

# Les concrétions de "l'Aalénien"

Autor(en): **Massaad, Massaad**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **53 (1973)**

Heft 3

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-41393>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Les concrétions de «l'Aalénien»

Par *Massaad Massaad* (Lausanne)\*)

Avec 24 figures et 7 tableaux dans le texte

### Abstract

The study of some aspects of the «Aalenian» concretions carried out in this work, allows us to point out their particular character.

We summarize the main points brought to light and their interest.

1. Whereas most concretions contained in shales and clays, mentioned in the literature, are essentially carbonaceous (70 to 90% carbonates), those examined are heterogeneous. Carbonate content rarely reaches 50%.
2. The diversity of forms represents another particular feature. All forms are represented, often in the same profile.
3. We have also proved that their age varies. Some are syngenetic, most are diagenetic and a few are epigenetic.
4. This diversity of forms and composition corresponds to a diversity of origin. Most were formed by chemical precipitation. Some cylindrical forms might correspond to petrifications of tree trunks.  
Ammonites (Chamoson) have served as nucleation core for concretions which have often conserved ammonites intact in their center.
5. The geochemical study of minerals suggests that shales and concretions were deposited in a medium that was euxenic, reducing and not far from the continent.
6. The presence of framboidal pyrite is interpreted as a cessation of bacterial activity by exhaustion of the substrate (sulfate or organic matter) or else by disappearance of the physico-chemical conditions required.
7. The study of the cristallinity and mineralogical features allows us to place the degree of evolution of the shales between diagenesis and anchizone. Those having reached the latest stages of development are already affected by metamorphism.
8. The clayey fraction of some concretions has not been attained by diagenesis and metamorphism.
9. Tectonic effects have fractured most concretions forming veins traversing them throughout.

---

\*) Institut de Minéralogie, Palais de Rumine, CH-1005 Lausanne. Adresse actuelle de l'auteur: Prof. Dr. M. Massaad, Dept. of Geology, American University of Beirut, Beirut, Lebanon.

10. Finally, concretions generally present several points of great interest which have not always been recognized:

They may be invaluable indicators for the degree of sediment burying, metamorphism progress, paleogeography, physico-chemical conditions of the sedimentation basin and paleoclimate.

Concretions are witnesses of the life of the enclosing rock.

#### Table des matières

Introduction et définition .....	406
1. Situation géologique et morphologie des concrétions .....	407
2. Examen microscopique des concrétions .....	411
3. Etude minéralogique qualitative par diffraction des rayons X.....	416
4. Analyse minéralogique quantitative par diffraction des rayons X.....	421
5. Analyses quantitatives et qualitatives des éléments.....	427
6. Géochimie des minéraux .....	430
7. Genèse des concrétions .....	442
8. Classification générale des concrétions .....	454
9. Conclusions .....	455
Bibliographie .....	456

#### INTRODUCTION ET DÉFINITION

L'objet de ce travail est l'étude des concrétions des schistes noirs (black shales) de «l'Aalénien» des nappes Helvétiques et Ultrahelvétiques. Les géologues ont pris l'habitude de les appeler «nodules pyriteux et parfois carbonatés». On utilise aussi fréquemment les termes nodules, rognons, miches, pour désigner différents types de concrétions. Une littérature abondante leur consacre de nombreux travaux. Leur distribution est universelle, géographique et lithologiquement; on ne peut pas ne pas les remarquer. Néanmoins, on les a peu étudiées en détail. Ces concrétions, très variées de forme et de composition ont souvent reçu des noms divers dans les différentes langues et parfois dans une même langue. Il reste vrai que le terme concrétion est le plus utilisé dans les langues latines et en anglais.

#### *Définition*

On pourrait définir une concrétion comme un corps pétrographique macroscopique, aux contours plus ou moins arrondis et délimités, de forme, taille, composition et âge quelconques, qui se détache nettement par son aspect de la roche encaissante. La composition minéralogique, la couleur ou la structure de la concrétion se distinguent de celles de la roche encaissante. On pourrait

adjoindre des adjectifs pour préciser les caractéristiques distinctives des divers types de concrétions.

Afin d'enfermer ces corps entre certaines limites, nous proposons de fixer des mesures arbitraires aux concrétions :

1 cm < longueur ou diamètre max. < 1 m.

Rapport de la longueur/épaisseur < 20.

On pourrait appeler les formations semblables aux concrétions mais qui sortent de ces limites :

*Lit concrétionnaire* si la longueur dépasse 1 m et que ses contours sont délimités.

*Microconcrétions* si la longueur est inférieure à 1 cm, la forme restant sphéroïdale ou discoïde.

## 1. SITUATION GÉOLOGIQUE ET MORPHOLOGIE DES CONCRÉTIONS

### 1.1. Généralités

Les concrétions étudiées appartiennent toutes à «l'Aalénien» Helvétique et Ultrahelvétique de différentes régions des Alpes vaudoises et valaisannes et d'une région française, représentées sur la carte (Fig. 1).

L'Aalénien de ces régions est une formation caractérisée justement par la présence de ces concrétions pyriteuses, siliceuses et carbonatées. Dans les différentes régions de la Suisse, et quelles que soient les nappes auxquelles il appartient, cet «Aalénien» est formé de schistes noirs argileux lamellaires (black shales). La surface fraîche des lamelles montre souvent des taches blanches de «séricite» qui serait une muscovite détritique, pouvant atteindre 2 mm de diamètre.

Les lamelles à patine grise, sont généralement aplaties et parfois allongées. On voit parfois des impressions de *Posidonomya* qui s'effritent au toucher, mais elles restent rares. Plusieurs auteurs ont trouvé des ammonites. Je n'en ai découvert que dans la région de Chamoson. De légères variations d'aspect apparaissent entre les différents affleurements.

Le grand axe des concrétions suit la direction de la schistosité. Certaines concrétions se détachent nettement des schistes encaissants; d'autres en revanche présentent un passage continu de leur bord aux schistes.

La plupart des concrétions ont leur centre occupé soit par un noyau pyriteux compact, soit par une zone pyriteuse diffuse ou encore par une ammonite plus ou moins bien conservée (Fig. 19 et Fig. 20). La nature du matériel constituant les concrétions varie entre un état extrême très différent des schistes et l'état où il se confond avec les schistes encaissants.

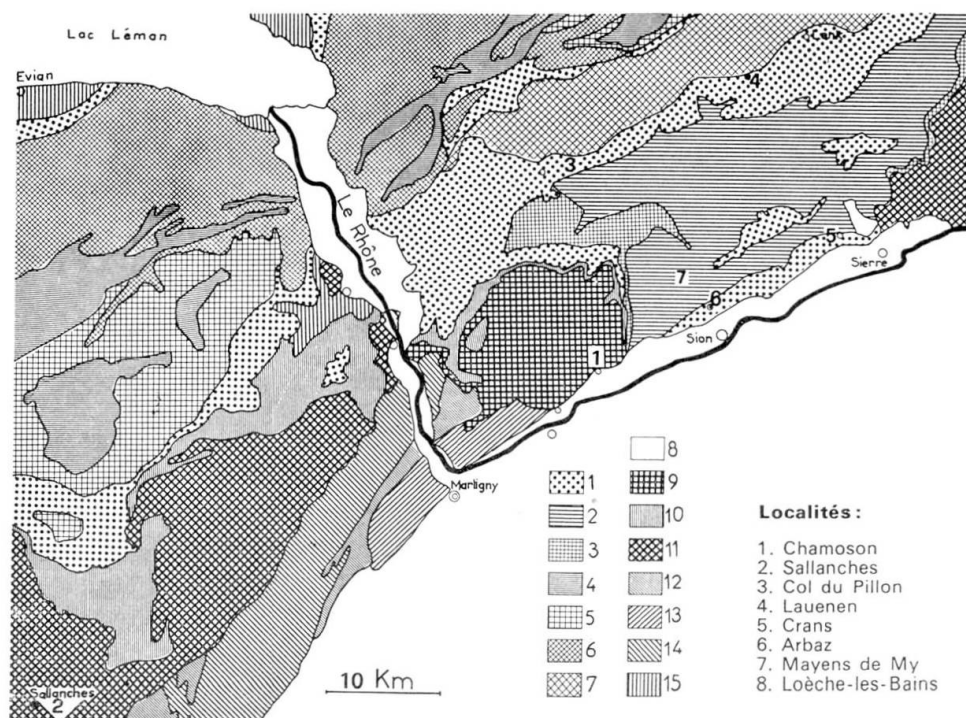


Fig. 1. Situation géologique des échantillons.

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| 1. Ultrahelvétique             | 9. Nappe de Morcles-Doldenhorn             |
| 2. Nappe du Wildhorn           | 10. Tertiaire Autochtone et Parautochtone  |
| 3. Nappe des Diablerets        | 11. Mésozoïque Autochtone et Parautochtone |
| 4. Nappe de la Simme           | 12. Carbonifère                            |
| 5. Nappe de la Brèche          | 13. Massif de l'Arpille                    |
| 6. Nappe des Préalpes médianes | 14. Massif des Aiguilles Rouges            |
| 7. Nappe du Niesen             | 15. Molasse                                |
| 8. Quaternaire                 |  |

On rencontre en outre des diaclases obliques par rapport à la schistosité et remplies de calcite blanche formant des lits épais de 1 à 8 cm et longs de 3 à 5 cm.

A *Arbaz*, on rencontre des concrétions cylindriques pour la plupart. Quelques unes sont zonées et limitées par un anneau dur, lui-même bordé de deux «ombres» latérales (Fig. 7).

A *Chamoson*, dans une paroi, on distingue trois files de concrétions superposées, en chapelets, disposées obliquement par rapport à la schistosité. Ces groupes ne sont pas linéaires mais se situent plutôt dans un plan qui se poursuit en profondeur. On peut dégager facilement trois ou quatre rangées de concrétions en profondeur (Fig. 2).

D'ailleurs on peut voir se continuer l'une de ces séries sur plus de 3 m à la surface horizontale des schistes.

Ces concrétions en chapelets sont constituées, pour la plupart, par des écailles plus ou moins concentriques emboîtées régulièrement, épaissies en leur milieu et avec une région centrale plus dure. Elles passent aux schistes encaissants de manière continue.

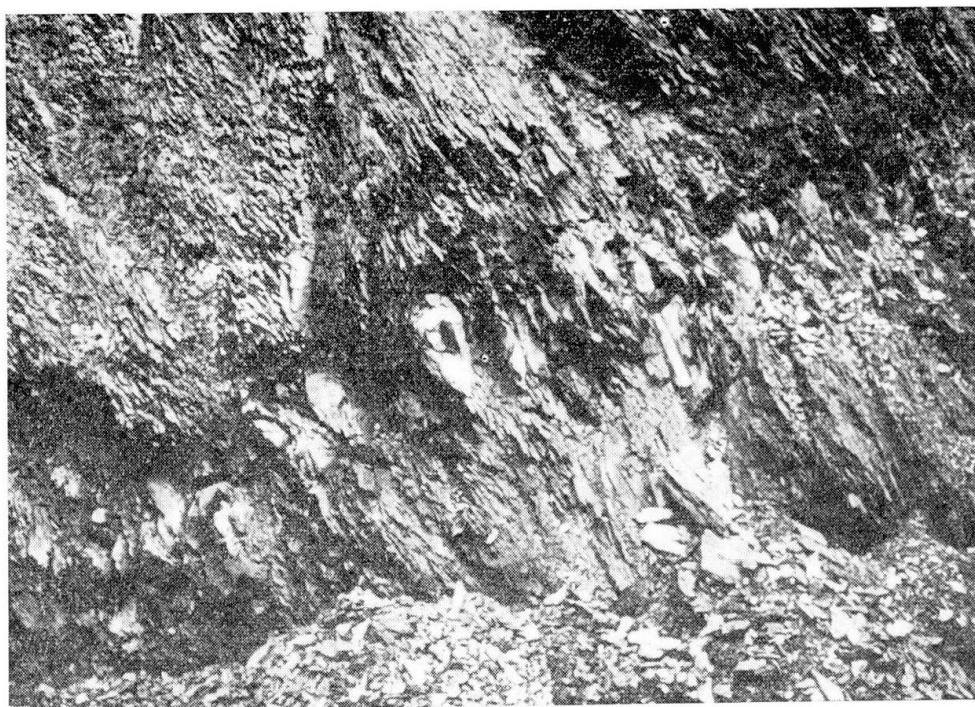


Fig. 2. Concrétions en chapelet dans une diaclase (Chamoson).

L'analyse montre qu'elles sont formées essentiellement de calcite, de quartz et de minéraux argileux. Elles ne contiennent pas de pyrite. Ces concrétions sont épigénétiques, formées tardivement dans les diaclases.

A *Loèche-les-Bains*, les nombreux affleurements de schistes noirs comprennent des lamelles larges, très cohérentes, dures et très difficiles à détacher. On n'y trouve pas de concrétions individualisées mais quelques rares renflements gréseux avec des grains de quartz et de pyrite bien cristallisés, de 2 à 4 mm de diamètre. La pyrite se présente parfois en filonnets intercalés entre les lamelles des schistes. Ces renflements semblent correspondre à des concrétions qui, sous l'effet du métamorphisme, sont en voie de disparition. Le métamorphisme atteint par les schistes de cette région paraît correspondre au maximum d'intensité que peut supporter une concrétion avant sa «digestion» par la roche encaissante (Fig. 24).

### 1.2. Morphologie des concrétions

On peut rapporter les concrétions à quatre formes principales: cylindrique, ellipsoïdale, sphérique et lit concrétionnaire; toutefois il existe des formes intermédiaires ainsi que des formes mixtes. La moyenne des mesures effectuées sur 500 échantillons montre que la concrétion-type aurait une longueur de 20,75 cm, une largeur de 15,52 cm et une épaisseur de 5,50 cm.

Les concrétions de «l'Aalénien» présentent une grande variation dans les formes, les tailles et les structures.

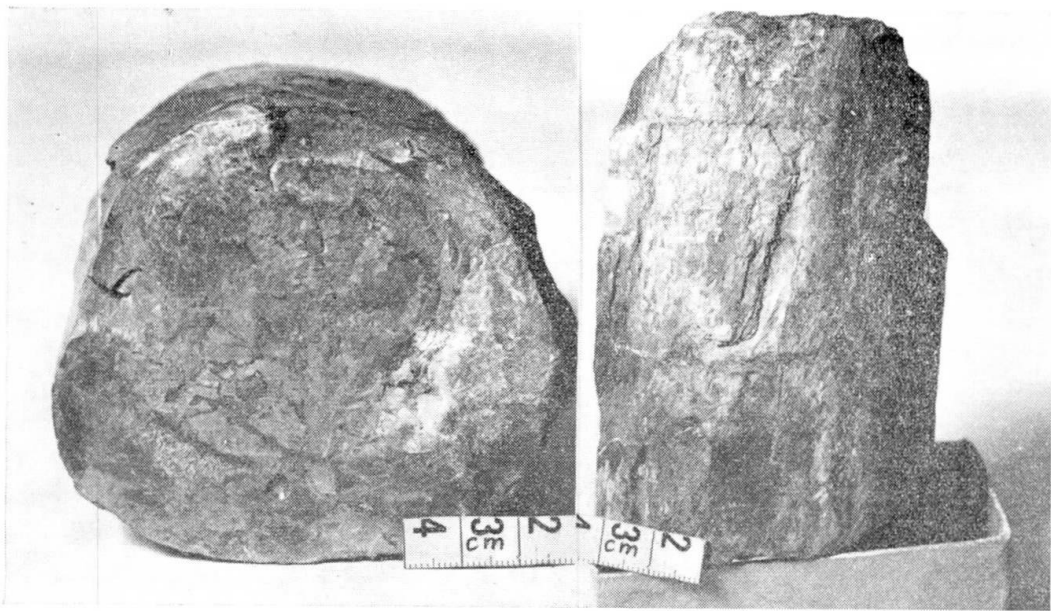


Fig. 3. Tronçon d'un cylindre régulier, non déformé et long de plus d'un mètre.

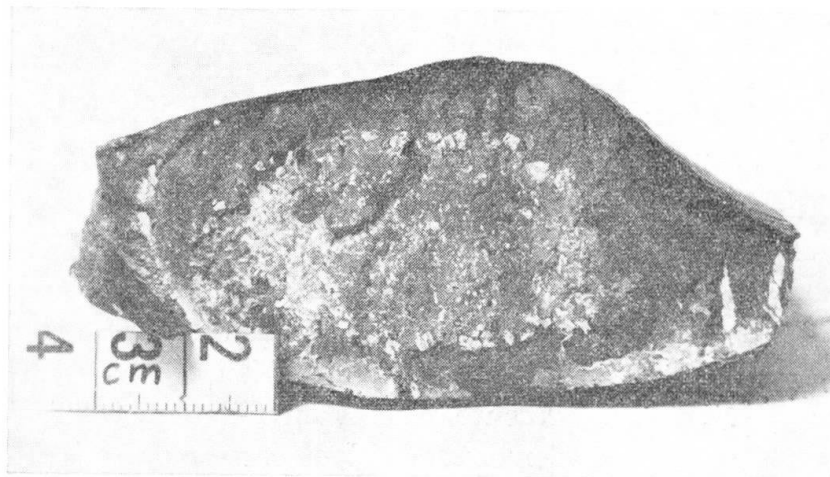


Fig. 4. Concrétion ellipsoïdale avec une zone centrale comprenant de petits cubes de pyrite.



Fig. 5. Concrétion sphéroïdale aplatie, zonée et présentant des figures de synérèse.

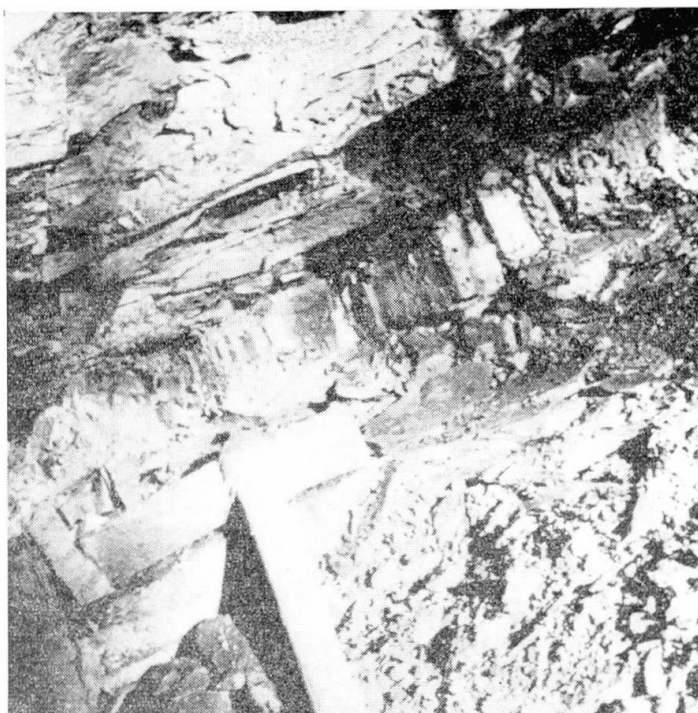


Fig. 6. Lit concretionnaire.



Fig. 7. Section transversale d'un cylindre entouré d'un anneau.

## 2. EXAMEN MICROSCOPIQUE DES CONCRÉTIONS

Cette étude a été menée au moyen de trois techniques complémentaires: la microscopie électronique à balayage, la microscopie en lumière transmise et en lumière réfléchie.



Généralement l'observation microscopique de ces concrétions s'avère difficile, à cause de la taille très réduite des minéraux. Le diamètre des grains dépasse rarement  $10\ \mu$ . Généralement, la pâte est brune, homogène et cryptocristalline. Sa couleur sombre provient de la petite taille des cristaux ainsi que de la pyrite très fine et des pigments de matières organiques. Les lits concrétionnaires et les concrétions ellipsoïdales montrent souvent une stratification plus ou moins marquée et continue avec celle des schistes encaissants (Fig. 8).

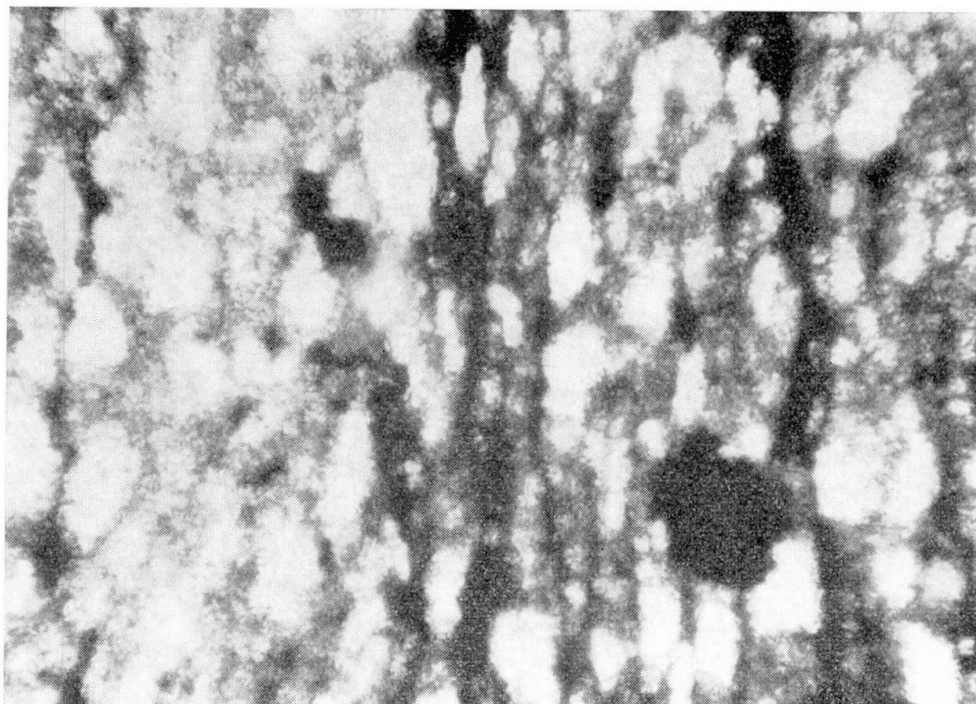


Fig. 8. Pâte litée avec grains de quartz tectonisés. Gross.  $100\times$ , en L. N.

La majorité des concrétions sont recoupées verticalement et perpendiculairement à leur grand axe par des veines régulières et rectilignes, remplies de quartz, et parfois de calcite, bien cristallisés. La surface des veines peut atteindre 2 à 10% de celle des concrétions. Les minéraux principaux des concrétions comportent le quartz, les chlorites, les micas, la kaolinite, les interstratifiés, les carbonates (calcite, sidérite, ankérite), l'apatite et la pyrite. Les minéraux accessoires, isolés et très rares, sont les plagioclases, la tourmaline, le zircon, le stilpnomélane et la staurotide.

La matière organique, présente souvent sous forme de pigment brun ou de taches diffuses noires à brunes, imprime sa coloration à l'ensemble de la pâte.

Macroscopiquement, la section de la plupart des concrétions, surtout les cylindres et les sphères, présente un zonage qui se manifeste par un changement de couleur, de texture et de dureté entre le centre et le bord. La zone centrale est jaune, brune ou noire, parfois friable ou poreuse. La zone corticale

est grise, plus dure et plus homogène. Généralement la transition entre les deux zones se fait tantôt progressivement, tantôt brutalement.

Ces observations macroscopiques sont confirmées par l'examen sous le microscope. En allant du centre vers le bord, on remarque :

- Un changement de la couleur de la pâte ; brune et homogène au centre elle devient grise vers le bord.
- Une augmentation de la cristallinité des minéraux. Le centre apparaît amorphe.
- Une zone intermédiaire avec des rhomboèdres de carbonates, qui deviennent de plus en plus rares et de mieux en mieux cristallisés.
- Une augmentation de la fréquence du quartz et des minéraux argileux.
- Des formes de diffusion perceptibles dans la zone de transition. Le centre est nettement plus riche en carbonates et en matières organiques brunes, isotropes et qui se présentent sous forme de pigment diffus, de réseau enchevêtré ou alvéolaire.

Les rares *fossiles* comprennent surtout des spicules mono-, di- ou triaxoni- des, des tests de foraminifères, de radiolaires, d'ostracodes, de pelecypodes, des calcisphères, de globochaetes et de piquants d'oursins épigénisés en quartz, en calcite et parfois en pyrite. Certaines figures rappellent des fragments de tissus végétaux pouvant être des gymnospermes, mais très mal conservés.

Dans des zones voisines des framboïdes, faites de quartz diffus, on observe

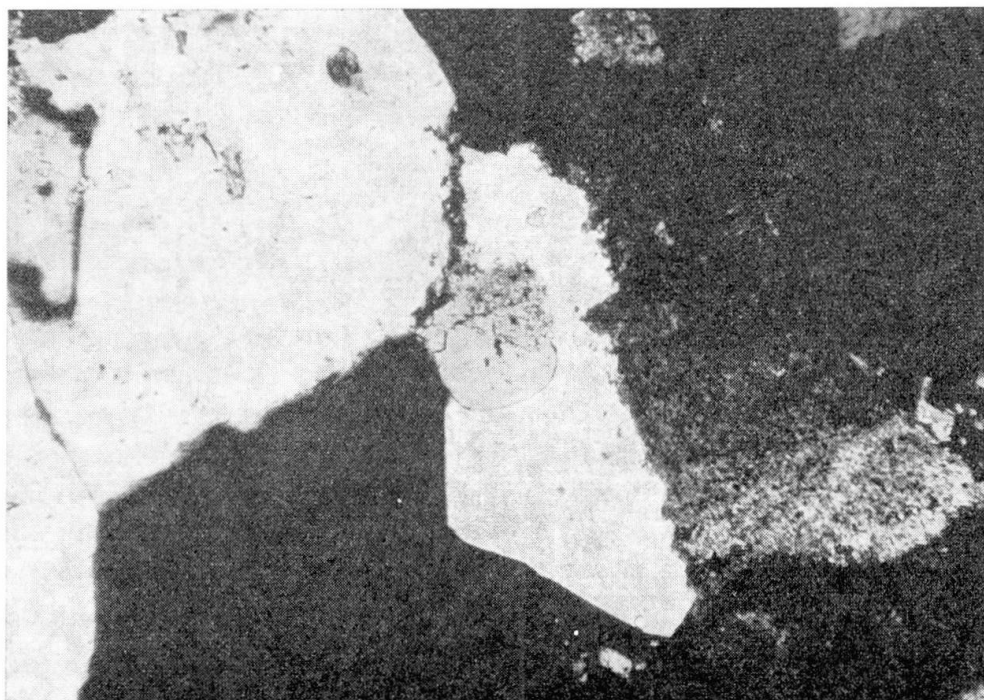


Fig. 9. Quartz détritique (grain arrondi) entouré de quartz authigène. Il est corrodé d'une côté par des carbonates. Gross. 100 ×, L. P.

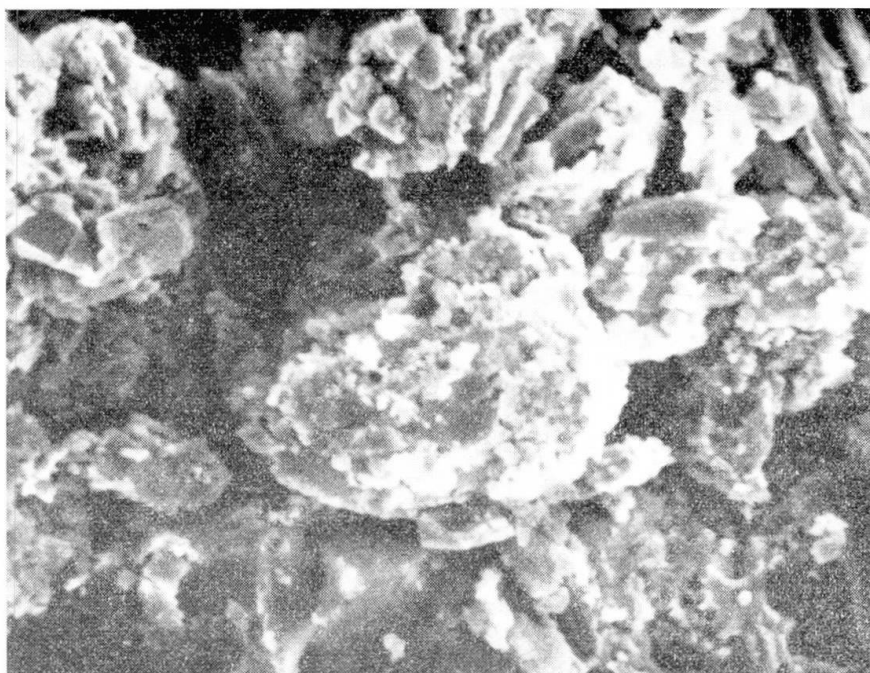


Fig. 10. Aspect floconneux de minéraux argileux détritiques. Gross.  $3500\times$ . Microscope électronique à balayage.

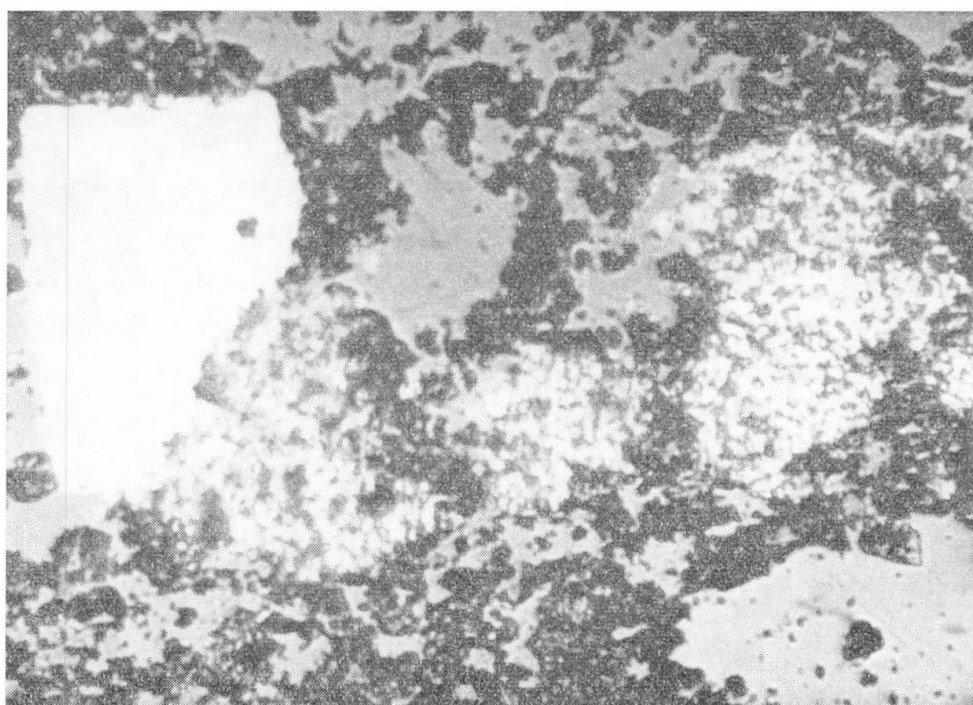


Fig. 11. Cristal cubique de pyrite inachevé, à côté de pyrite microcristalline. Gross.  $500\times$ .

souvent des minuscules bâtonnets incurvés, désordonnés, de l'ordre du micron qui ressemblent étrangement aux bactéries du genre vibrion.

*Les framboïdes* sont des amas sphériques, de 3 à 50  $\mu$  de diamètre, formés de microcristaux de pyrite de taille voisine d'un micron, pour la plupart



Fig. 12. Pyrite cubique formée autour de noyaux sphériques. Gross. 500 × .

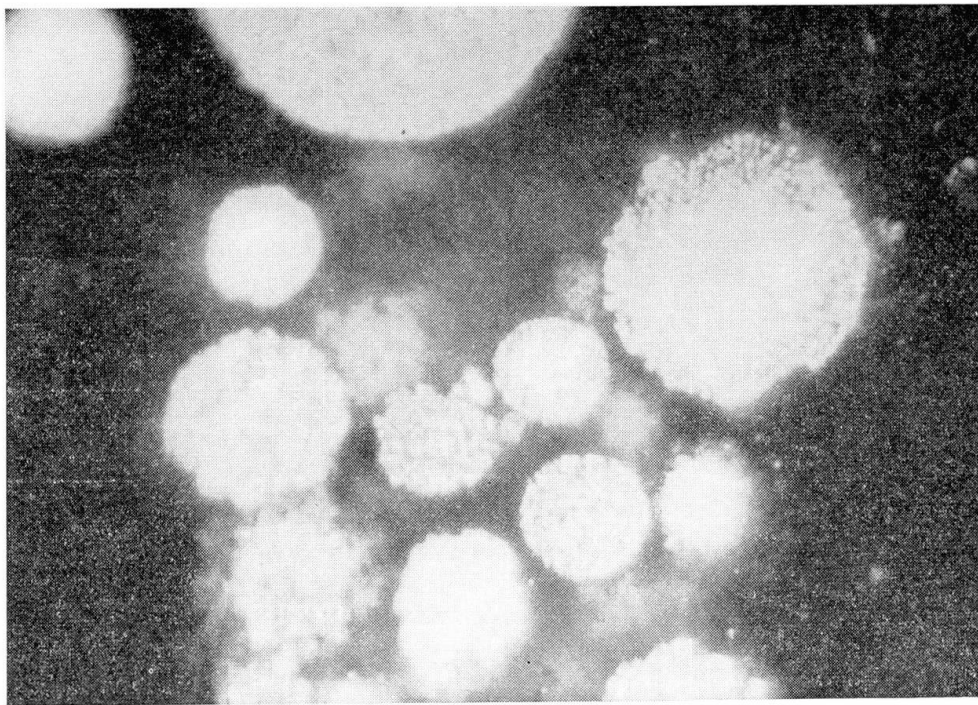


Fig. 13. Framboïdes de pyrite à différents stades d'évolution. Gross. 500 × , L. R.

régulièrement disposés radiairement à l'intérieur des structures. Les framboïdes sont généralement entourées d'une auréole de quartz. Les framboïdes se rassemblent souvent pour former des polyframboïdes (Fig. 13).

### 3. ÉTUDE MINÉRALOGIQUE QUALITATIVE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X

100 concrétions et 50 échantillons de schistes ont été étudiés. Générateur de rayons-X, goniomètre avec compteur proportionnel et armoire d'enregistrement, Philips, PW 4620.

Anticathode, Cu; filtre, Ni; 40 KV; 22 mA.

Quelques échantillons très riches en fer ont été analysés avec une anticathode en Fe et un filtre en Mn. Fentes,  $1^{\circ}$ -0,  $1-1^{\circ}$ ; vitesse angulaire du goniomètre:  $1^{\circ}/\text{min.}$  et pour certains échantillons:  $1/2^{\circ}/\text{min.}$ ; sensibilité variable,  $10^2$  à  $10^4$ ; constante du temps, 4; tension d'enregistrement 1770 V; vitesse de déroulement du papier, 80 cm/h et parfois 160 cm/h; domaine d'enregistrement,  $2\theta = 2^{\circ} - 90^{\circ}$ .

50 concrétions et 50 échantillons de schistes ont subi un traitement permettant l'identification des minéraux argileux et la mesure de la cristallinité de l'illite.

Les concrétions et les schistes encaissants contiennent en des proportions différentes les même minéraux.

Le quartz et la chlorite sont toujours présents. Dans les schistes, l'illite est aussi toujours présente.

La pyrite, non décelable partout aux rayons X, se trahit dans tous les échantillons par l'étude des surfaces polies en lumière réfléchi. La calcite, la sidérite, l'ankérite, l'apatite, la kaolinite, la montmorillonite, la pyrophyllite et les interstratifiés se rencontrent en des proportions très variables.

Il convient de noter l'absence de marcassite, de dolomite, d'aragonite et de phosphates autres que l'apatite, ainsi que la rareté, voire l'absence de feldspaths.

#### 3.1. Les chlorites

L'analyse chimique et l'examen des diffractogrammes tendent à démontrer que les chlorites des concrétions et des schistes sont riches en fer. Elles correspondraient à des thuringites selon la classification de FOSTER (1962) et ressemblent par certains caractères aux chamosites, desquelles elles sont en tout cas voisines.

On trouve les mêmes variétés de chlorite dans les concrétions et dans les schistes.

#### 3.2. L'illite

Les concrétions contiennent peu d'illite, c'est pourquoi, il faut les concentrer par sédimentation pour pouvoir les identifier. Il s'agit généralement d'illite du type 1 Md mal cristallisée.

Son pic à 10 Å est ouvert et irrégulier; il s'étale vers 12 Å ce qui indique une interstratification avec la montmorillonite.

La réflexion d(060) a une valeur assez constante et voisine de 1,50 Å. Les illites des schistes sont, dans la plupart des cas, mieux cristallisées que celles des concrétions et donnent un pic à 10 Å plus régulier. Elles comprennent les types 1 Md et 2 M.

Plusieurs auteurs, dont WEAVER (1960), KUBLER (1968), DUNOYER (1969) et ESQUEVIN (1969) ont constaté que la régularité et la finesse des réflexions de base des illites dépendent de leur régularité cristalline. KUBLER (1966) a choisi comme indice de cristallinité de l'illite la largeur en mm à mi-hauteur de la réflexion à 10 Å.

Cet indice est inversement proportionnel à l'état de cristallinité de l'illite. En d'autres termes, une illite est d'autant mieux cristallisée que son pic à 10 Å est plus étroit. Cette quantification de la cristallinité de l'illite devient dans certaines conditions définies un paramètre intéressant qui permet d'apprécier la position de certains sédiments dans le métamorphisme.

Les résultats de mesures de la cristallinité de l'illite (Fig. 14) indiquent que les schistes de Chamoson et de Sallanches appartiennent franchement au domaine sédimentaire, alors que ceux du Col du Pillon, de Lauenen et des mines de Bex se situent vers la fin de la diagenèse. Les schistes de Crans, d'Arbaz, des Mayens de My et de Loèches-les-Bains se placent à cheval entre la diagenèse et l'anchizone; ils ont subi l'effet du métamorphisme alpin.

Alors que les illites de Chamoson et Sallanches sont voisines des phengites, celles de Crans, Arbaz, Mayens de My et Loèches-les-Bains sont de vraies muscovites de néoformation. La diffraction des rayons X et un taux conforme de Na, constaté par l'analyse chimique, confirment la présence de phengite paragonitique. Compte tenu de la position actuelle des nappes de shales étudiées, les résultats de mesure de la cristallinité de l'illite tendraient à prouver que le métamorphisme a précédé le plissement et qu'il est donc dû à l'enfouissement plutôt qu'à des effets tectoniques.

### 3.3. *Les interstratifiés*

Les schistes de Chamoson et de Sallanches contiennent des interstratifiés réguliers de type illite-montmorillonite. Ceux du Col du Pillon, de Lauenen et de Bex constituent une étape intermédiaire, où les interstratifiés tendent à disparaître en laissant une illite imparfaite, ouverte vers 12 Å avec un maximum à 10 Å. Les schistes des autres séries n'ont plus d'interstratifiés et leur illite devient régulière et bien cristallisée.

La plupart des concrétions de toutes les séries contiennent des interstratifiés en quantités égales ou supérieures à l'illite.

On observe parfois un plateau entre 14 et 10 Å. Tous les stades de l'évolution des interstratifiés se rencontrent dans les concrétions.

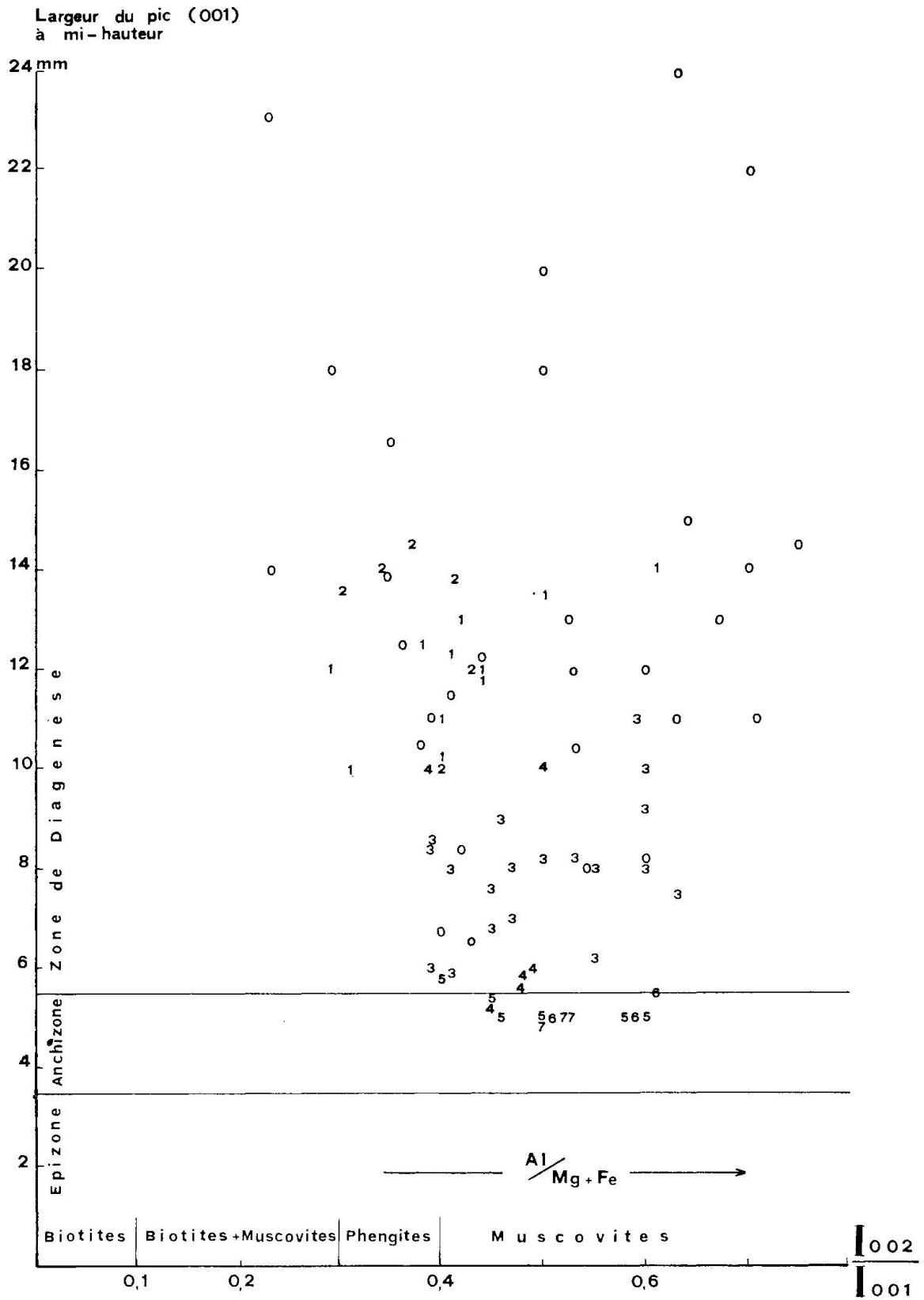


Fig. 14. Caractérisation de l'illite (selon Esquevin).

Schistes. 1: Chamoson, 2: Sallanches, 3: Pillon, 4: Lauenen, 5: Crans, 6: Arbaz, 7: Mayens de My, 0: Concrétions.

Tableau 1. *Caractéristiques d'un interstratifié de la fraction centrale d'une concrétion cylindrique provenant d'Arbaz*

Intensités relatives	Indices	Distances réticulaires		
		Normal	Ethylène-glycol	500° C
12	001	29,5	31,5	24,6
95	002	14,4	15,2	12,2
18	003	9,6	9,9	8
30	004	7,4	7,7	—
13	006	4,74	4,74	—

### 3.4. *La pyrophyllite*

Il importe de préciser qu'il s'agit bien de la pyrophyllite et non du talc, dans tous les cas. On la rencontre souvent dans les schistes et parfois dans les concrétions. Il arrive qu'elle soit aussi abondante que l'illite.

### 3.5. *La kaolinite*

Elle est présente sporadiquement dans les concrétions et absente dans les schistes. Lorsqu'elle existe, elle se manifeste par un pic à 3,58 Å distinct de celui de la chlorite (3,53 Å).

### 3.6. *La montmorillonite*

Absente dans les schistes, elle se trouve fréquemment, mais en faible quantité, dans les concrétions. Il s'agit d'une montmorillonite à 15 Å qui gonfle jusqu'à 17 Å par traitement à l'éthylène-glycol et se tasse à 13 Å par chauffage à 500° C. On distingue parfois la nontronite qui est une variété de montmorillonite riche en fer.

### 3.7. *Le stilpnomélane*

On le trouve en très faible quantité, dans quelques échantillons du Col du Pillon, d'Arbaz et de Crans.

### 3.8. *L'apatite*

C'est le seul phosphate présent. Ses réflexions correspondent à celles de l'apatite de formule  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ .

Son taux peut être parfois élevé dans les concrétions.



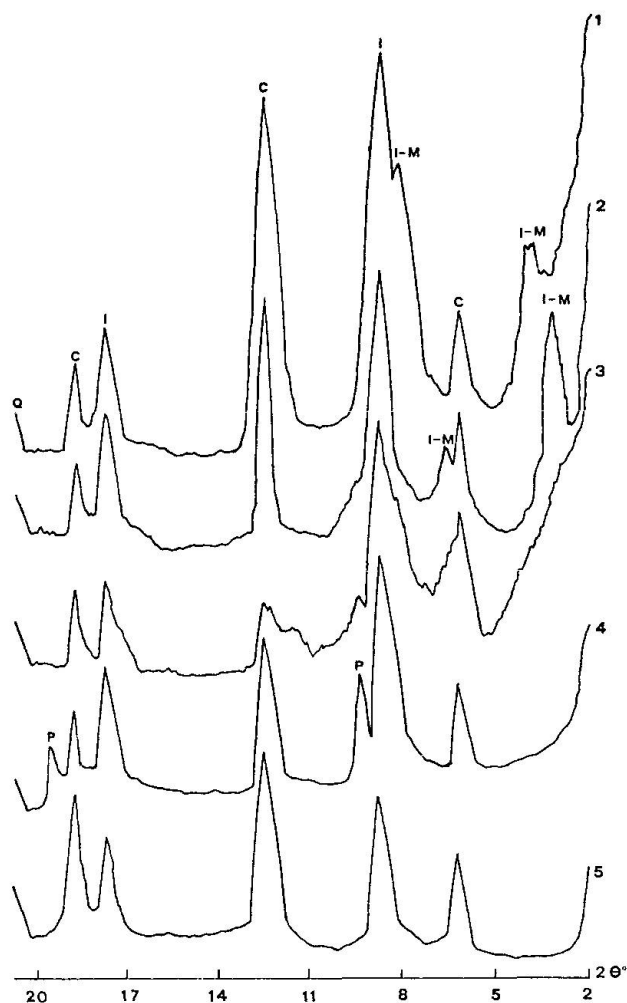


Fig. 15. Diffractogrammes de la fraction argileuse orientée des schistes.  
Chamoson: 1, normal; 2, glycolé; 3, chauffé à 500° C. Col du Pilon: 4. Arbaz: 5.  
I-M: interstratifié illite-montmorillonite. C: chlorite. I: illite. P: pyrophyllite.

### 3.9. La calcite

La constance et la régularité de ses réflexions, montre qu'elle est généralement assez pure et présente peu ou pas de substitution. Son taux reste inférieur à 20% dans les schistes, mais peut dépasser 50% dans certaines concrétions.

### 3.10. La sidérite

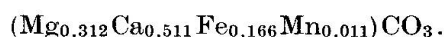
Ses réflexions sont souvent larges et changent légèrement de position, ce qui dénote une certaine substitution dans son réseau. Elle est plus fréquente dans les concrétions aplaties.

Toutes les concrétions de certaines zones sont riches en sidérite alors que celles d'autres zones n'en contiennent pas du tout. Deux concrétions contenant, l'une 36%, et l'autre 45% de sidérite, ont été soumise à l'analyse thermique différentielle. Leurs thermogrammes présentent un pic endothermique abrupt

à 555° C, caractéristique de la sidérite et dû à sa décomposition. Un pic exothermique apparaît à 605° C. Il résulte de l'oxydation de FeO en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 3.11. L'ankérite

Les réflexions correspondent d'assez près en position et en rapport d'intensités aux données citées par BROWN (1961) pour l'ankérite de formule:



Rare dans les schistes, elle est fréquente dans certaines concrétions où son taux peut dépasser 20%.

Le thermogramme d'une concrétion contenant 26% d'ankérite montre une inflexion endothermique à 425° C et un plateau exothermique qui s'étale entre 450 et 550° C. Cette valeur basse, témoigne de l'abondance du fer dans l'ankérite; KULP, KENT et KERR (1951) ont démontré que la température de ce pic décroît avec l'augmentation de la teneur en fer de ce carbonate.

### 3.12. La pyrite

Elle représente le seul sulfure détecté par la diffraction des rayons X. L'analyse de cristaux de pyrite isolés et de fractions lourdes, séparées par des liquides de densités adéquates, confirme l'absence d'autres sulfures.

## 4. ANALYSE MINÉRALOGIQUE QUANTITATIVE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

### 4.1. Méthode suivie

L'estimation de la composition minéralogique a été réalisée par comparaison à des mélanges artificiels de composition semblable à celle des échantillons étudiés.

27 mélanges de minéraux connus dans nos schistes ont été préparés en des proportions voisines de celles des minéraux constituant la roche, estimées à partir des diagrammes d'analyse qualitative. La pureté des minéraux standards a été contrôlée auparavant. 500 mg de la poudre de chaque mélange ont été broyés avec 50 mg de LiF pur, servant de standard interne, à la main, dans un mortier en agate, pendant 10 min. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour chaque mélange désorienté sur papier de verre, dans les conditions suivantes:

Anticathode, Cu; filtre, Ni; 40 KV; 22 mA; fentes, 1°-0,1-1°; vitesse angulaire du goniomètre, 1°/min.; sensibilité, 2·10<sup>2</sup>; constante du temps, 4; tension d'enregistrement, 1770 V; vitesse de déroulement du papier 80 cm/h; domaine d'enregistrement 2°-65°. Un graphique portant ordonnées la proportion du minéral dans chaque mélange et en abscisse le rapport de l'inten-

sité (hauteur) d'un (ou plusieurs) pic du minéral à l'intensité (hauteur) du pic à 2,33 Å de LiF dans chaque mélange a été établi; ensuite on a broyé 500 mg de la poudre de chaque échantillon à analyser avec 50 mg de LiF.

Les rapports des intensités des pics de chaque minéral dans chaque échantillon, à l'intensité du pic à 2,33 Å du LiF dans le même échantillon ont été mesurés et calculés.

Ces rapports, pointés sur les graphiques précédents ont permis d'estimer la proportion de chaque minéral dans les échantillons étudiés.

1, 2 ou 3 pics ont été utilisés pour chaque minéral.

L'erreur relative de cette méthode peut atteindre  $\pm 10\%$  et même  $50\%$  pour les minéraux phylliteux, à cause de la forte tendance de leurs feuillets, à l'orientation. Néanmoins, cette façon de faire présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes d'analyse minéralogique quantitative de roches polyminérales silicatées à grain fin: la rapidité, la non destruction de l'échantillon et la facilité d'interprétation des résultats. Pour le type de roches étudiées ici, elle paraît la plus fructueuse, surtout si on la considère sur un plan statistique. En effet, la nature cryptocristalline de leurs constituants ne permet pas d'étudier ces roches quantitativement sous le microscope. L'analyse chimique n'apporte pas non plus de solution sûre, car plusieurs minéraux sont formés des mêmes éléments chimiques ce qui présente d'énormes difficultés dans la répartition des éléments entre les différents minéraux.

On a estimé les proportions relatives des minéraux argileux d'après les diffractogrammes de poudre totale ainsi que d'après les diffractogrammes des préparations concentrées et orientées par sédimentation. Les interstratifiés, difficile à évaluer, ont été groupés avec l'illite puisqu'ils sont généralement du type illite-montmorillonite. Les proportions de montmorillonite, kaolinite et pyrophyllite se fondent entièrement sur les préparations orientées sauf dans les rares cas où leur taux était supérieur à  $4\%$ . Lorsque la somme des taux individuels était éloignée de 100, le taux global des minéraux argileux a été estimé comme la différence à 98 de la somme des autres minéraux. Ainsi les autres minéraux non identifiables par les rayons X ont été comptés pour  $2\%$ .

#### **4.2. Composition minéralogique moyenne des concrétions des différentes régions**

L'observation majeure découlant des résultats du tableau 2 est que les concrétions sont formées des mêmes espèces minérales que les schistes mais dans des proportions différentes. On n'observe pas de variation régulière dans la composition minéralogique moyenne des concrétions des différentes régions.

L'intérêt de ces résultats statistiques réside en leur comparaison avec ceux des schistes. La teneur en quartz demeure pratiquement identique. Celle en carbonates, apatite et pyrite est environ 3 fois plus élevée dans les concrétions. Par contre il y a 2 fois plus de minéraux argileux dans les schistes.

Tableau 2

Nombre d'échantillons	Chamo- son	Sallan- ches	Pillon	Lau- enen	Crans	Arbaz	Mayens de My	Moyenne des régions 100
	18	13	46	9	5	5	4	
Quartz	28,53	41,05	37,96	37,22	38,84	32,62	35,75	35,99
Chlorite	15,06	17,32	14,25	16,44	12,53	14,6	9	14,17
Illite + IS	4,71	6,13	3,76	4,33	3,44	2,8	1,25	3,78
Pyrophyllite	0,32	0,46	1,65	1,34	—	2,4	—	0,88
Kaolinite	1,48	1,84	1,69	1,88	1,2	2,6	2,25	1,86
Montmorillonite	1,6	0,69	1,37	1,11	1,43	1,2	1	1,2
Gypse	0,66	—	0,26	0,33	—	—	—	0,18
Calcite	31,28	12,67	7,33	22,01	10,48	2,83	10,13	13,81
Sidérite	0,39	—	3,28	—	10,23	20,46	18,25	7,51
Ankérite	1,94	2,84	5,85	4,12	8,22	3,5	11,25	5,34
Apatite	8,71	9,75	12,60	5,33	6,23	9,14	5,5	8,19
Pyrite	3,64	4,03	7,14	3,66	6,61	5,12	4,45	4,99
Total	98,24	96,78	97,14	97,77	99,01	98,27	98,63	97,90
Densité	2,69	2,73	2,79	2,77	2,95	2,77	3,02	2,82
Total des carbonates	33,62	15,51	16,46	26,13	28,91	26,44	39,63	26,66
Total des miné- raux argileux	23,17	26,44	22,72	25,10	18,6	23,6	13,5	21,89

## 4.3. Composition des concrétions d'après la forme

Tableau 3

Nombre d'échantillons	Cylindres	Sphères	Ellipsoïdes	Lits	Moyenne des formes 100
	25	10	10	35	
Quartz	35,72	36,9	34,96	39,23	36,70
Chlorite	13,08	11,4	13,86	17,14	13,87
Illite + IS	4,12	4,4	4,86	4,51	4,47
Pyrophyllite	1,32	0,8	0,56	1,49	1,04
Kaolinite	1,84	2,2	1,06	1,82	1,73
Montmorillonite	1,24	1,5	1,66	1,06	1,36
Gypse	0,24	0,3	0,3	0,17	0,25
Calcite	6,36	10,8	19,8	14,28	12,81
Sidérite	12,88	2,9	0,96	—	4,19
Ankérite	3,4	4,9	4,16	6,17	4,66
Apatite	12,12	17,1	8,9	6,43	11,14
Pyrite	4,54	6,4	6,8	4,11	5,46
Total	96,86	99,6	97,02	96,39	97,68
Total des carbonates	22,64	18,7	24,92	20,456	21,679
Total des miné- raux argileux	21,60	20,3	22,00	25,99	22,47

La densité des concrétions (2,82) est plus élevée que celle des schistes. Chaque concrétion contient au moins un minéral avec une teneur 2 fois plus élevée que celle du même minéral dans les schistes.

La comparaison donnée dans le tableau 3 de la composition minéralogique des différentes formes de concrétions permet de préciser la préférence des minéraux pour différents types de concrétionnement. On peut en tirer quelques conclusions partielles :

Les lits concrétionnaires sont plus riches en quartz, en minéraux des argiles, en carbonates et en ankérite. Ils ne contiennent pas de sidérite.

Les cylindres sont plus riches en sidérite.

Les sphères possèdent le taux moyen le plus important en apatite.

Les ellipsoïdes ont la teneur la plus élevée en calcite.

En général, les fluctuations du taux du quartz, de la pyrite, du total des carbonates et du total des minéraux argileux, restent très limitées.

#### 4.4. Composition moyenne des concrétions de quelques profils voisins, du Col du Pillon

Tableau 4

Nombre d'échantillons	Profil 1 8	Profil 2 14	Profil 3 4	Profil 4 10	Moyenne de 36 concrétions du Col Pillon
Quartz	36,35	39,21	28,75	38	37,96
Chlorite	11,5	19,93	8,25	12,2	14,25
Illite + IS	6,38	4,5	3,5	3,8	4,76
Pyrophyllite	0,75	1,78	1,	1,1	1,65
Kaolinite	2,38	2,29	0,5	1,8	1,69
Montmorillonite	1,5	1,36	1	1,7	1,37
Gypse	—	0,21	—	0,3	0,26
Calcite	1,3	11,86	1,75	3,9	7,22
Sidérite	—	—	37	—	3,28
Ankérite	1,13	4,36	—	8,7	5,85
Apatite	32,35	9,86	7,45	13,40	12,60
Pyrite	3,5	4,57	5,5	14,1	7,11
Total	97,14	100,93	94,7	98,9	98
Densité	2,81	2,69	3	3	2,79
Total des carbonates	2,13	16,22	38,75	12,6	16,35
Total des minéraux argileux	22,51	29,86	14,25	18,5	23,72
Forme :					
Cylindres	4	—	4	2	10
Sphères	4	1	—	—	5
Ellipsoïdes	—	—	—	6	6
Lits	—	13	—	2	15

La comparaison présentée sur le tableau 4 de la composition des concrétions de quelques profils permet d'effectuer certaines constatations :

- Les concrétions d'une même région peuvent avoir des compositions minéralogiques très différentes. En effet, la distance maximum qui sépare les quatre profils ci-dessus, est inférieure à 2 km. Les trois premiers proviennent d'une zone de 100 m de rayon.
- La majorité des concrétions d'un même profil se rapporte à une même forme et une même composition.
- On n'observe pas de variations régulières notables de la forme ou bien de la composition des concrétions dans le sens horizontal et vertical.

#### 4.5. Variation zonaire interne de la composition

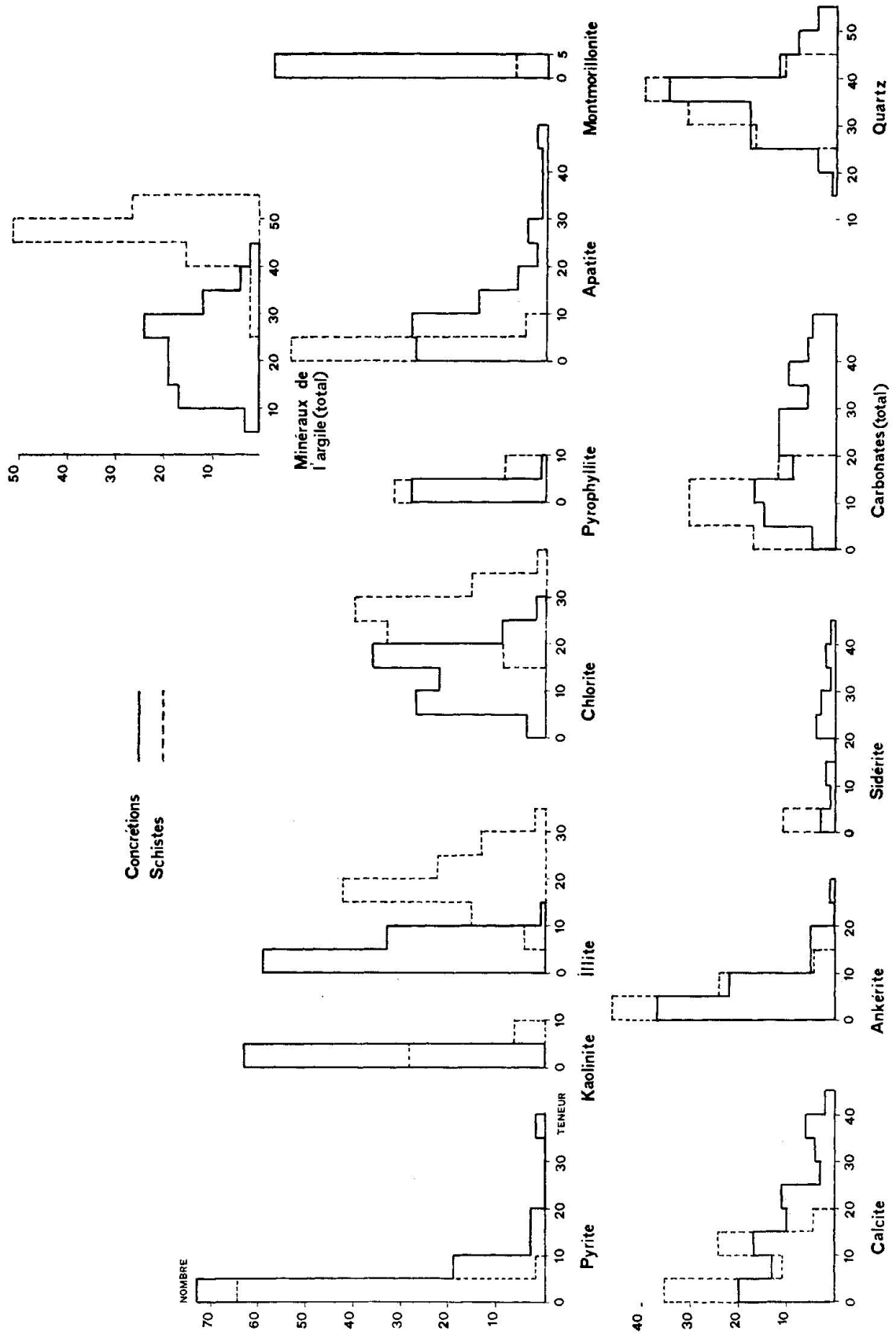
Tableau 5

No	ellipsoïde 2,34		cylindre 4,83		cylindre 6,2		cylindre 6,7		cylindre 6,8	
	centre	bord	centre	bord	centre	bord	centre	bord	centre	bord
Quartz	10,4	52,6	21	46,7	14,4	45,6	18,6	48,6	42	48,4
Chlorite	3	10,2	6,4	25,2	6,8	23,6	4	20,4	—	23
Illite + IS	—	4,5	—	5,5	—	7,8	—	6,7	30	3
Pyrophyllite	4,6	7,5	6,4	3,8	3,2	—	5	4,6	5	—
Kaolinite	—	—	2,8	—	—	—	—	—	—	2
Montmorillonite	4	—	—	—	—	—	8	—	—	4
Calcite	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
Sidérite	58,6	16,8	50,4	7,5	57,6	5,4	43,2	10,8	16,6	4,5
Ankérite	—	—	4,5	4,4	—	—	—	—	—	—
Apatite	8,3	4,2	—	—	8,5	10,6	10,4	6	—	6,2
Pyrite	7,5	2	3,7	2,5	8,4	3,8	5,5	2,6	3,2	3
Total	96,40	97,80	95,20	95,6	99	96,8	96,7	99,7	96,8	97,1
Total des carbonates	58,6	16,8	54,5	11,9	57,6	5,4	43,2	10,8	16,6	7,5
Total des minéraux argileux	11,6	22,2	15,6	34,5	10	31,4	17	31,7	35	32

La variation de la composition entre le centre et le bord des concrétions, démontrée par le tableau 5, a été observée à l'œil nu et au microscope, vérifiée par la diffraction des rayons X, la microsonde électronique et les tests chimiques.

Les résultats de ces observations sont parfaitement concordants. Le centre des concrétions zonées est plus riche en carbonates, surtout la sidérite. Le bord est plus riche en quartz et en minéraux argileux. Les autres minéraux ne présentent pas de changement appréciable.

Tableau 6. *Histogrammes des fréquences des minéraux*



**4.6. Histogrammes des fréquences. (Tableau 6)**

Cette étude statistique globale permet d'apprécier les limites et les teneurs les plus fréquentes des minéraux dans les concrétions. La courbe de fréquence est unimodale pour le quartz, l'illite, la kaolinite et la pyrophyllite. Elle est plurimodale pour les autres minéraux.

L'écart-moyen est très variable selon les minéraux.

Les fluctuations s'avèrent très importantes pour tous les carbonates. L'examen de la composition des concrétions considérées isolément, fait apparaître que la majorité des concrétions contiennent plus de 30%, soit de carbonates, soit d'apatite ou rarement de pyrite.

**5. ANALYSES QUANTITATIVES ET QUALITATIVES DES ÉLÉMENTS****5.1. Analyse chimique de 5 concrétions (roche totale)**

Tableau 7

Numéros	Col du Pillon				Sallanches	Composition moyenne
	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub>	68,49	31,70	52,32	55,03	48,55	51,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,88	3,20	6,99	10,70	12,13	8,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	12,26	5,25	8,17	6,52	6,54
FeO	8,60	15,54	6,41	8,47	3,33	8,47
MgO	1,44	3,43	2,64	2,80	1,74	2,41
CaO	2,00	3,48	9,00	5,78	11,23	6,30
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,03	0,10	0,09	0,05
K <sub>2</sub> O	0,92	0,28	0,63	0,10	0,98	0,58
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,53	0,23	0,28	0,45	0,28
MnO	0,03	0,61	0,21	0,08	0,06	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,40	2,15	1,36	3,89	4,65	2,71
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,45	4,82	4,86	4,83	4,22	4,44
CO <sub>2</sub>	1,60	18,40	12,50	1,18	6,65	8,07
Total	97,48	96,42	102,43	101,41	100,60	99,63
Fe total	9,11	27,80	11,66	16,63	9,85	15,01
Forme	cylindres		lit	ellipsoïdes		

Echantillons 1, 2, 3: analyses personnelles à l'Institut de Minéralogie de Berne, selon les méthodes préconisées par M. le professeur T. Hügi, en avril 1972.

Echantillons 4 et 5: analyses du Laboratoire de Minéralogie de Genève, en mai 1972.

Le calcul du mode d'après ces résultats est difficile pour trois raisons principales:

- La variété des minéraux constituant ces roches.
- La très grande variation de la composition chimique des minéraux.
- La présence de la plupart des éléments dans plusieurs minéraux à la fois.



C'est pourquoi il a fallu se référer aux résultats des analyses par diffraction des rayons X pour se guider dans la répartition des éléments dans les différents minéraux.

La composition minéralogique établie par le calcul du mode d'après les résultats de l'analyse chimique, est très voisine de celle trouvée au moyen de la diffraction des rayons X, sauf pour les minéraux argileux. La présence d'interstratifiés et les variations des formules chimiques rendent leur estimation peu sûre.

La composition de la chlorite semble varier d'un échantillon à l'autre. Elle est généralement riche en fer II et en fer III, ce qui confirme les résultats des rayons X.

L'illite contient 0,5 à 10% de Na, ce qui lui confère un caractère paragonitique. Cette tendance a déjà été constatée par le déplacement de la réflexion  $d(001)$  à 10 Å vers 9,98.

## 5.2. Examen à la microsonde électronique

Parmi les buts poursuivis par cette étude on peut en citer :

- La recherche de la distribution locale des éléments à travers les concrétions avec l'appréciation de leurs teneurs par rapport à des standards de composition connue.
- L'étude du degré de pureté de certains minéraux.
- La recherche semi-quantitative ou qualitative des éléments mineurs.

L'investigation a porté sur 5 concrétions, d'origine, de forme et de composition différentes.

### 5.2.1. Observations qualitatives

La pyrite examinée dans ses différentes formes s'est révélée être chimiquement pure. Les inclusions non pyriteuses contiennent beaucoup de Si, moins d'Al et nettement moins de Ca et de Fe. Certaines de ces inclusions contiennent uniquement du Ca; elles sont donc formées de  $\text{CaCO}_3$ .

De rares petits cristaux bruns, anisotropes en lumière réfléchie, se sont révélés être de la pyrrhotine FeS.

Certains petits cristaux gris-brun, anisotropes, contiennent du Fe et du Ti; c'est de l'ilménite.

Des cristaux gris-brun fortement anisotropes, provenant d'un échantillon cylindrique d'Arbaz, sont formés de graphite avec des traces de S, Fe et Si.

Les éléments majeurs présents sont: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, S, Mn, Ti.

Les éléments mineurs détectés comprennent: Cu, Ni, Sb, Te, V, U, Sc, Ag, Au.

L'étude de la distribution localisée de 8 éléments majeurs (S, Fe, P, Si, O,

Mg, Al) dans une surface de  $0,021 \text{ mm}^2$  d'une concrétion cylindrique, permet de relever les points suivants:

Le soufre est localisé dans la pyrite et très rare, voire, absent ailleurs. Le fer se trouve bien entendu dans la pyrite mais aussi dans la pâte.

Le calcium est abondant dans les inclusions entourées de pyrite, sa distribution paraît irrégulière.

Le phosphore peu dense, est régulièrement disséminé.

L'emplacement du phosphore correspond à celui de l'apatite, alors que celui du Ca peut correspondre à l'apatite, à la calcite ou bien à l'ankérite. Or certaines régions englobées de pyrite ne contiennent que du calcium et de l'oxygène; elles sont donc formées de calcite.

### 5.2.2. Dosage par profil continu

Le dosage de 6 éléments majeurs effectué sur une petite concrétion zonée provenant de Crans est présenté ici, à titre d'exemple montrant la variation des teneurs de quelques éléments importants entre l'extérieur et l'intérieur d'une concrétion zonée (Fig. 16).

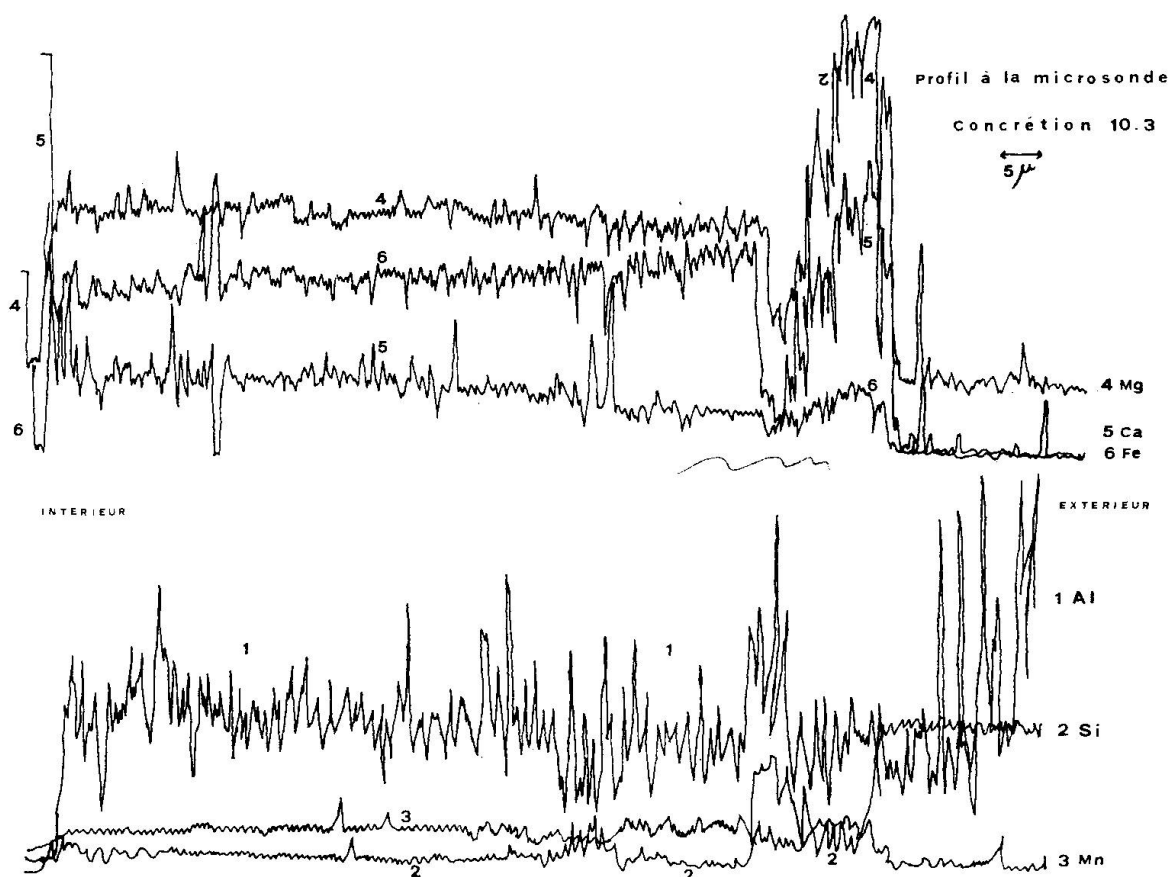


Fig. 16.

Ce dosage a été réalisé par comptage des coups, accompagné simultanément par enregistrement graphique des résultats. Des comptages et des enregistrements ont été entrepris pour les mêmes éléments dans des conditions analogues, sur des minéraux connus. Des cristaux analyseurs appropriés ont été utilisés pour les différents éléments. Un balayage radiaire, allant de la périphérie vers le centre, a été pratiqué sur une distance de 15 mm. Le taux relatif moyen de chaque élément a été calculé.

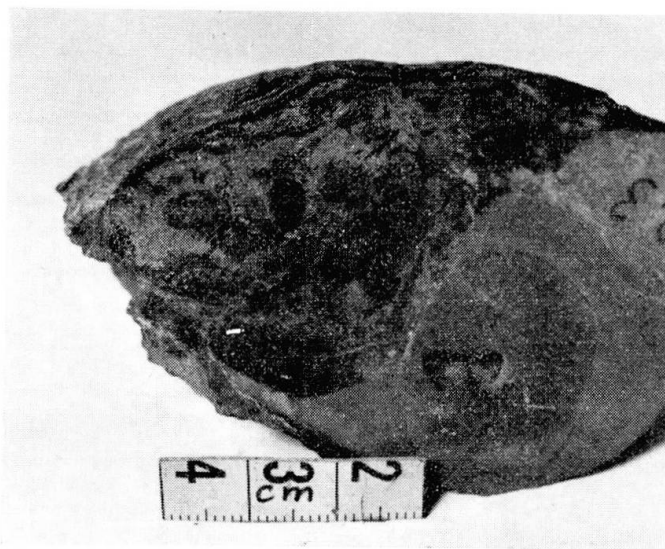


Fig. 17. Concrétion analysée par profil continu.

On trouve pour les six éléments dosés les teneurs suivantes: Fe: 24,13%, Mg: 0,8%, Mn: 0,43%, Si: 12,36%, Al: 0,8%, Ca: 5,34%.

L'examen sans enregistrement de plusieurs profils radiaires de la même concrétion, confirme que les gradients des concentrations, en allant du bord vers le centre, des 6 éléments considérés, sont semblables. Cela signifie que la concrétion est homogène concentriquement et que la composition des points équidistants du centre est constante, mais s'accompagne d'un changement de gradient selon le rayon, ce qui associe le zonage chimique au zonage physique. En général le taux de silicium baisse, alors que celui des 5 autres éléments considérés augmente, de l'extérieur vers l'intérieur. En particulier la teneur en fer et en magnésium quadruple.

## 6. GÉOCHIMIE DES MINÉRAUX

### 6.1. Voies de la genèse des minéraux

Les analyses présentées dans les pages précédentes montrent que les mêmes minéraux se retrouvent, dans des proportions différentes, dans les concrétions et dans les schistes. En généralisant à l'extrême, on peut dire que les minéraux

de n'importe quelle roche proviennent de l'une ou de l'ensemble de trois origines: héritage, transformation ou néoformation. Les minéraux des concrétions et des schistes dérivent des trois origines réunies.

### 6.1.1. *L'héritage*

On peut considérer comme étant hérités, les minéraux détritiques qui sont arrivés sur le lieu de dépôt à l'état solide et qui n'ont plus subi de modifications chimiques ou physiques depuis l'époque de leur dépôt.

Si l'on devait s'en tenir à cette définition stricte, il y aurait très peu de minéraux hérités. De tels minéraux devraient pouvoir résister à tous les facteurs physicochimiques et à leurs variations durant la vie entière de la roche. Ce cas est rare. Il comprend le quartz détritique, les illites détritiques, le zircon, la tourmaline et la staurotide.

### 6.1.2. *La transformation*

Sont transformés, les minéraux qui sont arrivés à l'état solide dans le milieu de dépôt et qui ont subi des modifications physiques ou chimiques depuis le moment de leur dépôt.

Les modifications physiques s'exercent essentiellement sur l'état cristallin qui subit une agradation, une dégradation ou une inversion. L'agradation a pour effet d'augmenter la taille des cristaux et d'améliorer leur cristallinité.

La dégradation se traduit par un résultat contraire.

L'inversion se limite à un changement de la forme cristalline.

Les modifications chimiques peuvent être importantes, c.-à.-d. changement de l'espèce minérale ou bien un simple échange de certains éléments du minéral. Dans le cas présent, l'illite, la montmorillonite, une faible partie du quartz, des phosphates et des carbonates, appartiennent à cette catégorie.

### 6.1.3. *La néoformation*

Les minéraux qui ont pris naissance dans le sédiment, soit à partir des autres minéraux présents, soit à partir des solutions interstitielles, sont néoformés. Plus de la moitié des minéraux des concrétions et des schistes se sont formés au sein du sédiment.

### 6.1.4. *La diagenèse*

Elle a été définie par WALTHER (1893) comme étant «l'ensemble des modifications physiques et chimiques que subit un sédiment après son dépôt, à l'exclusion des phénomènes orogéniques et volcaniques». Dans son sens le plus large, la diagenèse englobe les transformations et les néoformations. Dans un

sens restreint, elle engendre des transformations physiques globales affectant la roche tout entière et les relations entre les minéraux.

La diagenèse, même considérée dans ce sens restrictif, favorise les transformations et les néoformations. Dans le cas présent tous les minéraux ont subi, avec des intensités différentes, les effets de la diagenèse.

### 6.2. Le milieu de genèse

La formation et la stabilité des minéraux dépendent essentiellement des conditions physico-chimiques du milieu. D'où l'importance que revêt la connaissance des propriétés de ce milieu au moment de la genèse des minéraux et durant la période qui a suivi. L'accès à cette connaissance nous est ouvert par les fossiles d'une part et par les minéraux eux-mêmes d'autre part.

### 6.3. Les fossiles et l'âge de la formation

Les seuls fossiles identifiables rencontrés, sont les ammonites trouvées dans les schistes des Mayens de Chamoson. Elles sont généralement déformées, écrasées ou en voie de dissolution, ou encore partiellement pyritisées. L'analyse montre qu'elles sont essentiellement calcaires.

Selon J. Guex, les exemplaires identifiables se rapportent aux genres: Pleydellia, Leioceras et Ludwigia.

Les genres Pleydellia et Leioceras confèrent à la formation un âge «Aalénien» inférieur (sensu Haug) alors que le genre Ludwigia correspond à un âge «Aalénien» supérieur.

Des restes très friables de Posidonomia sont visibles parfois entre les lamelles des schistes du Col du Pillon.

Certaines concrétions cylindriques rappellent des formes de troncs de Cordaïtes?

On observe sous le microscope des fragments de tests de pelecypodes ainsi que des figures évoquant des tissus végétaux.

### 6.4. Les minéraux

La nature des minéraux dépend de l'apport et des conditions qui règnent dans le milieu. L'étude des propriétés physico-chimiques des minéraux présents permettra dans une certaine mesure de définir la nature de l'apport et les conditions du milieu de dépôt.

Plusieurs auteurs ont tenté de définir les limites de stabilité des minéraux dans des conditions semblables à celles du domaine géologique. Le travail de GARRELS et CHRIST (1965) est l'un des plus importants sur ce sujet.

### 6.4.1. *Le quartz*

La géochimie du quartz dépend de deux facteurs essentiels: le pH du milieu et la concentration de la silice dans la solution.

La solubilité de la silice augmente brutalement au-dessus d'un pH supérieur à 9, à un point tel que le quartz se dissout. La présence de quartz fixe la limite supérieure du pH à 9.

La microscopie a montré que la majeure partie du quartz était authigène, donc néoformé.

Ce quartz non détritique peut se former soit par précipitation directe à partir de la silice dissoute, soit par libération lors de la formation de minéraux argileux, soit à partir des diatomées sous forme d'opale. L'eau de mer contient des tétraèdres de silice monomères,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en solution vraie (MILLOT, 1963). Or si ces solutions sont sous-saturées par rapport à la silice amorphe, elles sont sursaturées par rapport aux formes cristallines de la silice et en particulier au quartz. Actuellement encore la roche contient du quartz détritique, donc de la silice dissoute a pu précipiter et nourrir les grains présents. La formation du quartz à partir des transformations d'autres minéraux est fréquente. Il est bien connu que l'altération des feldspaths alcalins en minéraux argileux, s'accompagne de libération de silice. L'augmentation de la pression géostatique amène une substitution de l'Al au Si dans la couche tétraédrique des minéraux argileux, libérant ainsi de la silice qui va cimenter l'argile. MIZUTANI (1970), HARDER et FLEHMIG (1970) ont synthétisé du quartz à partir de la silice, à basse température (20° C). Donc la silice, à la suite des transformations des minéraux, cristallise en quartz.

DAPPLES (1967) estime, qu'en vieillissant, l'opale cristallise en calcédoine qui évolue en quartz.

MIZUTANI (1970) a constaté que des concrétions siliceuses du Crétacé et du bois pétrifié du Trias, étaient formés uniquement de quartz de basse T.

L'absence ou la rareté des feldspaths, la présence de quartz authigène dans les schistes et les concrétions, la présence de quartz bien cristallisé dans les veines, le taux plus élevé du quartz dans les zones corticales des concrétions zonées, prouvent que la majeure partie de ce quartz est néoformé et qu'une partie est arrivée dans les concrétions pendant ou après leur formation à partir du sédiment encaissant.

### 6.4.2. *Les minéraux argileux*

Les trois espèces minérales principales de ce groupe qu'on rencontre dans les schistes et les concrétions sont la chlorite, l'illite et les interstratifiés de type illite-montmorillonite. La pyrophyllite, la kaolinite et la montmorillonite sont rares. Dans les concrétions, seule la chlorite peut être abondante.

#### 6.4.2.1. La chlorite

Nous avons constaté que cette chlorite est ferreuse et parfois partiellement ferrique et qu'elle s'apparente à la chamosite. Plusieurs auteurs (CAILLÉRE et KRAUT, 1954; MILLOT, 1963; CURTIS, 1968) pensent que la chamosite est diagénétique et qu'elle a pris naissance dans un gel d'hydroxydes,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et de silice amorphe  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  et en présence d'un potentiel redox Eh assez bas.

Ces conditions sont par ailleurs, voisines de celles de la sidérite en présence d'activité des ions  $\text{HCO}_3^-$  faible. C'est pourquoi on trouve souvent la sidérite et la chlorite associées.

De nombreuses mesures effectuées par différents chercheurs dans plusieurs régions montrent que le Eh des boues marines actuelles est généralement inférieur  $-0,1$  Volt et le pH se situe entre 7 et 8, cependant l'eau de mer a un pH voisin de 8 et un Eh de  $+0,25$  à  $0,5$  (BERNER, 1964).

Donc l'eau de mer est un milieu oxydant qui ne tolère que les formes oxydées alors que les boues marines sont réductrices. L'abondance des apports du fer et de l'aluminium dans la mer, les produits de solubilité (Kps) de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $1,9 \cdot 10^{-33}$ ) et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $1,1 \cdot 10^{-36}$ ) prouvent clairement que ces deux hydroxydes doivent précipiter abondamment dans la mer non loin du continent.

HARDER (1971) a réussi à coprécipiter des hydroxydes amorphes d'Al, Fe et Mg avec de la silice très diluée.

Par vieillissement et à basse température (3 à  $20^\circ \text{C}$ ), le coprécipité amorphe produit des minéraux argileux et du quartz. Dans des solutions riches en KCl (comme l'eau de mer) et sous-saturées en silice, des interstratifiés de type illite-montmorillonite se forment en peu de temps.

Les expériences et les observations précédentes incitent à penser que les chlorites et une partie au moins des illites sont néoformées, aussi bien dans les schistes que dans les concrétions.

En outre la richesse de ces chlorites en fer porte à croire qu'elles se sont formées dans un sédiment situé vers le bord du bassin.

#### 6.4.2.2. La kaolinite

La kaolinite est surtout d'origine détritique (LUCAS, 1963; MILLOT, 1963). Sa rareté trouve deux explications possibles:

- Les eaux interstitielles basiques détruisent la kaolinite et la transforment en pyrophyllite et le plus souvent en illite (DUNOYER, 1969; FREY, 1969).
- L'enfouissement s'accompagne de la disparition progressive de la kaolinite. C'est ainsi qu'on l'observe rarement dans les séries anciennes. Au-delà de  $100^\circ \text{C}$  et en présence de solutions interstitielles dérivées de l'eau de mer,

elle se transforme en illite, en chlorite ou en pyrophyllite (VELDE et KORNPROBST, 1969; LONG et NEGLIA, 1968).

La kaolinite observée est du type désordonné et détritique. Elle est mieux conservée dans les concrétions que dans les schistes.

#### 6.4.2.3. La montmorillonite et les interstratifiés

La montmorillonite est stable dans les milieux basiques. Elle se forme de préférence dans les eaux stagnantes. Selon les conditions du chemin suivi lors de son transport, elle peut se dégrader partiellement ou bien subir une halmyrolyse totale. Elle peut aussi se former à l'intérieur du sédiment.

L'enfouissement la déshydrate et la transforme en illite si le milieu est riche en  $K^+$ , ou bien en chlorite si le milieu est riche en  $Mg^{2+}$ . Dans les deux cas elle passe par des stades d'interstratifiés de plus en plus compacts. Cette évolution de la montmorillonite a été soigneusement étudiée par WEAVER (1967), BURST (1969) et de nombreux autres auteurs.

Nous assistons dans la série des schistes de «l'Aalénien» à la disparition progressive de la montmorillonite et des interstratifiés entre Chamoson, Sallanches et Lauenen. Les schistes du Col du Pillon témoignent de la fermeture presque complète des feuillet de l'illite. Ceux de Crans, Arbaz et Loèches-Bains n'ont plus d'interstratifiés, ni illite, ni kaolinite.

Par contre certaines concrétions de ces régions contiennent encore de la montmorillonite et des interstratifiés. C'est la preuve que ces concrétions-là sont diagénétiques précoces et que, moins sujettes aux effets de l'enfouissement, elles ont joué le rôle de protecteurs pour ces minéraux.

En outre il a été constaté que dans certaines concrétions, ces minéraux sont mieux conservés dans la zone centrale. Ceci apporte une preuve à l'hypothèse suivante: La zone périphérique a subi l'effet du métamorphisme, ou si l'on préfère de la diagenèse, plus intensément que la zone centrale.

La disparition de la montmorillonite et de la kaolinite nous permet d'affirmer que ces séries aaléniennes ont subi un enfouissement profond. Les plus touchées parmi elles ont atteint la limite de l'anchizone.

#### 6.4.2.4. La pyrophyllite

Minéral de néoformation provenant de la kaolinite, la pyrophyllite est un minéral de diagenèse tardive (DAPPLES, 1967) liée souvent à la présence d'anhydrite.

#### 6.4.3. Les carbonates

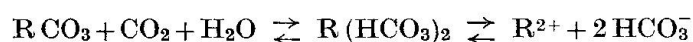
Les trois carbonates présents sont la calcite, la sidérite et l'ankérite. La distribution des carbonates est un indicateur paléogéographique et géochimique assez fidèle et précis.



Trois facteurs primordiaux contrôlent leur stabilité: le pH, l'activité des ions  $\text{HCO}_3^-$  et le Eh.

Généralement ces carbonates sont instables dans un milieu où le  $\text{pH} < 6$ , et où la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'eau est élevée.

Le  $\text{CO}_2$  réagit avec l'eau pour former  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ . Or si l'activité des ions  $\text{HCO}_3^-$  est inférieure à 0,01, les carbonates réagissent avec le  $\text{CO}_2$  pour libérer des ions  $\text{HCO}_3^-$ :

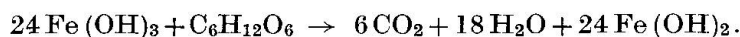


#### 6.4.3.1. La calcite

Le produit de solubilité ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) d'après Garrels et Thomson, dans l'eau de mer =  $9 \cdot 10^{-9}$ . Or la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'eau de mer est voisine de 0,001 M et celle de  $\text{CO}_3^{2-}$  = 0,002 M.  $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-6}$ . L'eau de mer est donc saturée en  $\text{CaCO}_3$ . Mais sa précipitation dépend de la concentration en  $\text{CO}_2$  et de la température. La concentration du  $\text{CO}_2$  augmente vers la profondeur, ce qui augmente la solubilité de  $\text{CaCO}_3$ . Les observations de PETERSON (1966) et BERGER (1970), montrent que l'eau de mer devient sous-saturée en  $\text{CaCO}_3$  au-dessous de quelques centaines de mètres de profondeur. PETERSON (1966) a observé que de grands foraminifères peuvent atteindre le fond à 5000 m en quelques jours avant d'être dissous; mais les petits foraminifères sont dissous. Une partie plus ou moins importante de calcite provient de tests animaux dissous et remobilisés pour nourrir le noyau de concrétions, en voie de formation.

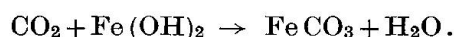
GARDNER (1973) a calculé qu'en présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la réduction des sulfates s'accompagne de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  et la réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{FeS}$  ou  $\text{FeS}_2$ , car  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  agit comme tampon qui empêche le pH de descendre au-dessous de 7,55. D'ailleurs, l'oxydation des matières organiques produit du  $\text{NH}_3$  qui s'oppose aussi à une baisse du pH.

La réaction d'oxydo-réduction globale, d'une molécule d'un hexose quelconque, considérée à titre d'exemple, s'écrirait:



Il est évident qu'une telle réaction est schématique et que dans la réalité, elle devrait se dérouler en plusieurs étapes intermédiaires impliquant l'intervention d'enzymes.

Si les conditions sont favorables, le  $\text{CO}_2$  réagit avec  $\text{Fe (OH)}_2$  pour former la sidérite:



S'il n'y avait que cette voie pour l'oxydation des matières organiques, il y aurait un très net excès de  $\text{Fe (OH)}_2$  par rapport au  $\text{CO}_2$  disponible. On pourrait imaginer qu'une fraction de cet excès réagit avec la silice adsorbée

pour former des silicates de fer. Cette possibilité a été prouvée expérimentalement par HARDER (1971), et proposée par BUBENICEK (1961) pour expliquer la paragenèse sidérite-chlorite dans «l'Aalénien» de Lorraine selon le schéma simplifié :



Cependant, comme nous le verrons à propos de la pyrite, du  $\text{CO}_2$  peut provenir de la décomposition des matières organiques par les bactéries réductrices des sulfates.

La sidérite peut aussi se former fréquemment par substitution métasomatique à la calcite (CAYEUX, 1916). KRAUSKOPF (1967) comparant les Kps de la calcite et de la sidérite trouve :

$$\frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{4,5 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 10^{-11}} = 150.$$

Il conclut que si  $\text{Fe}^{2+} > \frac{1}{150} \text{Ca}^{2+}$ , la sidérite remplace la calcite et inversement.

Ce rapport est aisément atteint au sein des sédiments argileux déposés près des rivages où l'apport en fer est important, soit à l'état d'hydroxydes colloïdaux (goethite et limonite), soit à l'état d'oxydes adsorbés par les particules argileuses, comme l'a montré CARROLL (1958).

#### 6.4.3.2. La sidérite

Elle peut être abondante dans les concrétions mais reste rare dans les schistes. Développant les travaux de GARRELS et CHRIST (1965), CURTIS et SPEARS (1968) estiment que les conditions optimales pour la formation de la sidérite sont une activité des ions  $\text{HS}^-$  nulle, un Eh bas ( $-0,25$  à  $-0,35$  volts) et une circulation d'eau restreinte. Ces conditions peuvent régner à 1 m au-dessous de l'interface sédiment-eau. La sidérite est donc strictement confinée au milieu réducteur. Or ce milieu ne peut exister qu'à l'intérieur du sédiment, au-dessous de l'interface sédiment-eau. Accidentellement, à la surface du sédiment, un milieu réducteur localisé et momentané, peut prévaloir à l'intérieur d'un cadre euxénique protecteur. Dans la mer, un tel cadre ne peut être conçu qu'à l'intérieur de matières organiques abondantes en voie de décomposition par les bactéries. Le reste d'un organisme animal ou végétal peut créer un tel milieu. Même dans ce cas, l'enfouissement doit survenir rapidement, car la sidérite, en milieu oxydant, se décompose en libérant le fer sous forme ferrique qui précipite comme limonite.

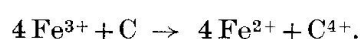
Le cadre qui vient d'être décrit fournit une hypothèse qui pourrait expliquer la formation de certaines concrétions.

Le fer nécessaire à la formation de la sidérite est procuré par les hydroxydes de fer abondants dans les eaux marines, comme nous l'avons signalé à propos

des minéraux argileux. Mais avant qu'il puisse être incorporé dans la sidérite, ce fer ferrique doit subir une réduction en fer ferreux. Les seuls agents capables de réaliser cette transformation sont les bactéries réductrices. Elles accomplissent une réaction couplée de réduction de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et d'oxydation des matières organiques. Les matières organiques d'origine animale et végétale sont formées essentiellement de C, H, O et N.

La formule générale des glucides étant  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , le C peut y être considéré à l'état d'oxydation zéro. Le C des radicaux alkyles des acides aminés et des acides gras peut être considéré comme étant réduit à l'état  $-2$ .

Si l'on suppose à titre d'exemple, que les bactéries oxydent des glucides, la réaction d'oxydo-réduction serait :



Dans ces conditions, il n'est pas étonnant de trouver de la sidérite originelle ou métasomatique.

Plusieurs auteurs ont relevé l'intérêt paléogéographique de la sidérite et des concrétions sidéritiques.

THEODOROVICH (1954) distingue même un « faciès à sidérite » du milieu marin du passé. Ce faciès, caractérisé par des conditions faiblement réductrices avec de fortes fluctuations du pH et du Eh, appartient à une zone sublittorale. ZARITSKIY (1968) remarque en étudiant les concrétions du bassin du Donbas, que celles qui se sont déposées près du continent sont riches en sidérite et que le taux de calcite augmente vers le centre du bassin.

HALLAM (1967) suggère que les shales liassiques, contenant des concrétions sidéritiques, se sont déposés dans des régions marines proches des deltas des rivières. Il considère que l'association de quartz détritique et de sidérite, est une preuve du voisinage du continent.

#### 6.4.3.3. L'ankérite

Elle est plus abondante que la sidérite dans les schistes mais moins dans les concrétions. Sa géochimie est voisine de celle de la sidérite. Elle pourrait se former soit par précipitation directe soit par métasomatose des carbonates préexistants. Elle implique la présence simultanée de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et des traces de Mn. Tous ces éléments sont disponibles dans l'eau de mer et dans les solutions interstitielles des sédiments.

D'après GOLDSCHMIDT (1954) un taux de sédimentation lent permet la réduction des sulfates et se traduit par l'immobilisation du fer sous forme de pyrite et des carbonates sous forme d'ankérite. Par contre un taux de sédimentation élevé amène plus de fer et c'est la sidérite qui se forme.

STRAKHOV (1969) compilant les travaux de plusieurs chercheurs russes, émet une règle de base selon laquelle les faciès d'eau douce et de zones de transition entre le continent et la mer, favorisent les concrétions à sidérite et ankérite.

Dans les dépôts formés loin des rivages, les concrétions sont presque exclusivement formées de calcite avec de rares mélanges de sidérite.

Toutes les observations et données précédentes militent encore une fois en faveur du voisinage du continent.

#### 6.4.4. La pyrite

Seul sulfure présent dans les schistes et dans toutes les concrétions, elle forme parfois des lits de 1 à 4 cm entre les feuillets des schistes.

Sa géochimie dépend essentiellement de deux facteurs: le potentiel redox Eh et l'activité des ions  $\text{HS}^-$ . En effet, le pH a pratiquement peu d'influence sur la pyrite. D'après GARRELS et CHRIST (1965), elle peut supporter des écarts de pH entre 3 et 10. Par contre elle n'est pas stable en dehors d'un milieu réducteur (CURTIS et SPEARS, 1968). Une exception néanmoins peut nous intéresser; la pyrite peut résister dans un milieu neutre ou légèrement oxydant si l'activité des ions  $\text{HS}^-$  est très élevée. La valeur de l'activité nécessaire ne peut être atteinte que dans un milieu anoxique où se poursuit très activement la réduction des sulfates génératrice d'ions  $\text{HS}^-$ , et la décomposition concomitante de matières organiques par les bactéries. Comme nous l'avons fait remarquer pour la sidérite, l'enfouissement doit intervenir avant la baisse de l'activité de  $\text{HS}^-$ , sinon la pyrite est détruite en milieu neutre ou oxydant. On peut imaginer une situation dans laquelle le cadavre d'un animal ou un débris végétal est livré à l'activité bactérienne créant ainsi des conditions anoxiques favorables à la précipitation de la pyrite.

Comme pour les silicates ferreux et la sidérite, la source de fer reste essentiellement l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amené sous forme de gel ou bien adsorbé par les minéraux argileux. Dès son arrivée dans le milieu réducteur, il est réduit en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les sources du soufre sont diverses. La moins importante est représentée par les matières organiques animales et végétales qui en contiennent 0,5 à 2% surtout sous forme de groupement sulfhydriles dans les acides aminés sulfurés (cystine, méthionine), la thiamine, la biotine, le coenzyme A, les mucopolysaccharides, la kératine et d'autres constituants. Ce soufre se libère sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$  par la décomposition de la matière organique. La source majeure de cet élément réside dans les sulfates de l'eau de mer qui contient environ 2,4 g de  $\text{SO}_4^{2-}$  par litre; les réserves en sont illimitées. Avant son incorporation à la pyrite, le soufre des sulfates doit subir une réduction préalable, de  $\text{S}^{6+}$  à  $\text{S}_2^{2-}$ .

Cette opération est réalisée activement par des bactéries réductrices des sulfates après épuisement de l'oxygène libre, donc en milieu réducteur.

Le genre *Desulfovibrio* est le plus actif et le plus répandu. Il comprend plusieurs espèces dont la plus importante est le *Desulfovibrio desulfuricans* qui se présente sous forme d'un petit bâtonnet incurvé, de 2 à 4  $\mu$  de long. Il

est mobile au moyen d'un flagelle terminal, non sporulant. En culture, il produit des colonies arrondies, convexes, opaques et granulaires en lumière transmise. Il est universellement répandu et résiste à des conditions draconiennes de pH, entre 4 et 10.

D'autres espèces, telles le *Desulfovibrio aestuari* et *Desulfovibrio orientis* sont sporulantes. Le *Desulfovibrio desulfuricans* est protégé de la toxicité par un manchon de sulfures. Les vibrions en général, peuvent réduire les sulfates, les nitrates et même  $N_2$  en  $NH_3$ . Ces bactéries réductrices utilisent l'oxygène des sulfates pour oxyder les substances organiques et en tirer de l'énergie.

Le mécanisme de la formation de la pyrite a été étudié théoriquement et expérimentalement par de nombreux auteurs dont, FELD (1911), LOVE (1957), TEMPLE (1964), BERNER (1964, 1967, 1971) et RICKARD (1969).

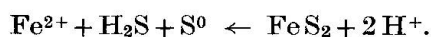
Tous les auteurs font intervenir l'action de  $H_2S$  sur les ions  $Fe^{2+}$  pour produire la pyrite soit directement soit par l'intermédiaire de l'étape  $FeS$  qui se transforme en  $FeS_2$  en fixant du soufre. La troïlite  $FeS \cdot n H_2O$  est présumée être une étape car expérimentalement elle se forme avant la pyrite et on la trouve aussi dans les sédiments actuels marins en association avec la pyrite. L'intervention de  $H_2S$  est démontrée: d'une part on le trouve abondamment représenté dans les boues marines actuelles et d'autre part, quelle que soit son origine, il réagit expérimentalement avec  $Fe^{2+}$  pour former la pyrite.

Dans un milieu de dépôt analogue à celui des schistes noirs de «l'Aalénien», la principale source de  $H_2S$  réside dans la réduction des sulfates par les bactéries, car ce milieu a dû être riche en substances organiques et anoxique. Les réactions chimiques proposées par ALLEN et ses collaborateurs en 1912, restent encore valables.

D'après leurs expériences et leurs observations, la pyrite peut se former en milieu aqueux, de deux manières: soit par la réaction des ions  $Fe^{2+}$  avec des ions hyposulfite:



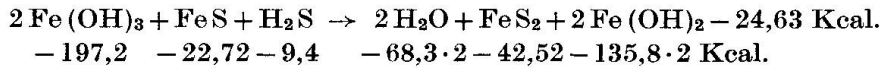
soit par la réaction des ions  $Fe^{++}$  avec  $H_2S$  en présence de soufre élémentaire neutre:



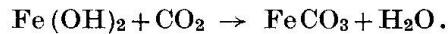
Les deux réactions précédentes sont globales. Elles impliquent aussi le passage par l'étape intermédiaire d'un monosulfure de fer  $FeS$ . Il s'agit donc avant d'atteindre le stade de disulfure  $FeS_2$  d'oxyder  $S^{2-}$  en  $S_2^{2-}$ . Or ceci ne peut se réaliser qu'en présence de traces d'un oxydant adéquat. Cet oxydant ne peut pas être  $SO_4^{2-}$  car il est stable en présence de  $H_2S$ . BERNER (1964) considère que l'oxydation de  $S^{2-}$  en  $S^0$  peut être accomplie inorganiquement, ou bien par des bactéries.  $S^0$  réagit partiellement avec  $FeS$  pour former  $FeS_2$ . Il considère la présence de  $S^0$  à la surface de certains sédiments actuels comme

une confirmation de son hypothèse. Une question reste tout de même posée, c'est celle de la nature de l'oxydant.

Il nous semble possible que le  $\text{Fe}^{3+}$  des silicates et des hydroxydes de fer non encore réduits, pourrait jouer un rôle oxydant. Vu l'absence de données expérimentales, cette théorie reste purement hypothétique. Dans le cas de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  la réaction pourrait avoir la forme suivante:



Comme on le voit par le calcul des enthalpies de formation  $\Delta \text{Hf}^0$ , du point de vue thermodynamique, cette réaction est possible;  $\Delta \text{H}_{298}^0 = -24,63 \text{ Kcal.}$   $\text{Fe}(\text{OH})_2$  à son tour peut être transformé en  $\text{FeS}$  ou bien en sidérite ou ankérite, selon les conditions. Les paragenèses sidérite-pyrite ou ankérite-pyrite trouveraient là une explication adéquate. La réaction simplifiée pour la formation de la sidérite serait:



Des traces d'oxygène ou bien d'autres oxydants minéraux pourraient aussi oxyder  $\text{FeS}$  en  $\text{FeS}_2$ .

Pour résumer, on peut dire que les conditions générales de formation de quantités importantes de pyrite, sont la présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  et de matières organiques, en milieu réducteur.

Mais la nécessité d'oxyder  $\text{FeS}$  en  $\text{FeS}_2$  implique une source modérée d'oxydants, donc la proximité d'un milieu oxydant. Ces conditions se trouvent réunies près de la surface des sédiments d'un bassin euxénique proche d'une source importante de matières organiques, c'est à dire le continent.

La position très souvent centrale de la pyrite à l'intérieur des concrétions, sous forme de noyaux ou de lits, indique clairement qu'elle s'est formée avant la consolidation des concrétions. Elle est au moins syngénétique et probablement pré-génétique par rapport aux concrétions.

### 6.5. L'apatite

La solubilité de l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est très faible.  $\text{Kps} = 10^{-60,4}$ . Pour l'hydroxyapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ :  $\text{Kps} = 10^{-57,8}$ .

La solubilité de ces deux phosphates étant extrêmement faible, l'eau de mer en est continuellement saturée. Justement, à cause de cette saturation, à un pH voisin de la neutralité, l'apatite précipite rapidement et sa teneur dans l'eau reste très basse.

Comme dans les dents, à la longue,  $\text{F}^-$  se substitue à  $\text{OH}^-$  pour transformer l'hydroxyapatite en F-apatite plus stable.

En conséquence, les phosphates dissous d'origine détritique précipitent non

loin des rivages, près des zones de drainage. Une partie de ces phosphates détritiques est captée par les animaux et végétaux marins auxquels elle est indispensable. Les squelettes et tests d'animaux contiennent 2 à 6% de phosphates. Plusieurs enzymes, protéines, acides nucléiques et glucides des animaux et des végétaux sont phosphatés. Après la mort, tous ces phosphates sont libérés, précipitent et sédimentent, soit sous forme d'apatite, soit sous forme de  $\text{Fe PO}_4$ . Le fer de  $\text{Fe PO}_4$  est réduit en milieu euxénique et le phosphate se combine au calcium pour former l'apatite qui précipite.

Par conséquent, les paragenèses apatite-carbonates-pyrite sont possibles et fréquentes.

L'étude des dépôts de phosphates, anciens et actuels confirme la théorie. STRAKHOV (1969), GULBRANDSEN (1969), RILEY (1971) signalent que les dépôts de nodules phosphatés sont confinés aux zones proches des rivages.

FAIRBRIDGE (1967) rappelle que les périodes favorables à la formation de la sidérite sont les mêmes pour les phosphates; ce sont les périodes de transgression (par exemple, Jurassique et Crétacé inférieur). La substitution des phosphates aux carbonates est très fréquente dans les sédiments anciens et actuels. Cette substitution trouve une explication dans le fait que les produits de solubilité des phosphates de Ca sont beaucoup plus élevés que celui de la calcite et ceux des carbonates en général.

## 7. GENÈSE DE CONCRÉTIONS

### 7.1. Diversité des caractéristiques

La première conclusion qui se dégage nettement, après la revue des caractères physiques et de la composition des concrétions de «l'Aalénien» c'est leur diversité:

- Diversité des formes. Des concrétions de forme géométrique parfaite, cylindriques, sphériques ou ellipsoïdales, côtoient d'autres concrétions en lits, repliées ou en masses irrégulières et hétérogènes.
- Diversité des tailles. Les plus petites tendent vers la dimension microscopique. D'ailleurs rien n'empêche de considérer les oolites microscopiques comme des concrétions. Les plus grandes prennent la forme de lits longs de plusieurs mètres.
- Diversité de la composition minéralogique. On trouve des concrétions siliceuses, carbonatées (sidéritiques, calcitiques, ankéritiques), phosphatées ou pyriteuses.

Nous essayerons de démontrer dans ce chapitre que cette diversité dépend de l'origine de ces concrétions.

## 7.2. Principes généraux du concrétionnement

Une concrétion peut être considérée comme un corps formé d'un minéral prédominant, englobant d'autres minéraux, en proportions variables. Elle peut être monominérale ou polyminérale. La croissance d'une concrétion s'accompagne de libération d'énergie appelée énergie de cristallisation. L'énergie libre  $F$  ainsi que l'entropie  $S$  baissent avec l'augmentation de la masse et la diminution de la surface libre des cristaux.

La précipitation et la stabilité des cristaux formés, restent liées aux conditions physicochimiques spécifiques examinées dans le chapitre précédent.

FYFE et BISCHOFF (1965) ont étudié quantitativement l'évolution de la solubilité des cristaux. Ils concluent qu'en-dessous d'un certain diamètre, la solubilité des cristaux augmente.

Ils ont proposé une relation qui quantifie l'énergie libre totale d'un cristal :

$$Gr = G + \frac{2\sigma}{r} V.$$

$\sigma$ : tension de surface du solide

$V$ : volume molaire

$r$ : rayon du cristal

CHAVE et SCHMALZ (1966) ont constaté expérimentalement que des cristaux de calcite ayant un diamètre inférieur à  $0,1 \mu$  se dissolvent dans l'eau et qu'au-dessus de ce diamètre, la solubilité des petits cristaux augmente considérablement.

La forme qu'une concrétion prend est conditionnée par la forme de l'espace dans lequel elle croît, par les contraintes auxquelles elle est soumise durant sa croissance ainsi que par sa réaction à ces contraintes.

Le fait que les minéraux des concrétions n'ont pas formé de grands cristaux malgré leur abondance, démontre que la mobilité des ions s'est arrêtée rapidement entraînant par là même l'arrêt de la croissance des cristaux à l'intérieur de la concrétion. Par récurrence ce fait indiquerait que la formation des concrétions s'est déroulée rapidement. La nucléation conduisant à la formation de concrétions ou bien de grands cristaux à partir d'une solution sursaturée peut être *homogène* ou *hétérogène*.

*La nucléation est homogène* si le hasard des collisions agrège un nombre suffisant d'ions produisant ainsi une particule de taille minimum, supérieure au niveau critique, qui lui permet de résister à la désagrégation et de croître.

Selon NIELSEN (1955), cette taille critique devrait comprendre au moins 6 à 9 molécules. Une telle nucléation est peu probable, voire impossible, pour deux raisons: La première est que la probabilité de la collision simultanée du nombre requis de molécules est minime et ne correspond pas à l'abondance réelle des concrétions.



La seconde réside dans le fait que les solutions dans lesquelles les concrétions se forment, contiennent toujours des particules stables ayant une taille supérieure à la taille critique et qui joueraient par conséquent le rôle de centres de nucléation.

Celle-ci devient alors hétérogène.

Justement, *la nucléation est hétérogène* si la croissance de la concrétion ou du cristal se fait par précipitation d'ions ou de molécules autour d'un amas ou d'un cristal préexistant qui joue le rôle de «germe» d'accrétion. Il n'est pas indispensable que les matériaux qui se déposent sur ce germe soient de même nature que lui, car la croissance de ce noyau dépend essentiellement de son énergie libre de surface. MCLEAN (1965) propose la relation suivante pour caractériser les conditions de nucléation d'un solide sphérique :

$$E = 4 \pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G.$$

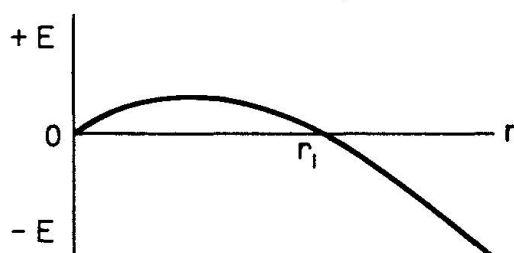
E: énergie totale du noyau solide.

r: rayon du noyau.

$\sigma$ : énergie libre par unité de surface de l'interface.

$-\Delta G$ : quantité d'énergie libre dégagée lors de la précipitation d'une unité de volume.

On voit d'après cette équation, que pour chaque espèce minérale, r doit dépasser une certaine valeur critique  $r_1$  pour que la valeur absolue de  $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G$  devienne supérieure à celle de  $4 \pi r^2 \sigma$ ; E aura alors une valeur négative et la nucléation se produira. Les noyaux, de rayon inférieur au rayon critique  $r_1$ , se dissolvent; les autres peuvent croître.



La quantité d'énergie qui doit être dépassée pour que la nucléation interviene, est donnée par la différentielle de l'équation précédente :

$$E_1 = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta G^2}.$$

Précisément dans le cas des concrétions, la nucléation a toutes les chances d'être hétérogène; des particules détritiques, des tests d'animaux, des carapaces ou des débris végétaux peuvent tenir le rôle de noyaux de croissance. La nucléation peut se dérouler déjà dans l'eau, qui est saturée en certains

minéraux, et se poursuivre à l'interface sédiment-eau ou bien à l'intérieur du sédiment; comme elle peut débiter directement à l'interface sédiment-eau ou bien à l'intérieur du sédiment. Les particules du sédiment lui-même peuvent constituer des germes de nucléation. Une fois que la concrétion est initiée, sa croissance ne dépend plus que de l'afflux d'ions ou de molécules. Les tests de pelecypodes, les stromatolites, les ammonites, les minéraux détritiques contenus dans les concrétions de «l'Aalénien» ont pu constituer des centres de nucléation. Il s'est formé souvent plusieurs centres de nucléation simultanés ou successifs dans une même concrétion, ce qui a dû avoir pour effet d'accélérer la croissance de la concrétion. Ainsi on trouve parfois deux ammonites réunies dans une même concrétion. D'ailleurs l'accrétion de 2 phases solides est plus facile que la précipitation d'ions dissous sur un noyau solide. D'autre part le concrétionnement est plus facile si le noyau et la substance qui s'y dépose sont de même nature, car l'énergie libérée est plus importante. Par conséquent si plusieurs noyaux de nature différente sont agrégés, la vitesse de croissance des concrétions est augmentée.

D'autre part si deux concrétions voisines entrent en contact, elles tendent inéluctablement à fusionner pour ne former qu'une seule concrétion régulière, si les conditions de croissance restent assurées pendant un certain temps.

Toujours selon les mêmes principes développés plus haut, les concrétions elles-mêmes jouent le rôle de centre de nucléation efficace vis-à-vis des veines qui s'y forment, favorisant une précipitation très rapide des substances dans leurs propres fissures. Ce mécanisme explique pourquoi les veines et les diaclases dans les concrétions en particulier et dans les roches en général, sont presque toujours remplies. Ce même mécanisme explique aussi la formation des concrétions épigénétiques dans des diaclases de la roche encaissante.

L'emplacement des concrétions dans le sédiment peut dépendre d'une cause reconnaissable ou bien peut être dû apparemment à l'effet du hasard.

Dans le premier cas la raison pourrait résider dans la présence d'un fossile ou d'une anomalie localisée, physique (ex: reste animal ou végétal, dépression, poche de gaz, ...) ou chimique (ex: variation de concentration, courants de diffusion, activité bactérienne, cristal constituant un centre de nucléation, ...).

Dans tous les cas, une concrétion en voie de développement devient une anomalie par rapport au sédiment. Les ions ou molécules affluent et nourrissent la concrétion. Leur précipitation immédiate maintient leur concentration, au voisinage immédiat de la concrétion, à un niveau plus bas que dans le sédiment. Il se crée des courants de diffusion convergeant vers la concrétion.

### 7.3. Genèse des formes

La forme des concrétions dépend avant tout de leur âge, c'est à dire du moment de leur formation par rapport au sédiment.

RICHARDSON (1921), WEEKS (1953) et PANTIN (1958) ont subdivisé les concrétions d'après leur âge relatif par rapport au sédiment, en trois classes :

1. Syngénétique. Formée pendant le dépôt du sédiment.
2. Diagénétique. Formée à l'intérieur du sédiment et avant sa consolidation.
3. Epigénétique. Formée après la consolidation du sédiment.

Ces trois types de concrétions se rencontrent dans «l'Aalénien».

### 7.3.1. Les concrétions syngénétiques

A ce type se rapportent les formes cylindriques, sphéroïdales et certaines formes ellipsoïdales voisines des deux précédentes.

#### 7.3.1.1. Les cylindres

Certaines concrétions cylindriques trouvées à Arbaz sont zonées, plus poreuses au centre et entourées d'un anneau. En outre, deux «ombres» latérales en forme de croissants opposés, remplissent l'espace laissé libre par l'écartement des feuillets des schistes (Fig. 18 et Fig. 7).

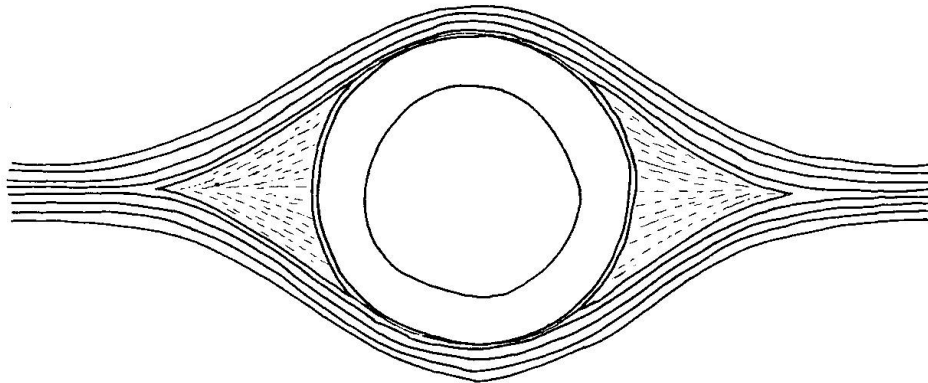


Fig. 18. Section transversale d'une concrétion cylindrique entourée d'un anneau et bordée de deux «ombres latérales».

La forme de ces cylindres, leur zonage régulier, leur longueur (jusqu'à 1 m) ; leur diamètre (6 à 10 cm), leur composition (entre 30 et 40% de sidérite et 10 à 20% d'apatite), la présence fréquente d'«ombres» latérales en forme de croissants, facilitent le choix entre les différentes explications possibles. Ce ne sont pas des noyaux de plis syngénétiques, car la zonation concentrique régulière, la longueur, la discontinuité franche avec les schistes, ainsi que la composition, s'opposent à toute explication de ce genre.

Ce ne sont pas non plus des concrétions syngénétiques ayant roulé sur une pente avant d'avoir durci ; le grand axe n'aurait pas pu rester aussi rectiligne et la longueur aussi importante. En outre la sidérite se serait oxydée et fragmentée.

Il serait contraire aux principes de la dynamique et de l'hydrodynamique que ces cylindres parfaits aient pris naissance dans le sédiment ou à la surface du sédiment par précipitation autour d'une forme qui ne serait pas préalablement cylindrique. La pression et l'apport des minéraux auraient dû être dirigés d'une manière parfaitement coordonnée sur tous les points du cylindre pour produire de telles formes.

Ceci est peu plausible, et ce qui l'est encore moins, c'est la répétition en plusieurs endroits voisins ou éloignés, à des niveaux stratigraphiques différents, des conditions exceptionnelles requises pour la formation de tels cylindres.

Citons encore la découverte par GLUSKOTER, PIERARD et PFEFFERKORN (1970) de bois pétrifié en phosphates dans des shales du Pennsylvanien de l'Illinois. L'une de ces pétrifications mesurant  $21 \times 10 \times 7$  cm a été identifiée comme étant un cordaïte paléozoïque du genre *Dadoxylon*. Ajoutons encore qu'on observe une accumulation de formes cylindriques dans certaines zones. En outre ces formes sont riches en sidérite et en apatite.

Tenant compte des conditions géochimiques de précipitation de ces deux minéraux, démontrées auparavant et des points cités ci-dessus, l'hypothèse qui nous paraît la plus probable est que ces cylindres constituent des troncs d'arbres entraînés par des courants, ou simplement déposés près des rivages, avant d'être décomposés par les bactéries et épigénisés en même temps, par la sidérite, l'apatite ou bien d'autres minéraux.

Les arbres prépondérants au Jurassique sont des gymnospermes. Ces formes ont subi une transformation telle, qu'il est impossible de les identifier paléontologiquement.

#### 7.3.1.2. Les concrétions sphériques

L'édification de la forme sphérique implique, ou bien l'absence de contraintes, ou bien l'application de contraintes régulières et perpendiculaires à la surface de la sphère en tout point. Ces deux conditions ne peuvent exister que dans un liquide ou bien dans une vase entièrement plastique.

La moindre augmentation de pression non compensée en un point, altère la forme sphérique en une forme discoïde. Donc le type sphérique a dû croître à la surface du sédiment ou bien dans les premiers mètres (probablement le premier mètre) du sédiment.

La présence fréquente d'un noyau pyriteux, entouré de carbonates, fixe les conditions physicochimiques du milieu: il devait être forcément réducteur et riche en matières organiques. Les bactéries ont synthétisé d'abord la pyrite, qui s'enfonce rapidement dans le sédiment plastique à cause de sa densité environ quatre fois plus élevée que celle de la vase. En s'éloignant de la surface l'apport d'ions sulfates et de matières organiques s'atténue, la réduction des sulfates se ralentit; ce qui diminue l'activité des ions  $HS^-$  et élève le pH.

Le système produit encore, mais moins activement, du  $\text{CO}_2$ ; ce qui permet la précipitation des carbonates à partir des hydroxydes de fer autour de la zone pyriteuse.

En même temps, lorsque l'activité des ions  $\text{HCO}_3^-$  baisse, les hydrogéné-carbonates de Ca et de Mg, provenant de la dissolution de tests calcaires d'animaux, et qui étaient restés dans les solutions interstitielles, précipitent en carbonates. Ce système en déplacement à travers la boue argileuse, adsorbe en cours de route, des minéraux argileux et de la silice qui resteront captifs à l'intérieur de la masse concrétionnaire.

L'apport des carbonates et des phosphates se raréfie. La diagenèse des minéraux argileux libère de la silice qui ira nourrir la zone corticale des concrétions, tant que des solutions interstitielles circulent encore. La zone centrale isolée, mais encore hydratée, commence à perdre son eau par un effet osmotique à travers la zone corticale, qui joue ainsi le rôle de membrane semi-perméable. La rétraction de l'eau produit une contraction de la zone centrale et fait apparaître des figures de synérèse, qui se présentent sous forme de fissures radiales ou non, disséquant le centre de la concrétion (Fig. 5).

Ces fissures resteront vides, ou plus souvent, seront remplies ultérieurement, si la concrétion est ramenée dans un milieu hypotonique où circulent des solutions.

Rien ne s'oppose à ce que certaines concrétions sphériques se soient développées autour d'un fossile.

### 7.3.1.3. Autres concrétions syngénétiques

Les deux types précédents étaient clairement syngénétiques. Les autres formes syngénétiques sont parfois plus difficiles à préciser. Plusieurs facteurs peuvent engendrer une concrétion syngénétique de forme plus ou moins aplatie. La présence d'un fossile aplati, l'effet de la gravité, la précipitation des minéraux dans un plan, les mouvements du fond, sont à citer parmi ces facteurs.

Les concrétions qui contiennent des fossiles peuvent être syngénétiques ou diagénétiques puisqu'à côté de fossiles concrétionnés, on en rencontre d'autres non concrétionnés (Fig. 19).

D'autre part certaines concrétions fossilifères sont traversées par des laminae qui continuent celles des schistes à l'intérieur des concrétions sans toutefois traverser le fossile.

Les concrétions de Chamoson contiennent des ammonites à différents stades de transformation. Certaines sont restées entières, d'autres ont subi une transformation si poussée qu'elles sont devenues à peine identifiables. Généralement, elles occupent une position centrale dans la concrétion, mais parfois elles se situent vers sa base. Les ammonites ont joué le rôle de centres de nucléation autour desquels les concrétions se sont développées.



Fig. 19. Ammonite transformée en concrétion syngénétique. Ses contours sont encore apparents (Chamoson).



Fig. 20. Concrétion ellipsoïdale syngénétique à noyau pyriteux. Les laminae du shale s'arrêtent nettement au bord de la concrétion. On suspecte, sans pouvoir l'affirmer, que le noyau est d'origine fossile.

### 7.3.2. Les concrétions diagénétiques

Déjà en 1927, TOMKIEFF a postulé très clairement un critère simple qui les distingue: les laminae des shales se continuent à l'intérieur des concrétions diagénétiques et convergent vers leurs bords. LIPPMANN (1955) partant du principe que les concrétions se forment par précipitation des carbonates dans les pores du sédiment-hôte, estime qu'on peut calculer la porosité initiale du sédiment à partir du rapport du volume des carbonates au volume des non carbonates dans la concrétion. Ce principe utilisé par plusieurs auteurs n'est

que partiellement juste. Il ne tient compte, ni des migrations tardives des carbonates, ni de l'existence de concrétions diagénétiques non carbonatées ou peu carbonatées.

Un autre critère nous paraît mieux approprié pour dater les concrétions diagénétiques par rapport au sédiment. Si les laminae des shales se poursuivent à l'intérieur de la concrétion et qu'elles convergent vers son bord, c'est la preuve qu'elles existaient avant la formation de la concrétion. Puisque ces laminae sont plus épaisses dans la concrétion que dans le shale, la concrétion s'est formée par précipitation entre les laminae. La compaction a réduit la porosité du shale, donc l'épaisseur de ses laminae, mais pas celle de la concrétion. Le rapport de l'épaisseur maximale d'une lamina à l'intérieur de la concrétion à l'épaisseur de la même lamina au bord, est proportionnel à la porosité du sédiment, donc à son âge au moment de la formation de la concrétion, quels que soient l'étendue et le diamètre horizontal de celle-ci. Ainsi on peut même établir des limites arithmétiques permettant de classer les concrétions d'après leur âge de formation par rapport au sédiment.

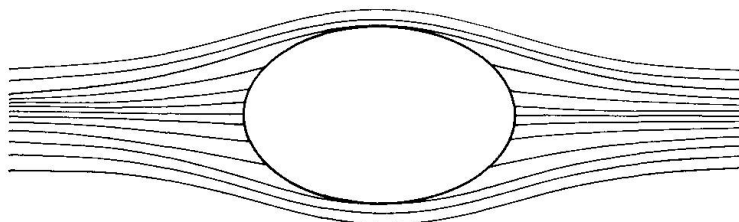


Fig. 21. Concrétion syngénétique: les laminae du shale contournent la concrétion.

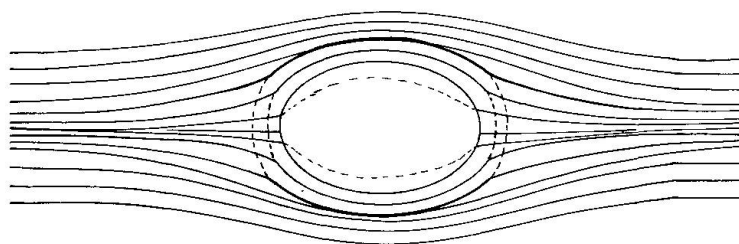


Fig. 22. Concrétion diagénétique précoce: les laminae du shale traversent la zone corticale de la concrétion.

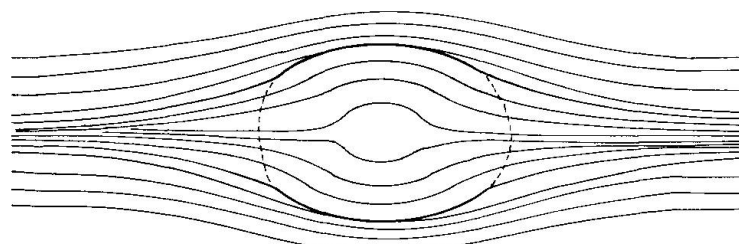


Fig. 23. Concrétion diagénétique tardive: les laminae du shale traversent entièrement la concrétion.

Les concrétions sont *syngénétiques* si le rapport de l'épaisseur maximale d'une lamina intraconcrétionnaire à l'épaisseur de la même lamina aux bords de la concrétion tend vers l'infini. Ainsi la concrétion syngénétique idéale est celle qui ne comporte pas de laminae internes (Fig. 21). Elles sont *diagénétiques* si ce rapport a une valeur comprise entre 2 et 100. Plus ce rapport est grand, plus la concrétion est diagénétique précoce (Fig. 22 et Fig. 23).

Selon ces critères, les pétrifications d'organismes animaux ou de plantes ainsi que les nodules précipités dans les premiers cm du sédiment, ne contiendront pas de laminae et seront donc syngénétiques. Les concrétions diagénétiques sont les plus fréquentes. Les concrétions épigénétiques, assez rares, sont difficiles à situer dans ce schéma.

### 7.3.3. Les concrétions épigénétiques

Ce type, rare, se rencontre dans «l'Aalénien» sous deux états: ségrégation entre les lamelles des schistes et agrégation dans les diaclases.

Les *ségrégations* correspondent à des sécrétions latérales de matériaux qui, en précipitant, prennent la forme de lits minces, réguliers, d'étendue variable et parallèles à la schistosité. Elles sont souvent formées de quartz, provenant de la cristallisation de la silice sécrétée par les minéraux des schistes, pendant la diagenèse tardive ou le début du métamorphisme.

Les *agrégations* sont des concrétions nées dans les diaclases du sédiment. Les diaclases sont généralement obliques ou perpendiculaires au plan de la schistosité. Les agrégations se développent, soit en lits, soit en amas irréguliers de chapelets de concrétions formées d'écaillés imbriquées et esquilleuses (Fig. 2, 3 et 4).

Les agrégations sont généralement monominérales à prédominance calcitique. Elles se sont formées tardivement pendant la remontée du sédiment vers la surface, à partir de matériaux déposés par des solutions supergènes. Le concours des sécrétions latérales peut s'exercer aussi dans ce cas.

### 7.4. Vitesse de formation des concrétions syngénétiques et diagénétiques

PANTIN (1958) a déterminé l'âge d'une concrétion quaternaire carbonatée d'environ 30 cm de diamètre, recueillie sur le talus continental près du Cap Campbell (Nouvelle Zélande), par la méthode du  $^{14}\text{C}$ .

Il a estimé que la concrétion a dû se former durant les 19500 dernières années. Sa formation aurait pris 7500 ans.

BERNER en 1968, calcule d'après une équation théorique, qu'il faut environ 12000 ans pour former une concrétion carbonatée de 5 cm de rayon, à l'intérieur d'une solution peu mobile et saturée en  $\text{CaCO}_3$ . L'équation suivante s'appliquerait au cas des concrétions carbonatées des shales:



$$t = \frac{R^2}{2VD(C_{\infty} - C_R)}$$

t: temps de croissance.

R: rayon de la concrétion.

V: volume molaire du minéral cimentant la concrétion.

D: coefficient de diffusion (comprenant le facteur de tortuosité du sédiment).

$C_{\infty}$ : Concentration du minéral à grande distance de la concrétion.

$C_R$ : Concentration du minéral à la surface de la concrétion; elle représente la concentration de saturation ou «solubilité».

Cette équation s'appliquerait à une concrétion idéalisée placée dans des conditions constantes; or les conditions changent avec le progrès de la lithification. La concrétion est enfouie progressivement et au fur et à mesure que l'épaisseur du sédiment augmente, la porosité et par conséquent la mobilité des ions baissent; ce qui ralentit la croissance des concrétions.

Puisque la roche encaissante contient encore actuellement, quoique en des teneurs plus faibles, les mêmes minéraux que les concrétions, et puisque dans un système thermodynamique ouvert, le concrétionnement se déroule spontanément, on est forcé d'admettre qu'en-dessous d'un certain seuil de porosité, le concrétionnement s'arrête.

Il paraît logique de considérer, qu'en général, le taux de croissance des concrétions est inversement proportionnel à la vitesse de dépôt du sédiment et directement proportionnel à la porosité. Bien entendu les autres facteurs doivent rester assurés.

En somme la taille des concrétions est limitée par la vitesse de dépôt du sédiment. On constate souvent que l'épaisseur moyenne des concrétions aplaties et même des lits concrétionnaires très étendus, est voisine de l'épaisseur moyenne des concrétions sphéroïdales ou ellipsoïdales de volume beaucoup plus réduit.

La conclusion qui se dessine, est que le concrétionnement s'est déroulé sur une grande surface pour les concrétions en lits, et il est resté localisé pour les autres formes; mais dans tous les cas, la croissance de l'épaisseur est restée sensiblement uniforme.

D'autre part, l'activité des ions augmente avec la pression. Celle-ci exerce un autre effet; c'est celui de chasser les eaux interstitielles vers des régions de plus grande porosité.

Dans l'argile, ces régions se situent latéralement, entre les feuillettes, d'où formation de lits concrétionnaires et croissance des concrétions présentes. En plus, la concentration des solutions interstitielles augmente avec la profondeur sous l'action de la pression (DAPPLES, 1967; SIEVER, 1962). Plus tard, l'augmentation de la compaction diminue la porosité et par conséquent, ralentit le con-

crétionnement. Pour résumer, on peut dire que la croissance des concrétions, lente au début, s'accélère, puis se ralentit jusqu'à l'arrêt.

En effet, appliquant ce principe à certains affleurements nous avons constaté des variations statistiquement régulières de l'épaisseur des concrétions.

#### 7.5. De la diagenèse au métamorphisme: Evolution et disparition des concrétions

Le taux de croissance d'une concrétion ira en se ralentissant avec la progression de la compaction et de la lithification du sédiment dont la porosité diminue, entraînant une diminution du volume des solutions interstitielles, ainsi que de la mobilité des ions. La concrétion évolue de plus en plus vers l'état d'un système fermé, où ne se déroulent plus que des transformations internes lentes s'apparentant à des réactions à l'état solide. *La concrétion atteint l'état de maturité.* Des phénomènes locaux de remobilisation, de substitution, et de transformation, se poursuivront jusqu'à ce que l'ensemble sédiment-concrétion atteigne le niveau du métamorphisme. La concrétion, plus compacte et plus résistante, ne subira les effets du métamorphisme, que bien après le sédiment.

Les premiers effets sont d'ordre tectonique. La concrétion est fracturée et ses minéraux commencent à être mobilisés.

Si le sédiment est exhumé à ce stade, les fissures seront remplies par des solutions supergènes qui y déposent la silice ou la calcite ou les deux, les transformant ainsi en veines. C'est le cas des concrétions de toutes les régions étudiées sauf celle de Loèche-les-Bains.

Si le métamorphisme se poursuit, les effets combinés de la pression, de la température et éventuellement de la tectonique, concourent pour remobiliser



Fig. 24. Concrétion métamorphisée, en voie de dissolution. Loèche-les-Bains.

les constituants de la concrétion et les diffuser dans le sédiment. La concrétion tend à disparaître. C'est ce qu'on observe à Loèches-les-Bains (Fig. 24).

## 8. CLASSIFICATION GÉNÉRALE DES CONCRÉTIONS

### 1. *D'après la forme:*

- cylindrique;
- sphérique;
- ellipsoïdale;
- lit concrétionnaire;
- amas (irrégulier).

### 2. *D'après l'aspect par rapport à la roche encaissante:*

- hétéromorphe: se distingue nettement de la roche encaissante;
- isomorphe: peu différenciée de la roche encaissante.

### 3. *D'après la texture:*

- grenue;
- microcristalline;
- cryptocristalline;
- amorphe;
- compacte;
- zonée;
- veinée.

### 4. *D'après sa composition minéralogique:*

La concrétion sera définie par le minéral prédominant:

- carbonatée: calcitique, sidéritique, ankéritique, dolomitique, ...
- sulfatée: à gypse, anhydrite, barytine, ...
- siliceuse: quartzreuse, chertique, calcédonique, opalitique, ...
- à oxydes: à, limonite, hématite, goethite, lépidocrocite, magnétite, psilomélane, pyrolusite, boehmite, diaspore, gibbsite, ...
- sulfureuse: pyriteuse, à marcassite, à pyrrhotine, à chalcopyrite, ...
- charbonneuse;
- argileuse et en général, silicatée.

### 5. *D'après l'époque de sa formation par rapport à la roche encaissante:*

- syngénétique, formée au moment du dépôt du sédiment;
- diagénétique, formée pendant la lithification du sédiment;
- épigénétique (postgénétique), formée après la lithification du sédiment;
- xénotique, formée ailleurs et transportée jusqu'au sédiment.

## 9. CONCLUSIONS

L'étude de quelques aspects des concrétions de «l'Aalénien» menée dans ce travail, nous a permis de relever leur caractère particulier. Nous résumons ici les principaux points dégagés et leur intérêt.

1. Alors que la majorité des concrétions contenues dans les schistes et les argiles, citées dans la littérature, sont essentiellement carbonatées (70 à 90% de carbonates), celles que nous avons examinées sont hétérogènes. Les carbonates atteignent rarement une teneur de 50%.
2. La diversité des formes représente un autre caractère particulier: toutes les formes sont représentées, et souvent, dans un même profil.
3. Nous avons démontré que leur âge aussi est variable. Certaines sont syn-génétiques, la majorité diagénétiques et quelques unes épigénétiques.
4. A la diversité des formes et de la composition, correspond une diversité des origines. La plupart se sont formées par précipitation chimique. Certaines formes cylindriques correspondraient à des pétrifications de troncs d'arbres.  
Des ammonites (Chamoson) ont servi comme centre de nucléation pour des concrétions qui ont souvent conservé les ammonites intactes dans leur centre.
5. L'étude géochimique des minéraux nous a amené à penser que les schistes et les concrétions se sont déposés dans un milieu euxénique, réducteur et peu éloigné du continent.
6. La présence de pyrite framboïdale a été interprétée comme un arrêt de l'activité bactérienne par épuisement du substrat (sulfates ou matières organiques) ou bien disparition des conditions physico-chimiques nécessaires.
7. L'étude de la cristallinité de l'illite et des caractéristiques minéralogiques a permis de situer le degré d'évolution des schistes entre la diagenèse et l'anchizone. Les plus évolués sont déjà touchés par le métamorphisme.
8. La fraction argileuse de certaines concrétions a échappé aux effets de la diagenèse et du métamorphisme.
9. Les effets tectoniques ont fracturé la plupart des concrétions et formé des veines qui les sillonnent d'un bout à l'autre.
10. Enfin et surtout, en général, les concrétions présentent plusieurs points de grand intérêt qu'on ne leur a pas toujours prêtés: Elles peuvent être des *indicateurs* précieux du degré d'enfouissement du sédiment, du progrès du métamorphisme, de la paléogéographie, des conditions physico-chimiques du bassin de sédimentation et du paléoclimat.  
Les concrétions sont les témoins de la vie de la roche encaissante.

*Remerciements*

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur R. Woodtli pour son aide précieuse, l'intérêt particulier qu'il a porté à ce travail, sa critique fructueuse et son examen minutieux du manuscrit. Les Professeurs H. Badoux, A. Steck et S. Ayrton m'ont toujours consacré leurs conseils, aide et critiques. Je leur témoigne toute ma reconnaissance. Les Professeurs Th. Hügi, F. Delaloye, Tj. Peters, M. Frey ainsi que Monsieur L. Pustaszeri m'ont offert leur aide et hospitalité. Je les en remercie vivement.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALLEN, E. T., CRENSHAW, J. L., JOHNSTON, J. et LARSEN, E. S. (1912): Mineral sulphides of iron. *Amer. J. Sci.* 33, 169–236.
- AMSTUTZ, G. C. and BUBENICEK, L. (1967): Diagenesis in sedimentary mineral deposits. In: LARSEN, G. and CHILINGAR, G. V. (Editors): *Diagenesis in sediments-developments in sedimentology*, 8 Elsevier, Amsterdam, 417–475.
- BAAS-BECKING, L. G. M. (1961): Biogenic sulphides. *Econ. Geol.* 56, 259–272.
- BADOUX, H. et MERCANTON, CH. H. (1962): Essai sur l'évolution tectonique des Préalpes médianes du Chablais. *Eclogae*, 55/1, 135–188.
- BERGER, W. H. (1970): Planctonic foraminifera: selective solution and the lysocline. *Marine Geol.* 8, 111–138.
- BERNER, R. A. (1964a): Iron sulphides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. *J. Geol.* 72, 293–306.
- (1964b): Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. *Marine Geol.* 1, 117–140.
- (1967): Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Amer. J. Sci.* 265, 773–785.
- (1968): Rate of concretions growth. *Geoch. Cosm. Acta*, 32, 5, 477–483.
- (1971): Principles of chemical sedimentology. McGraw-Hill.
- BROWN, G. (1955): Intensities of 001 reflections of mica and chlorite-type structures. *Miner. Mag.* 30, 657–665.
- BUBENICEK, L. (1961): Recherche sur la constitution et la répartition des minerais de fer dans «l'Aalénien» de la Lorraine. *Sci. Terre*, 8 (1–2), 5–204.
- (1961): Conditions paléogéographiques de formation de la minette lorraine. *C. R. acad. Sci. Fr.* 253, 1468–1469.
- BURT, F. A. (1932): Formative processes in concretions formed about fossils nuclei. *J. Sed. Petr.* 2, 38–45.
- CAILLERE, S. et KRAUT, F. (1954): Les gisements de fer du Bassin Lorrain. *Mém. Musée d'Hist. Nat.*, Paris.
- CAILLEUX, A. (1936): Galets et grains mous. *Bull. Soc. Géol. France*, sér. 5–6, 321–330.
- CAMPBELL, L. L., POSTGATE, J. R. (1965): Classification of the sporeforming sulphate reducing bacteria. *Bact. Rev.* 29, 359–363.
- CARROLL, D. (1958): Role of clay minerals in the transportation of iron. *Geoch. Cosm. Acta* 14, 1–27.
- CAYEUX, L. (1916): Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires. *Mém. Carte Géol. France*, 524 p.
- CAYEUX, L. (1939, 1941, 1950): Les phosphates de chaux sédimentaires de France. *Mém. Serv. Carte Géol. France*, I, II, III.

- CHAVE, K. E. et SCHMALZ, R. F. (1966): Carbonate-seawater reactions. *Geoch. Cosmochim. Acta* 30, 1037–1048.
- CRIMES, T. P. (1966): The relative age of some concretions in cambrian sediments of St. Tudwals Peninsula, North Wales. *Geol. J. G. B.*, 5, 1, 33–42.
- CURTIS, C. D. et SPEARS, D. A. (1968): The formation of sedimentary iron minerals. *Econ. Geol.* 63, 257–270.
- DAPPLES, E. C. (1967): Diagenesis of sandstones. In: G. LARSEN et G. V. CHILINGAR (ed.) *Diagenesis of sediments*. Elsevier, 91–126.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1969): Les minéraux argileux dans la diagenèse, passage au métamorphisme. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.* 29, 320 p.
- ESQUEVIN, J. (1969): Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, 3, 147–154.
- FAIRBRIDGE, R. W. (1967): Phases of diagenesis and authigenesis. In: G. LARSEN and G. V. CHILINGAR (ed.), *Diagenesis of sediments*. Elsevier, Amsterdam, 19–89.
- FELD, W. (1911): Über die Bildung von Eisenbisulfid ( $\text{FeS}_2$ ) in Lösungen und die Entstehung der natürlichen Pyritlager. *Z. angew. Chemie*, 24, 97–103.
- FOSTER, M. D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *Geol. Surv. Prof. Paper*, 414-A, 33 p.
- FREY, M. (1969): Die Metamorphose des Keupers vom Tafeljura bis zum Lukmanier-Gebiet. *Beitr. geol. Karte Schweiz*, N. F. 137, 160 p.
- (1969): A mixed-Layer paragonite/Phengite of low-grade metamorphic origin. *Contr. Mineral. Petrol.* 24, 63–65.
- FYFE, W. S. et BISCHOFF, J. L. (1965): The calcite-aragonite problem. In: L. C. PRAY and R. C. MURRAY (Ed.), *Dolomitization and Limestone Diagenesis: a Symposium*. *Soc. Econ. Paleont. Min., Spec. Publ.* 13, 3–13.
- GARDNER, L. R. (1973): Chemical models for sulfate reduction in closed anaerobic marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 53–68.
- GARRELS, R. M. et CHRIST, C. L. (1965): *Solutions, Minerals and Equilibria*. New-York, Harper & Row.
- GARRELS, R. M. et MACKENZIE, F. T. (1971): *Evolution of Sedimentary Rocks*. Ed. Norton, New-York, 397 p.
- GILMAN, R. A., METZGER, W. J. (1967): Cone-in-cone concretions from western N-Y. *J. Sed. Petrol.* 37, 87–95.
- GLUSKOTER, H. J., PIERARD, L. H., PFEFFERKORN, H. W. (1970): Apatite petrifications in Pennsylvanian shales of Illinois. *J. Sed. Petrol.*, 1363–1366.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954): *Geochemistry*. New York, Oxford.
- GULBRANDSEN, R. A. (1969): Physical and chemical factors in the formation of marine apatite. *Econ. Geol.* 64/4, 365–382.
- HALLAM, A. (1967): Siderite and calcite-bearing concretionary nodules in the Lias of Yorkshire. *Geol. Mag.* 104, 222–227.
- HARDER, H., FLEHMIG, W. (1970): Quarzsynthese bei tiefen Temperaturen. *Geochem. Cosm. Acta* 34, 295–305.
- (1971): Quartz and mineral formation at surface temperature. *Min. Soc. Japan, Spec. Paper* 1, 106–108. IMA-*LAGOD Meetings* 70.
- HOEFS, J. (1970): Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Karbonat-Konkretionen und umgebendem Gestein. *Contr. Mineral. Petrol.* 27, 66–79.
- KNOKE, R. (1966): Untersuchungen zur Diagenese an Kalkkonkretionen und umgebenden Tonschiefern. *Contr. Mineral. Petrol.* 12, 139–167.
- KRAUSKOPF, K. B. (1967): *Introduction to geochemistry*. 721 p. McGraw-Hill.

- KRUMBEIN, W. C. and GARRELS, R. M. (1952): Origin and classification of chemical sediments in term of pH and oxydation-reduction potentials. *J. Geol.* 60, 1-34.
- KUBLER, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, 2, 385-397.
- KULP, J. L., KENT, P. et KERR, P. F. (1951): D. t. a. of Ca-Mg-Fe minerals. *Amer. Min.* 36, 643-670.
- LIPPMANN, F. (1955): Ton, Geoden und Minerale des Barreme von Hoheneggelsen. *Geol. Rdsch.* 43, 475-503.
- LONG, G. et NEGLIA, S. (1968): Composition de l'eau interstitielle des argiles et diagenèse des minéraux argileux. *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, 23, 53-69.
- LOVE, L. G. (1957): Micro-organisms and presence of syngenetic pyrite. *Geol. Soc. London Quart. J. V*, 113, 429-440.
- LUCAS, J. (1962): La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation: étude sur les argiles du Trias. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr. Strasbourg*, N° 23, 202 p.
- MASSAAD, M. (1973): Pétrographie de quelques shales de «l'Aalénien» de l'Helvétique et de l'Ultrahelvétique. *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 71, 373-383.
- MCLEAN, D. (1965): The science of metamorphism in metals. In: W. S. PITCHER and G. W. FLINN (Ed.), *Controls of metamorphism*. Oliver and Boyd, Edinburgh, 103-118.
- MILLOT, G. (1963): *Géologie des argiles*, Masson, Paris.
- (1967): Signification des études récentes sur les roches argileuses dans l'interprétation des faciès sédimentaires (y compris les séries rouges). *Sedimentology*, 8, 259-280.
- MIZUTANI, S. (1970): Silica minerals in early stage of diagenesis. *Sedimentology* 15, 419-436.
- NIELSEN, J. (1955): The kinetics of electrolyte precipitation. *J. Colloid. Sci.* 10, 576-586.
- PANTIN, H. M. (1958): Rate of formation of a diagenetic calcareous concretion. *J. Sed. Petrol.* 28, 366-371.
- PETERSON, M. N. A. (1966): Calcite: rates of dissolution in a vertical profile in the central Pacific. *Science*, 154, 1542-1544.
- RAISWEL, R. (1971): The growth of cambrian and liassic concretions. *Sedimentology* 17, 147-171.
- RICHARDSON, W. A. (1921): The relative age of concretions. *Geol. Mag.* 63, 114-124.
- RICKARD, D. T. (1969): The microbial formation of iron sulphides. *Stockholm Contr. Geol.* 20, 50-66.
- RILEY, J. P. and CHESTER, R. (1971): *Introduction to marine chemistry*. Acad. Press London and N.-Y.
- SELLWOOD, B. W. (1970): The genesis of some sideritic beds in the Yorkshire Lias (England). *J. Sed. Petrol.* 41/3, 854-858.
- SHURUBOR, J. V. (1967): Mobilité des composants et son influence sur la formation des concrétions diagénétiques. *D. A. NAUK* 1972, N° 3, 700-702.
- SIEVER, R. (1962): Silica solubility, 0-200° C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. Geol.* 70, 127-150.
- STANLEY, D. J., SWIFT, D. J. P., RICHARDS, H. G. (1967): Fossiliferous concretions on Georges Bank. *J. Sed. Petrol.* 37/4, 1070-1083.
- STRAKHOV, N. M. (1969): *Principles of Lithogenesis*. Vol. 2, 559-587.
- TEMPLE, K. L. (1964): Syngeneses of sulphide ores: An evaluation of biochemical aspects. *Econ. Geol.* 59, 1473-1491.
- THEODOROVICH, G. I. (1954): Faciès géochimiques sédimentaires selon le profil du potentiel d'oxydo-réduction et leurs types pétrolifères probables. *Bull. Acad. Sci. URSS* 96, 3.

- TOMKIEFF, S. (1927): On the occurrence and mode of origin of certain kaolinite bearing nodules in the Coal measure. *Proc. Geol. Assoc.* 38, 518–547.
- VELDE, B. et KORNPORST, J. (1969): Stabilité des silicates d'alumine hydratés. *Contr. Min. Petr.* 21, 63–74.
- VOIGT, E. (1968): Über Hiatus-Konkretionen (dargestellt an Beispielen aus dem Lias). *Geol. Rdsch.* 58, 281–296.
- WEAVER, C. E. (1960): Possible uses of clay minerals in search for oil. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 44: 1505–1518.
- WALTHER, J. (1894): *Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft.* Fischer, Jena, 1055 p.
- WEEKS, L. G. (1953): Carbonate concretions in shales. *J. Sed. Petrol.* 23, 162–173.
- ZARITSKIY, P. V. (1970): Relationship between coal content, concretion content and number and size of concretions. *Dok. Akad. Nauk*, 191, 169–171.

Manuscrit reçu 16 juin 1973.