. 327-352.
- LOVERING T.G. et PATTEN L.E. (1962) - The effect of CO<sub>2</sub> at low temperature and pressure on solutions supersaturated with silica in the presence of limestone and dolomite. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 26, n° 6, p. 787-796.
- OKAMOTO G., OKURA T. et GOTO K. (1957) - Properties of silica in water. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 12, n° 1-2, p. 123-132.

- SIEVER R. (1962) - Silica solubility 0-200° and the diagenesis of siliceous sediments. Journ. Geol., vol. 70, n° 2, p. 127-150.
- SIEVER R., BECK K. et BERNER R. (1965) - Composition of interstitial waters of modern sediments. Journ. Geol., vol. 73, n° 1, p. 39-73.
- SMITH W.E. (1960) - The siliceous constituents of chert. Geol. en Mijnbouw, 1960, n° 1, p. 1-8.
- VAN DER WAERDEN B.L. (1967) - Statistique mathématique, Paris 1967. Dunod éd.
- VINOGRADOV A.P. et ROMOV A.B. (1956) - Composition of the sedimentary rocks of the Russian platform in relation to the history of its tectonic movements. Geochemistry, 1956, n° 6, p. 533-559.
- × WEDEPOHL K.H. (1969) - Handbook of geochemistry, vol. I, p. 261, Berlin Heidelberg, New York, Springer verlag éd.

ANNEXES

1. RESULTATS ANALYTIQUES
2. LOCALISATION DES ECHANTILLONS
3. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS
4. TECHNIQUES ANALYTIQUES
5. CONCLUSIONS PRATIQUES.





|         |        |        |       |        |        |       |        |        |       |        |
|---------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| 69-33-4 | 55,70  | 63,88  | 37,03 | 83,72  | 89,72  | 65,04 | 68,41  | 49,43  | 67,47 | 68,39  |
|         | 00,46  | 00,04  | 00,20 | 00,76  | 00,68  | 00,80 | 00,45  | 00,27  | 00,17 | 00,54  |
|         | 00,26  | 00,25  | 00,18 | 00,42  | 00,54  | 00,44 | 00,18  | 00,60  | 00,26 | 00,20  |
|         | 00,38  | 00,56  | 00,77 | 00,70  | 00,70  | 00,20 | 00,45  | 00,56  | 00,80 | 00,80  |
|         | 23,94  | 19,68  | 34,40 | 07,15  | 04,06  | 17,31 | 16,61  | 27,25  | 16,82 | 16,40  |
|         | 00,05  | 00,09  | 00,05 | 00,06  | 00,08  | 00,02 | 00,17  | 00,08  | 00,06 | 00,05  |
|         | 00,06  | 00,03  | 00,05 | 00,11  | 00,05  | 00,09 | 00,18  | 00,14  | 00,06 | 00,04  |
|         | -      | -      | -     | 00,02  | -      | -     | 00,02  | -      | 00,01 | -      |
|         | 18,66  | 15,55  | 26,77 | 07,96  | 05,11  | 14,85 | 13,42  | 22,22  | 14,33 | 14,22  |
|         | 00,86  | 00,28  | 00,20 | -      | -      | 00,26 | 00,12  | 00,23  | -     | -      |
| Total   | 100,37 | 100,36 | 99,65 | 100,90 | 100,94 | 99,01 | 100,51 | 100,73 | 99,96 | 100,64 |

|                                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tr | 00,50 | 00,10 | 00,30 | 00,25 | 00,25 | 00,40 | 00,30 | 00,95 | 00,45 | 00,10 |
| Ni                                | 350   | 700   | 490   | 865   | 865   | 360   | 400   | 410   | 960   | 690   |
| B                                 | 128   | 240   | 105   | 550   | 550   | 250   | 50    | 225   | 625   | 168   |
| Pb                                | 65    | 160   | 25    | 50    | 50    | 70    | 85    | 75    | 25    | 150   |
| Cu                                | -     | 10    | 16    | 10    | 10    | 10    | -     | -     | 20    | 10    |
| Co                                | 12    | 83    | 7     | 23    | 23    | 15    | 12    | 15    | 15    | 53    |
| Cr                                | 175   | 630   | 330   | 565   | 565   | 275   | 235   | 300   | 880   | 495   |
| V                                 | 10    | 15    | 10    | 10    | 10    | 12    | -     | 16    | 8     | -     |

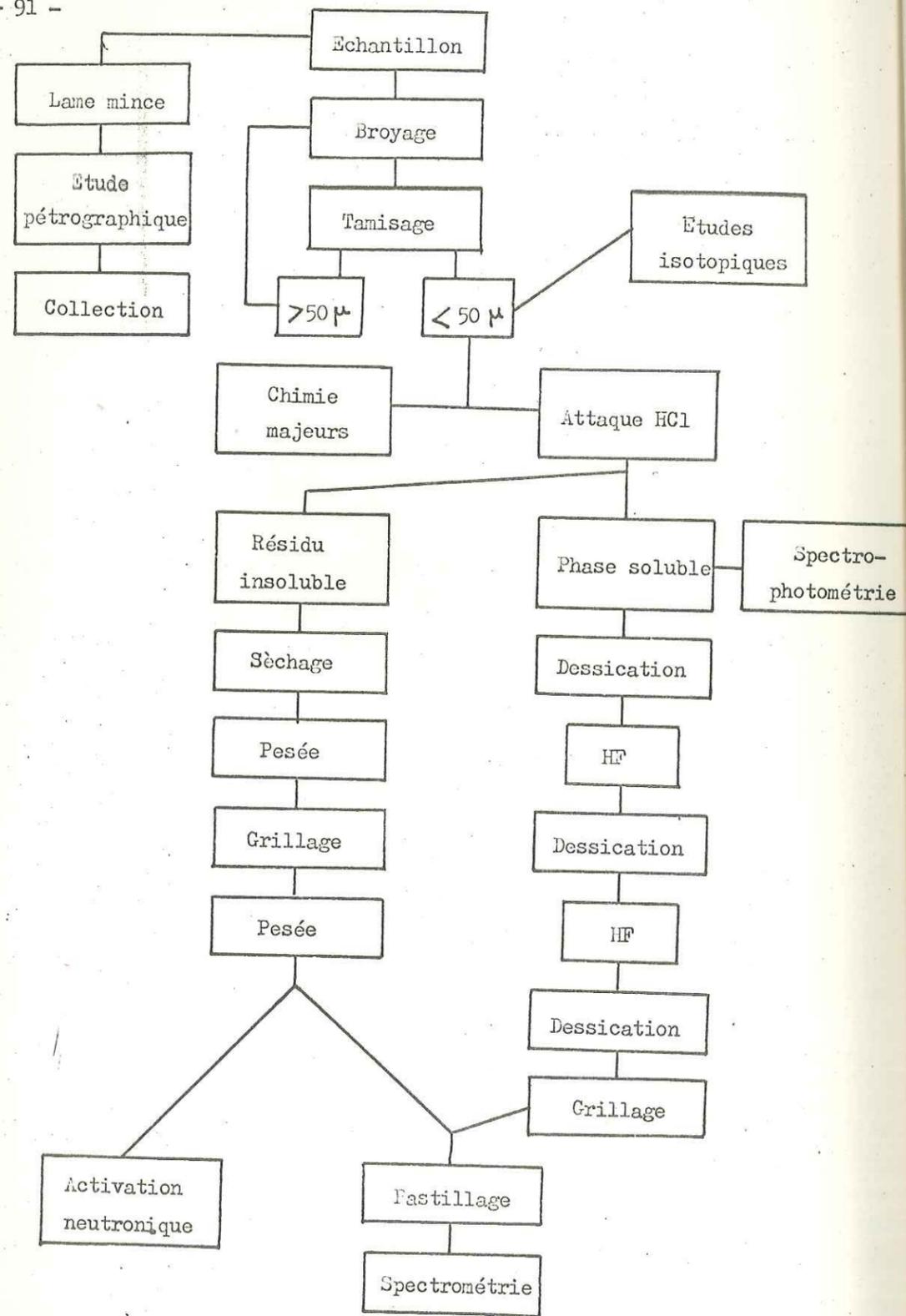
|                                   |       |        |        |       |       |        |        |        |       |        |        |       |       |     |     |     |     |    |     |    |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|
| 69-1-5                            | 19,38 | 00,72  | 00,39  | 00,68 | 45,20 | 00,05  | 00,05  | -      | 34,47 | 00,05  | 100,99 | 00,90 | 00,83 | 710 | 350 | 60  | 40  | 35 | 870 | 30 |
| 67-52-2                           | 10,50 | 00,40  | 00,32  | Tr    | 49,77 | 00,01  | 00,03  | -      | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,87 | 150 | 150 | 90  | 65  | 10 | 125 | 15 |
| 67-43-2                           | 08,61 | 00,27  | 00,24  | 00,79 | 50,57 | 00,09  | 00,12  | -      | 39,82 | 00,19  | 100,70 | 02,40 | 01,87 | 150 | 150 | 90  | 65  | 10 | 125 | 15 |
| 67-41-2                           | 12,86 | Tr     | 00,14  | 00,66 | 48,37 | 00,17  | 00,11  | -      | 38,50 | 00,08  | 100,89 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| 67-29-4                           | 18,67 | 00,32  | 00,14  | 00,50 | 45,07 | 00,08  | 00,11  | 00,02  | 35,42 | 00,07  | 100,40 | 01,20 | 01,14 | 160 | 137 | 85  | 540 | -  | 210 | 20 |
| 68-2-2                            | 17,71 | 01,77  | 00,32  | 00,30 | 42,60 | 00,03  | 00,06  | -      | 35,86 | 00,48  | 99,13  | 01,60 | 01,29 | 100 | 87  | 70  | 470 | -  | 40  | 20 |
| 69-68-6                           | 10,59 | 01,96  | 00,16  | 00,60 | 47,10 | 00,10  | 00,06  | -      | 38,94 | -      | 99,51  | 02,80 | 01,40 | 160 | 120 | 75  | 40  | 10 | 60  | 30 |
| 69-68-4                           | 11,10 | 00,18  | 00,24  | 00,80 | 48,79 | 00,14  | 00,08  | -      | 39,60 | -      | 100,93 | 04,20 | 02,30 | 200 | 165 | 90  | 430 | 15 | 90  | 50 |
| 68-13-9                           | 09,10 | Tr     | 00,30  | 01,41 | 49,91 | 00,14  | 00,06  | 00,02  | 39,71 | 00,18  | 100,85 | 04,70 | 03,70 | 205 | 248 | 175 | 155 | 15 | 220 | 30 |
| 68-13-4                           | 02,80 | Tr     | 00,57  | 00,56 | 53,75 | 00,06  | 00,04  | -      | 41,36 | 00,09  | 99,23  | 04,70 | 03,70 | 205 | 248 | 175 | 155 | 15 | 220 | 30 |
| SiO <sub>2</sub>                  | 02,80 | Tr     | 00,57  | 00,56 | 53,75 | 00,06  | 00,04  | -      | 41,36 | 00,09  | 99,23  | 04,70 | 03,70 | 205 | 248 | 175 | 155 | 15 | 220 | 30 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tr | Tr    | Tr     | 00,30  | 01,41 | 49,91 | 00,14  | 00,06  | 00,02  | 39,71 | 00,18  | 100,85 | 04,70 | 03,70 | 205 | 248 | 175 | 155 | 15 | 220 | 30 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 00,57 | 00,30  | 00,24  | 00,60 | 47,10 | 00,10  | 00,06  | -      | 38,94 | -      | 99,51  | 02,80 | 01,40 | 160 | 120 | 75  | 40  | 10 | 60  | 30 |
| MgO                               | 00,56 | 01,41  | 00,80  | 00,60 | 47,10 | 00,10  | 00,06  | -      | 38,94 | -      | 99,51  | 02,80 | 01,40 | 160 | 120 | 75  | 40  | 10 | 60  | 30 |
| CaO                               | 53,75 | 49,91  | 48,79  | 47,10 | 42,60 | 45,07  | 48,37  | 49,77  | 39,82 | 00,19  | 100,70 | 02,40 | 01,87 | 150 | 150 | 90  | 65  | 10 | 125 | 15 |
| Na <sub>2</sub> O                 | 00,06 | 00,14  | 00,14  | 00,10 | 00,03 | 00,08  | 00,17  | 00,09  | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| K <sub>2</sub> O                  | 00,04 | 00,06  | 00,08  | 00,06 | 00,06 | 00,11  | 00,11  | 00,12  | 39,82 | 00,19  | 100,70 | 02,40 | 01,87 | 150 | 150 | 90  | 65  | 10 | 125 | 15 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>     | -     | 00,02  | -      | -     | -     | 00,02  | -      | -      | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| CO <sub>2</sub>                   | 41,36 | 39,71  | 39,60  | 38,94 | 35,86 | 35,42  | 38,50  | 39,82  | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| H <sub>2</sub> O                  | 00,09 | 00,18  | -      | -     | 00,48 | 00,07  | 00,08  | 00,19  | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| Total                             | 99,23 | 100,85 | 100,93 | 99,51 | 99,13 | 100,40 | 100,89 | 100,70 | 99,96 | 100,05 | 100,99 | 00,90 | 01,87 | 150 | 150 | 90  | 65  | 10 | 125 | 15 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tr | 04,70 | 04,70  | 04,20  | 02,80 | 01,60 | 01,20  | 00,40  | 02,40  | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| PF                                | 03,70 | 03,70  | 02,30  | 01,40 | 01,29 | 01,14  | 01,07  | 01,87  | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| Ni                                | 205   | 205    | 200    | 160   | 100   | 160    | 120    | 150    | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| B                                 | 248   | 248    | 165    | 120   | 87    | 137    | 90     | 150    | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| Pb                                | 175   | 175    | 90     | 75    | 70    | 85     | -      | 90     | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| Cu                                | 155   | 155    | 430    | 40    | 470   | 540    | 70     | 65     | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| Co                                | 15    | 15     | 15     | 10    | -     | -      | -      | 10     | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| Cr                                | 220   | 220    | 90     | 60    | 40    | 210    | 325    | 125    | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |
| V                                 | 30    | 30     | 50     | 30    | 20    | 20     | -      | 15     | 39,75 | 00,04  | 100,82 | 00,40 | 01,07 | 120 | 90  | -   | 70  | -  | 325 | -  |



2. LOCALISATION DES ECHANTILLONS

| Numéro    | Carte<br>1/25 000     | Coordonnées Lambert |         | Etage       |
|-----------|-----------------------|---------------------|---------|-------------|
|           |                       | x                   | y       |             |
| 69-75     | Nyons 3-4             | 839,400             | 236,800 | Tithonique  |
| 68-13-3/4 | Serres 3-4            | 867,325             | 244,475 | Hauterivien |
| 68-13-7/9 | Serres 3-4            | 865,250             | 244,400 | "           |
| 69-68     | Sisteron 5-6          | 879,700             | 207,800 | "           |
| 67-1      | Séderon 5-6           | 852,725             | 210,400 | Barrémien   |
| 68-2      | "                     | "                   | "       | "           |
| 67-29     | Séderon 1-2           | 854,000             | 218,000 | "           |
| 67-35A    | Séderon 5-6           | 858,025             | 211,650 | "           |
| 67-37     | Séderon 3-4           | 860,750             | 218,700 | "           |
| 67-41     | Séderon 7-8           | 867,900             | 213,825 | "           |
| 67-43     | Séderon 3-4           | 861,425             | 221,025 | "           |
| 67-52     | Sisteron 5-6          | 875,550             | 207,225 | "           |
| 67-53     | Séderon 5-6           | 858,100             | 214,225 | "           |
| 68-7      | Séderon 3-4           | 865,550             | 221,475 | "           |
| 69-1      | Vaison-la-Romaine 2   | 827,760             | 218,320 | "           |
| 69-29     | Die 5-6               | 826,250             | 266,750 | "           |
| 69-34     | Charpey 7-8           | 841,800             | 286,000 | "           |
| 67-11     | Sault-de-Vaucluse 3-4 | 862,825             | 200,300 | Bédoulien   |
| 68-8      | Sault-de-Vaucluse 3-4 | 862,975             | 200,050 | "           |
| 68-28     | Luc-en-Diois 5-6      | 857,250             | 250,400 | "           |
| 69-3      | Vaison-la-Romaine 3   | 835,100             | 216,400 | "           |
| 69-6      | Vaison-la-Romaine 3   | 834,300             | 222,100 | "           |
| 69-7      | Nyons 7-8             | 834,400             | 227,900 | "           |
| 69-13-2/3 | Vaison-la-Romaine 8   | 842,340             | 209,440 | "           |

| Numéro  | Carte<br>1/25 000   | Coordonnées Lambert |         | Etage     |
|---------|---------------------|---------------------|---------|-----------|
|         |                     | x                   | y       |           |
| 69-13-8 | Vaison-la-Romaine 8 | 838,520             | 210,020 | Bédoulien |
| 69-14   | Vaison-la-Romaine 7 | 833,010             | 206,400 | "         |
| 69-19   | Die 1-2             | 816,825             | 277,900 | "         |
| 69-22   | Die 1-2             | 823,050             | 282,000 | "         |
| 69-28   | Dieulefit           | 828,575             | 263,100 | "         |
| 69-33   | Die 5-6             | 822,750             | 267,000 | "         |
| 69-50   | Nyons 5-6           | 823,525             | 228,350 | "         |
| 69-52   | Nyons 1-2           | 820,750             | 237,900 | "         |
| 69-58   | Nyons 1-2           | 824,900             | 234,175 | "         |
| 69-72   | Séderon 5-6         | 848,300             | 210,950 | "         |
| 69-74   | Forcalquier 1-2     | 886,250             | 203,550 | "         |
| 68-19   | Serres 1-2          | 850,750             | 243,500 | Turonien  |
| 68-20   | Serres 1-2          | 848,350             | 244,625 | "         |
| 68-31   | Luc-en-Diois 3-4    | 859,250             | 250,325 | "         |
| 69-51   | Nyons 1-2           | 821,000             | 236,300 | "         |
| 69,67   | St-Bonnet 5-6       | 875,075             | 271,150 | Sénonien  |



4. TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. MESURES SPECTROMETRIQUES.

A. Préparation des échantillons.

La roche broyée et tamisée (<50μ) est attaquée par HCl R.P 1/10. Il faut partir d'un poids d'échantillon suffisant pour obtenir au moins 2 g de résidu insoluble et autant de résidu soluble après traitement. En pratique il faut environ 10 g de roche. On laisse agir l'acide une heure environ puis on met sur le bain de sable à 70° - 80° C pendant 1/2 h à 1 h. Lorsque l'effervescence est terminée, on filtre (filtre sans cendre très fin pour limiter le plus possible le passage des particules fines); on rince à l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat soit neutre. On obtient généralement de 200 à 300 ml de solution.

1. Résidu insoluble. Il faut, avant de filtrer, peser les filtres et le creuset de porcelaine utilisés pour chaque échantillon. On fait sécher une nuit à l'étuve à 120°. On pèse pour connaître le poids de résidu insoluble puis on grille 1 h à 950° - 1 000° C. Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse de nouveau. On peut ainsi déterminer la perte au feu en %. La poudre est ensuite utilisée pour la préparation des pastilles spectrographiques.

2. Phase soluble. La solution est mise dans des béchers pour l'évaporation au bain de sable. Lorsque son volume a suffisamment diminué, elle est transvasée dans des coupelles de platine. Avant dessiccation complète, on reprend par HF R.P (un précipité blanc de CaF<sub>2</sub> apparaît immédiatement). La solution est ensuite évaporée à sec, reprise de nouveau par HF et de nouveau complètement desséchée. Le précipité est ensuite grillé 1 h au four à 950 - 1 000° puis broyé dans l'acétone au mortier d'agate.

Cette technique a été adoptée après de nombreux essais. Elle a l'avant-

tage de fournir un matériel qui ne s'hydrate pas et permet ainsi la fabrication de pastilles qui résistent à l'étincelage. Mais elle empêche le dosage de certains éléments :

- le B car les fluoborates sont volatils. Un essai préliminaire a montré que les raies du bore disparaissent après un traitement à HF. De toute façon, les chloroborates sont également volatils et une partie du bore a dû être éliminée lors de l'attaque à HCl.

- le Zr car  $ZrF_4$  est également volatil.

D'une façon générale, il est préférable de disposer d'une vaisselle en matière plastique afin d'éviter une contamination du résidu insoluble (le verre pyrex est riche en borates).

B. Mesures

Les poudres obtenues sont mélangées à du graphite spectrographique (Carbone Lorraine) (1 g de poudre pour 4 g de graphite). On homogénéise au mélangeur à bille pendant 1/2 h environ. On peut ainsi fabriquer 3 pastilles pour chaque échantillon.

Le canal temps a été utilisé comme standard de référence. Les paramètres de l'étincelage, les longueurs d'onde utilisées, les facteurs de sensibilité et de reproductibilité sont donnés par J.C. Germanique (1971 à paraître).

Les étalons utilisés sont :

- Pour le résidu insoluble, de la silice RP à laquelle étaient mélangées des quantités données d'éléments en traces ainsi que des quantités d'alumine déshydratée correspondant à 0, 1, 3, 6 et 10 % du total; la quantité d'aluminium ayant une très nette influence sur l'intensité des raies d'émission des éléments en traces, il était nécessaire de doser cet élément afin de se reporter à une courbe d'étalonnage convenable.

- Pour la phase carbonatée, du CaO grillé auquel étaient mélangées les quantités convenables de traces.

C. Résultats.

Seuls les résultats obtenus sur le résidu insoluble ont pu être utilisés. Les éléments dosés sur la phase carbonatée sont en trop faible quantité pour que les résultats puissent être significatifs.

II. AUTRES ETUDES.

A. Dosage du Sr, du Li, du Ba et du Rb par spectrophotométrie de flamme.

1 g de roche broyée est attaqué par 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique au 1/10. Après chauffage au bain de sable, la solution est filtrée; on rince à l'eau chaude et on amène le volume à 100 cm<sup>3</sup>. Le dosage se fait ensuite en utilisant une méthode par addition. Cette technique est rapide; mais avec l'appareillage utilisé (spectrophotomètre de flamme Beckman avec une flamme oxygène-acétylène) la sensibilité est faible bien que la reproductibilité soit bonne. De plus, seules les teneurs en Li et en Sr ont pu être déterminées. Les raies utilisées pour le Rb et surtout le Ba interfèrent avec d'autres raies (vraisemblablement celles du Ca).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

| n°        | Valeurs brutes |      | Valeurs rapportées à la phase carbonatée |     |     |
|-----------|----------------|------|--|-----|-----|
|           | Li             | Sr   | Li                                       | Sr  |     |
| Calcaires | 69-13-3        | 108  | 411                                      | 113 | 431 |
|           | 69-7-4         | 108  | 384                                      | 119 | 422 |
|           | 69-58-8        | 92   | 370                                      | 104 | 419 |
| Silex     | 68-7-4         | 43,5 | 90                                       | 102 | 211 |
|           | 68-28-4        | 49   | 90                                       | 133 | 244 |
|           | 68-19-2        | 25   | 44                                       | 138 | 243 |

Les valeurs sont exprimées en ppm.

Une autre méthode, utilisant la poudre obtenue après traitement de la phase soluble, s'est révélée beaucoup plus longue et plus aléatoire.

B. Etude de Mn, Ga, Mo et Zn par activation neutronique.

Les résidus insolubles d'un couple d'échantillons (68-2-1 et 68-2-2) ont été étudiés à titre d'essai. Une première irradiation a été faite au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble où les échantillons ont été soumis pendant 65 heures à un flux de  $10^{11}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s. Le spectre a ensuite été étudié entre 0 et 2,5 keV au laboratoire de Chimie des Radio éléments qui dépend de l'Institut de Physique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Lyon. Ce premier essai a été entièrement négatif en raison de la présence de <sup>24</sup>Na qui produisait un fond continu masquant les raies éventuelles des éléments recherchés.

Une seconde irradiation a été faite au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Les échantillons ont été soumis pendant 5 jours à un flux de  $10^{13}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s. Seul le zinc a pu être mis en évidence par spectrométrie. Les échantillons en renferment respectivement le premier 230 ppm, le second 170 ppm.

5. CONCLUSIONS PRATIQUES

Il est possible de tirer un certain nombre d'enseignements pratiques concernant la préparation et l'analyse des échantillons de silex et de calcaires.

1 - Certaines précautions doivent être prises lors du broyage. L'utilisation d'un microbroyeur en agate est sans doute la meilleure solution. Le passage de la poudre dans un électro-aimant pour la débarrasser des particules métalliques arrachées aux broyeurs risque d'éliminer une partie de la pyrite, surtout si celle-ci est oxydée.

2 - Analyse des éléments majeurs et mineurs. La méthode utilisée donne des résultats satisfaisants. Cependant les dosages de l'aluminium et du magnésium restent aléatoires en raison de la trop faible quantité du premier et des interférences avec le calcium pour le second.

3 - Analyse des éléments en traces. Si le procédé de mesure lui-même est satisfaisant et donne des résultats acceptables, la méthode générale semble entièrement à revoir. Du fait que la phase argileuse ne représente qu'une proportion infime de la roche, elle ne peut être séparée et servir de base aux mesures spectrométriques. De plus, la phase siliceuse est une phase de néoformation et il peut être intéressant d'étudier les éléments qui lui sont liés. Dans ces conditions, il semble préférable d'utiliser la roche totale pour les mesures. Les corrélations entre éléments majeurs et éléments en traces seraient sans doute plus significatives.

4 - Autres éléments à doser. L'étude des silex cérébroïdes a montré qu'il serait souhaitable de connaître les concentrations d'un certain nombre d'éléments afin d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes de silicification.

- le soufre est lié surtout à la pyrite. Le rapport de ses concentrations dans les calcaires et les silex permettrait de mieux situer

chronologiquement la silicification par rapport à la formation de la pyrite.

- le carbone organique permet de connaître exactement la quantité de matière organique contenue dans la roche et éventuellement de déterminer les éléments liés effectivement à cette matière.

- les éléments alcalins : Li, Rb et Cs permettraient peut-être de comprendre les relations entre Na et K qui demeurent inexplicées.

- le strontium. C'est un élément important dans les roches carbonatées ; il peut donner des indications sur l'évolution diagénétique du sédiment, et permettrait peut-être de mettre en évidence des phénomènes de silicification sélective de tels ou tels constituants des calcaires. Les quelques résultats reportés plus haut, semblent indiquer un comportement différent de cet élément dans les calcaires et dans les silex.

Enfin une étude plus approfondie de la composition isotopique du carbone et de l'oxygène des carbonates, mais également de l'oxygène de la silice, pourrait apporter des renseignements utiles sur les phénomènes de silicification.

Nous nous efforcerons de résoudre ces différents problèmes dans la suite de nos recherches sur les silex.