

N° d'ordre : 210

50376  
1970  
49-1

50376  
1970  
49  
1

# THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Lille  
pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

par

Pierre DEBRABANT

---

## Typologie géochimique des calcaires Application à l'étude de l'origine des calcaires métamorphiques des Massifs hercyniens français

TEXTE

*Soutenue publiquement le 30 Avril 1970 devant la Commission d'Examen*

---

JURY

Messieurs les Professeurs :

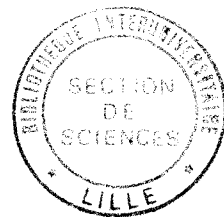
Gérard WATERLOT, *Président.*

Antoine BONTE

Jean-Pierre BEAUFILS

Jacques GROLIER, *Rapporteur.*

Maurice ROQUES, *Invité.*



Volume I

A mon "patron", Monsieur le Professeur  
G. Waterlot, en témoignage de ma  
reconnaissance et de ma très respectueuse  
affection.

Dubouché



B.U. LILLE I



D 030 084630 1

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

- Doyens honoraires : MM. LEFEBVRE, PARREAU, TILLIEU.
- Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.
- Doyen : M. DEFRETIN, Directeur du Laboratoire de Biologie.
- Assesseur : M. HEUBEL, Professeur de Chimie minérale.
- Professeurs : MM. BACCHUS, Astronomie et Calcul numérique;  
BEAUFILS, Chimie générale;  
BELLET, Physique;  
BENABOU, Mathématiques;  
BLOCH, Psychophysiologie;  
BODART, Biologie végétale;  
BONNEMAN, Chimie industrielle;  
BONTE, Géologie appliquée;  
BOUGHON, Mathématiques;  
BOUISSET, Physiologie;  
BOURIQUET, Biologie végétale;  
BUI TRONG LIEU, Mathématiques;  
CELET, Géologie générale;  
CONSTANT, Electronique;  
CORSIN, Paléobotanique;  
DECUYPER, Mathématiques;  
DEDECKER, Mathématiques;  
DELATTRE, Géologie générale;  
DELHAYE, Chimie physique et minérale 1er Cycle;  
DERCOURT, Géologie et Minéralogie;  
DEVRAINE, Chimie minérale;  
DURCHON, Biologie animale;  
FOURET, Physique;  
GABILLARD, Electronique;  
GLACET, Chimie organique;  
GONTIER, Mécanique des Fluides;  
GUILLAUME, Biologie végétale;  
LEBRUN, E.E.A.;  
Mme LENOBLE, Physique;  
MM. LINDER, Biologie végétale;  
LUCQUIN, Chimie Physique;  
Mlle MARQUET, Mathématiques;  
MM. MONTARIOL, Chimie minérale appliquée;  
MONTREUIL, Chimie biologique;  
PARREAU, Mathématiques;  
PHAM MAU QUAN, Mathématiques;  
PROUVOST, Géologie et Minéralogie;  
SAVARD, Chimie générale;  
SCHALLER, Biologie animale;  
SCHILTZ, Physique;  
Mme SCHWARTZ, Mathématiques;  
MM. TRIDOT, Chimie minérale appliquée E.N.S.C.L.  
VAILLANT, Mathématiques;

Professeurs : MM. VIDAL, Automatique;  
 VIVIER, Biologie animale;  
 WATERLOT, Géologie et Minéralogie;  
 WERTHEIMER, Physique;

Maîtres de Conférences : MM. AUBIN, Mathématiques pures;  
 BEGHIN, Mécanique des Fluides;  
 BILLARD, Physique;  
 BKOUICHE, Mathématiques;  
 BOILLET, Physique;  
 BOILLY, Biologie animale;  
 BONNOT, Biologie végétale;  
 CAPURON, Biologie animale;  
 CARREZ, Calcul numérique;  
 COURTOIS, Physique;  
 COULON, Electrotechnique;  
 Mme DRAN, Chimie organique;  
 MM. DRIEUX, Calcul numérique;  
 GOUDMAND, Chimie physique;  
 GRUSON, Mathématiques;  
 GUILBAULT, Physiologie animale;  
 HUARD DE LA MARRE, Calcul numérique;  
 JOLY, Biologie animale;  
 Mle KOSMANN, Mathématiques;  
 MM. LABLACHE COMBIER, Chimie générale;  
 LACOSTE, Biologie Végétale;  
 LANDAIS, Chimie organique;  
 LAURENT, Automatique;  
 LEHMANN, Mathématiques;  
 Mme LEHMANN, Mathématiques;  
 MM. LOUCHEUX, Chimie physique;  
 MAES, Physique;  
 MAIZIERES, Automatique;  
 MESSELYN, Physique;  
 MONSIGNY, Chimie biologique;  
 MONTEL, Physique;  
 PANET, Electrotechnique;  
 PAQUET, Géotechnique;  
 PONSOLLE, Chimie;  
 PARSY, Mécanique des Fluides;  
 RACZY, Radioélectrique;  
 ROUSSEAU, Physiologie animale;  
 ROY, Psychophysiologie;  
 SAADA, Physique;  
 SALMER, Electronique;  
 SMET, Physique;  
 WATERLOT, Géologie générale;  
 Mme ZINN, Mathématiques.

A ma mère.

La teneur d'un élément dans  
une roche est inaccessible.

SHAW.

AVANT - P R O P O S

Il y a, à vrai dire, fort peu de temps que la géochimie des roches sédimentaires reçoit de la part des chercheurs, une attention aussi considérable que celle des roches endogènes. En effet, outre que les sédiments sont quantitativement moins importants, les renseignements d'ordre géochimique qu'il est possible d'en retirer paraissent très souvent décevants et difficilement généralisables. Plus précisément on n'ignore pas la monotonie de la composition chimique des précipitats, la pauvre diversité de leurs constituants et la faiblesse des concentrations en éléments rares.

Ainsi, lorsqu'en 1965, sur la proposition de M. le Professeur G. WATERLOT, M. J. GROLIER, actuellement Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Orléans, me conseilla d'apporter une contribution à l'étude géochimique des calcaires, ce n'est pas sans une certaine appréhension que j'envisageai le sujet. Toutefois, mes précédents Maîtres : M. le Professeur M. ROUBAULT, Membre de l'Institut, et M. le Professeur R. COPPENS m'avaient communiqué pour les disciplines géochimiques, un enthousiasme qui fit taire mes hésitations. Dues en partie à ma condition de "chercheur isolé", celles-ci s'estompèrent rapidement avec l'aide, tant morale que matérielle, que ne m'ont pas épargnée les personnes ayant bien voulu s'intéresser à mon travail.

A travers sa rassurante amitié, M. J. GROLIER s'est révélé à moi un Maître en pétrologie. Son intransigeance sur la rigueur des méthodes, des observations, des raisonnements et de leurs exposés fut inappréciable. Je serais heureux s'il considère le fait que j'ai mené cette entreprise à son terme, comme le premier témoignage de ma gratitude.

Je voudrais rendre un très respectueux hommage à M. le Doyen ROQUES, de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand à qui je dois l'extension de mon sujet aux enclaves carbonatées paléozoïques du Bourbonnais et aux dolomies géorgiennes de la Montagne Noire. Il m'a toujours dispensé ses conseils avec bienveillance et par ailleurs, il mit à ma disposition, sans la moindre restriction, toutes les ressources matérielles de son laboratoire.

Que M. R. DEFRETIN, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, soit certain de toute ma reconnaissance. Par ses interventions, il a assuré la réalisation rapide de mon programme de calcul et la parution de cet ouvrage.

Malgré un sujet sortant quelque peu des préoccupations scientifiques immédiates du Département des Sciences de la Terre de la Faculté des Sciences de Lille, j'ai bénéficié de la compréhension amicale de mes anciens professeurs, qui, dans la mesure des moyens dont ils disposaient n'ont jamais refusé de m'accorder leur appui.

J'ai trouvé chez M. le Professeur G. WATERLOT une affection discrète mais efficace. Mes très nombreuses sollicitations ont toujours trouvé audience auprès de sa personne et je dois en particulier à ses judicieux conseils le gain d'un temps précieux dans l'échantillonnage du Paléozoïque de l'Avesnois et de l'Ardenne.

M. le Professeur A. BONTE a su rendre négligeables les multiples difficultés matérielles et administratives engendrées par la nécessité et la fréquence de mes déplacements.

M. le Professeur Ch. DELATTRE fut le premier à m'enseigner les bases de la pétrographie.

M. le Professeur P. CELET m'a accordé l'utilisation illimitée du matériel de son laboratoire.

M. le Professeur J. PROUVOST a autorisé que son personnel technique consacre un temps précieux à des déterminations minéralogiques pour lesquelles j'avais besoin de toute la précision nécessaire.

M. le Professeur J. DERCOURT et mon ami J. PAQUET, Maître de Conférences, contribuèrent à accélérer considérablement l'achèvement de mon travail, par leurs conseils "d'Aînés" et l'aplanissement systématique de toutes les dernières difficultés matérielles.

Que les Membres du Conseil du Centre National de la Recherche Scientifique veuillent bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance, m'ayant régulièrement accordé sous forme de frais de mission, les moyens me permettant de réaliser la totalité de l'échantillonnage, sur le terrain.

L'assemblage et le traitement des différentes données analytiques de cet ouvrage, basé sur l'étude de la répartition des éléments majeurs, mineurs et de certaines traces, a nécessité la mise en oeuvre de plusieurs techniques : spectrographie d'émission, fluorescence X, analyses chimiques globales, traitement statistique des données numériques. Dans ces différentes disciplines,



j'ai eu la chance de bénéficier de l'aide désintéressée de nombreux spécialistes.

C'est au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrant que j'ai pu m'initier à la spectrographie d'émission, mettre au point une méthode rationnelle de dosage de mes échantillons carbonatés et réaliser les très nombreuses mesures, sous la conduite hautement qualifiée de Mme C. JAMOND dont je veux remercier le dévouement, la gentillesse et surtout la patience.

Toutes les analyses chimiques globales, ainsi que les déterminations quantitatives du baryum et du strontium par fluorescence X, ont été bénévolement prises en charge par M. G. BRANCHE, Chef du Service de Minéralogie du Commissariat à l'Energie atomique. Sans sa bienveillante sollicitude et sa diligence, l'importance de l'investissement correspondant ne m'eut permis d'aboutir en aucun cas.

Une fois rassemblée, la masse des données numériques ne pouvait être rentablement étudiée que par des méthodes statistiques, qu'elles soient classiques ou plus récentes. A ce stade, je voudrais remercier M. G. MILLOT, Doyen de la Faculté des Sciences de Strasbourg et son collaborateur M.G. ATAMAN qui ont critiqué et guidé par leurs conseils précis mes premiers essais en matière de corrélations totales et partielles.

C'est alors que d'une façon totalement désintéressée, M. le Professeur P. BACCHUS a bien voulu mettre à ma disposition un de ses Assistants les plus qualifiés, M. B. LEGUY pour programmer sur ordinateur de longs et fastidieux calculs. A ce mathématicien dévoué, je suis redevable de m'avoir fait découvrir certaines des nouvelles et larges possibilités du calcul numérique.

Enfin, je suis très sincèrement reconnaissant à M. G. PONCHEL pour ses déterminations diffractométriques souvent très délicates, M. A. CONSTANT pour les 650 lames minces exécutées avec une habileté dont il n'y a plus à faire l'éloge. Je dois à MM. M. PROUVOT et J. CARPENTIER les figures et les reproductions photographiques illustrant cet ouvrage qui n'aurait pu aboutir sans l'inépuisable et patiente sollicitude de ma femme.

---



## TABLE GENERALE DES MATIERES

V O L U M E I

	pages
CHAPITRE I. PROBLEMES DE L'ETUDE GEOCHIMIQUE DES CALCAIRES, PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS	1
A. PROBLEMES	3
B. MOYENS	4
C. PRINCIPAUX RESULTATS	"
I. DANS LES SEDIMENTS CALCAIRES	"
II. DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES	6
III. DANS LES MILIEUX CARBONATES MAGNESIENS	7
CHAPITRE II. LES CALCAIRES OOLITIQUES	9
A. GENERALITES	12
B. DETAIL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES OOLITIQUES	24
I. CORRELATIONS TOTALES	"
II. CORRELATIONS PARTIELLES	28
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	31
IV. CORRELATIONS MULTIPLES	45
D. CONCLUSIONS	46
CHAPITRE III. LES CALCAIRES RECIFaux ET PERIRECIFaux	51
A. GENERALITES	54
B. DETAIL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS GISEMENTS	55
C. LES CORRELATIONS DANS LE FACIES RECIFAL	70
I. CORRELATIONS TOTALES	"
II. CORRELATIONS PARTIELLES	73
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	74
D. CONCLUSIONS	84
CHAPITRE IV. LES CALCAIRES CRINOIDIQUES	91
A. GENERALITES	94
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	95

	pages
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES	98
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	101
III. INTERPRÉTATION DES LIAISONS OBSERVÉES	107
D. CONCLUSIONS	113
CHAPITRE V. LES CALCAIRES COQUILLIERS	119
A. GÉNÉRALITÉS	122
B. DÉTAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS GISEMENTS	"
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES LUMACHELLIQUES	125
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	129
III. INTERPRÉTATION DES LIAISONS OBSERVÉES	133
D. CONCLUSIONS	139
CHAPITRE VI. LES CALCAIRES À CARACTÈRE SAPROPELIFÈRE	145
A. GÉNÉRALITÉS	147
B. DÉTAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS GISEMENTS	"
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES SAPROPELIFÈRES	155
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	158
III. INTERPRÉTATION DES LIAISONS OBSERVÉES	160
D. CONCLUSIONS	166
CHAPITRE VII. LES CALCAIRES À FORAMINIFÈRES	173
A. GÉNÉRALITÉS	175
B. CALCAIRES À FORAMINIFÈRES BENTHONIQUES	"
I. DÉTAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS GISEMENTS	"
II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES À FORAMINIFÈRES BENTHONIQUES	182
1) CORRELATIONS TOTALES	"
2) CORRELATIONS PARTIELLES À TROIS VARIABLES	184
III. CONCLUSIONS	188
C. CALCAIRES À FORAMINIFÈRES PLANCTONIQUES : LA CRAIE SENONIENNE DU NORD DE LA FRANCE	190
I. DÉTAIL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. LES CORRELATIONS DANS LA CRAIE SENONIENNE	193

	pages
1) CORRELATIONS TOTALES	193
2) CORRELATIONS PARTIELLES A TROIS VARIABLES	194
III. CONCLUSIONS	195
CHAPITRE VIII. LES CALCAIRES LACUSTRES	197
A. GENERALITES	200
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES LACUSTRES	207
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	210
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	213
D. CONCLUSIONS	220
CHAPITRE IX. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS DANS L'ENSEMBLE DES SEDIMENTS CALCAIRES	223
A. GENERALITES	226
B. COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS COMPLEMENTAIRES	227
C. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES ROCHES SEDIMENTAIRES CALCAIRES	239
D. LES CORRELATIONS DANS LES SEDIMENTS CALCAIRES	243
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	246
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	248
E. CONCLUSIONS, COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIFFERENTS FACIES ETUDIES	253
I. COMPOSITIONS CHIMIQUES	"
II. CORRELATIONS	274
CHAPITRE X. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS	279
A. GENERALITES	282
B. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SERIE DE LA SIOULE	"
I. DETAIL DES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SIOULE	291
1) CORRELATIONS TOTALES	"
2) CORRELATIONS PARTIELLES	293
III. ORIGINE DES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SIOULE	296
1) TENEURS GLOBALES ET INTERVALLES DE VARIATION	"
2) LES RAPPORTS ENTRE PAIRES D'ELEMENTS	298

	pages
3) CORRELATIONS	299
IV. CONCLUSIONS	302
C. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE SAVENNES	305
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. LES CORRELATIONS DANS LE CIPOLIN DE SAVENNES	309
III. REMARQUE SUR L'ORIGINE PROBABLE DU CIPOLIN DE SAVENNES	311
IV. CONCLUSIONS	313
D. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE PEYRALBE	317
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	"
III. CONCLUSIONS	321
CHAPITRE XI. LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE	325
A. COMPOSITION CHIMIQUE	327
B. CORRELATIONS	330
I. CORRELATIONS TOTALES	"
II. CORRELATIONS PARTIELLES A TROIS VARIABLES	333
C. CONCLUSIONS	"
CHAPITRE XII. LES ENCLAVES CARBONATEES PALEOZOIQUES DU BOURBONNAIS	337
A. GENERALITES	340
B. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE ST-LEON (60)	341
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	344
C. CALCAIRES DE DIOU-GILLY (72)	346
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	348
D. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE FERRIERES (94)	355
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	357
III. CONCLUSIONS	359
E. CALCARENITES DE LARDOISIERE (93)	362
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	363
F. CORNEENNE CALCIQUE DU DAUPHANT (98)	368
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"

	pages
II. CORRELATIONS	371
III. CONCLUSIONS	376
CHAPITRE XIII. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	383
A. GENERALITES	386
B. ETUDE SYSTEMATIQUE DES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	387
I. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU NOIRCEUX (83)	389
1) COMPOSITION CHIMIQUE	"
2) CORRELATIONS	"
II. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE ST-PHILIPPE (84)	393
1) COMPOSITION CHIMIQUE	"
2) CORRELATIONS	396
III. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU RAUENTHAL (85)	398
1) COMPOSITION CHIMIQUE	"
2) CORRELATIONS	399
IV. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE LIEPVRETTE (86)	"
V. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU CHIPPAL (87)	400
1) COMPOSITION CHIMIQUE	"
2) CORRELATIONS	402
VI. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE BAN-DE-LAVELINE (89)	403
1) COMPOSITION CHIMIQUE	"
2) CORRELATIONS	404
VII. LES DOLOMIES PROPREMENT DITES	407
1) LA DOLOMIE DE MANDRAY (88)	"
2) LA DOLOMIE DE WISEMBACH (90)	408
3) CORRELATIONS DANS LES DOLOMIES DE MANDRAY ET DE WISEMBACH	410
C. ETUDE COMPARATIVE DES GISEMENTS DE CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	412
I. GENERALITES	"
II. RELATIONS ENTRE LES GISEMENTS	418
D. CONCLUSIONS GENERALES	427
I. PROBLEME DE L'IMPREGNATION	"
II. PROPRIETES COMMUNES AUX ROCHES CARBONATEES DES VOSGES	432
III. ORIGINES	434
CHAPITRE XIV. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS DANS L'ENSEMBLE DES CALCAIRES METAMORPHIQUES	445
A. GENERALITES	447

	pages
B. PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES ECHANTILLONS COMPLEMENTAIRES	448
C. PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES CALCAIRES METAMORPHIQUES	454
I. PROPRIETES CHIMIQUES	"
II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES	460
D. CONCLUSIONS	467
I. PROPRIETES CONSTANTES	468
II. ELEMENTS DE VARIATION	469
CHAPITRE XV. ESSAI D'EXTENSION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION GEOCHIMIQUE : LES DOLOMIES GEORGIENNES DE LA MONTAGNE NOIRE	471
A. GENERALITES	473
B. ECHANTILLONS DE LA REGION DE MARCOU	474
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	475
C. ECHANTILLONS DE LA REGION DE ST-ETIENNE - ESTRECHOUX	478
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	480
D. ECHANTILLONS DE LA REGION DE TAUSSAC	482
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	483
E. CONCLUSIONS	485
CHAPITRE XVI. CONCLUSIONS GENERALES	491
A. LES SEDIMENTS CALCAIRES	494
I. LES CALCAIRES OOLITIQUES	495
II. LES CALCAIRES RECIFEAUX	497
III. LES CALCAIRES CRINOIDIQUES	"
IV. LES CALCAIRES A FORAMINIFERES	500
VII. LES CALCAIRES LACUSTRES	502
VIII. LA FAMILLE DES ROCHES SEDIMENTAIRES CALCAIRES	503
B. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES	506
I. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS	507
II. LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE	509
III. LES ENCLAVES CARBONATEES DU BOURBONNAIS	510
IV. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	512
V. LES ROCHES CARBONATEES METAMORPHIQUES DE VENDEE	515
VI. LA FAMILLE DES ROCHES CARBONATEES METAMORPHIQUES	516



C. A PROPOS DE L'ENVIRONNEMENT DOLOMITIQUE	pages 519
D. CONCLUSIONS	520

V O L U M E II

LES METHODES ET LES DONNEES DE L'OBSERVATION ET DE L'ANALYSE

GENERALITES	1
LES PRELEVEMENTS	2
CLASSIFICATION STRATIGRAPHIQUE DES ECHANTILLONS	13
CLASSIFICATION PAR FACIES	16
PETROLOGIE DESCRIPTIVE	20
ANALYSES	75
LES MOYENS STATISTIQUES	134
TABLES PETROLOGIQUES DES CALCAIRES ET PRINCIPALES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES ELEMENTS ETUDIES	143
LISTE DES FIGURES DANS LE TEXTE	165
BIBLIOGRAPHIE	167
PLANCHES	175

C H A P I T R E I

=====

PROBLEMES DE L'ETUDE GEOCHIMIQUE DES CALCAIRES  
PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS

C H A P I T R E I

=====

PROBLEMES DE L'ETUDE GEOCHIMIQUE DES CALCAIRES  
PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS

	pages
A. PROBLEMES.	3
B. MOYENS.	4
C. PRINCIPAUX RESULTATS.	"
I. DANS LES SEDIMENTS CALCAIRES.	"
II. DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES.	6
1) Origines.	"
2) Corrélations.	"
3) Généralisation.	7
III. DANS LES MILIEUX CARBONATES MAGNESIENS.	"

## A. PROBLEMES.

Dans les récentes publications concernant les roches carbonatées calcaïques, les auteurs insistent sur la nécessité d'aller au-delà de l'étude pétrographique de l'origine des sédiments anciens et de leur classification, pour apporter des critères précis sur la distinction des environnements des milieux de dépôts. Il en découle toute une série de recherches sur les sédiments récents mettant en oeuvre des techniques physico-chimiques.

Ces procédés sont pratiquement les seuls pouvant apporter quelques éclaircissements sur les faciès initiaux des niveaux carbonatés des terrains cristallophylliens, où les critères habituels de l'observation disparaissent très rapidement avec l'augmentation du degré de métamorphisme. Il est certain que la possibilité d'inscrire l'ancien environnement sédimentaire d'un cipolin entre d'étroites limites pourrait avoir d'utiles applications dans les reconstitutions paléogéographiques ou dans les corrélations stratigraphiques.

Ainsi, lorsqu'il n'était encore qu'en projet, cet ouvrage avait pour but une meilleure connaissance des origines sédimentaires des calcaires métamorphiques. Cette préoccupation est restée essentielle tout au long de l'entreprise et demeura le fil conducteur des travaux de recherches. Néanmoins, au fur et à mesure que s'accumulaient les résultats, il est apparu nécessaire d'accorder, en outre, quelque attention à un certain nombre de problèmes particuliers, concernant la géologie locale ou les particularités de certains gisements.

Trois idées essentielles ont guidé le travail :

- tenter d'établir une distinction géochimique des principaux faciès sédimentaires ;
- appliquer les résultats obtenus au problème de l'origine de divers calcaires métamorphiques ;
- examiner les possibilités de corrélations stratigraphiques des milieux carbonatés, à l'aide des données de l'analyse chimique et spectrochimique.

Dans la recherche des caractéristiques des sédiments calcaires, on ne pouvait entrer dans un extrême détail sans sortir du cadre assigné à ce travail. Il a donc fallu se contenter des coupures pétrologiques classiques distinguant les faciès :

- oolitique,
- récifal,
- crinoïdique,
- sapropéelifère,

- coquillier,
- à Foraminifères planctoniques,
- lacustre.

Puis les calcaires métamorphiques furent examinés, en particulier dans les gisements :

- du Massif Central français,
- du Bourbonnais,
- des Vosges,
- de Vendée.

Un aperçu des milieux dolomitiques (Montagne Noire) complète ce travail.

## B. MOYENS.

560 échantillons furent prélevés essentiellement en France et en Belgique. Ce sont des calcaires d'âges variés et l'on a essayé d'obtenir, dans la mesure du possible pour chaque faciès sédimentaire étudié, des représentants paléozoïques, mésozoïques et cénozoïques.

Pour mener à bien leur étude, j'ai utilisé les techniques habituelles de la pétrographie et de la minéralogie (microscopie, analyse chimique globale, spectrographie, fluorescence X, diffractométrie), m'aidant de la méthode statistique pour l'interprétation des 12 000 données analytiques. Les résultats s'appuient ainsi sur :

- les intervalles de variations des concentrations moyennes en éléments ou en oxydes.
- le mode des valeurs moyennes de certains rapports,
- les corrélations totales entre couples d'éléments ou oxydes,
- les corrélations partielles (proprement dites ou à trois variables :  $x_i, x_j, \dots, x_{(n-2)}$ );
- les associations caractéristiques des couples ainsi déterminés,
- les corrélations multiples,
- le type de distribution des éléments (majeurs, mineurs, traces),
- l'identité des populations chimiques (principalement dans les essais de corrélations stratigraphiques).

Le détail des méthodes et des moyens de calcul est précisé en annexe (volume II).

## C. PRINCIPAUX RESULTATS.

### I. Dans les sédiments calcaires.

En combinant toutes les informations provenant des concentrations proprement dites et des calculs statistiques effectués sur ces résultats, il est possible de caractériser géochimiquement chacun des faciès précédemment précisés. Les paramètres essentiels dont les associations permettent les discriminations nécessaires sont :

- les intervalles de variation des concentrations moyennes,
- les ordres de dispersion des éléments majeurs, mineurs et traces,
- la valeur absolue des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}/\text{CaO}$ ,  $\text{Sr}/1000/\text{Ca}$ ,  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$ ,
- le sens des rapports  $\text{Ga}/\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}/\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}/\text{Pb}$ , et  $\text{Ni}/\text{Cu}$ ,
- les associations de corrélations significatives,
- les modes de distribution des traces et les tendances de leurs répartitions entre les phases carbonatées et silicatées,
- l'intensité de la covariance des éléments majeurs-mineurs.

Un même schéma d'investigation, bâti à partir de ces différents points et appliqué systématiquement à chaque faciès sédimentaire, permet de construire un ensemble de tableaux (en annexe, volume II), constituant la base de travail sur laquelle s'appuie la recherche de l'origine des calcaires métamorphiques.

Indépendamment de la détermination de critères de reconnaissance lorsque les données sont suffisantes, on s'applique à ne pas négliger les problèmes apparaissant au niveau du gisement ou du faciès particuliers. Ainsi :

- il se confirme que le granite de Lachaux constitue la zone d'alimentation de l'Oligocène des régions de Venzat et de Chaptuzat et que la remise en circulation du baryum dans le Massif central français est antéoligocène ;
- les données de la géochimie soulignent la réalité de l'hypothèse de Leroux et Pruvost (1935), quant au sens ouest-est de la transgression bathonienne dans le Boulonnais ;
- l'association de certains paramètres suggère un accroissement de la salinité dans l'environnement géochimique du calcaire de St Ouen, ce qui implique le bien fondé de l'hypothèse lagunaire de Blondeau et al. (1967) ;
- le domaine des propriétés géochimiques des calcaires crinoïdiques empiète largement sur celui des calcaires récifaux, ce qui confirme les observations paléogéographiques de Carozzi (1953) ;
- dans les calcaires à Foraminifères, il semble que la faune subisse la géochimie du milieu beaucoup plus qu'elle ne la transforme.

La partie sédimentaire se termine par une étude générale de l'ensemble des échantillons correspondants, pris en tant que famille unique. Ceci permet

principalement de dégager deux règles statistiques liant, dans les sédiments calcaires, la position des éléments-traces à la forme de leur distribution.

## II. Les calcaires métamorphiques.

### 1) Origines :

En utilisant les résultats évoqués ci-dessus, il est possible de remonter à l'origine de certains calcaires métamorphiques régionaux ou de contact. La précision correspondante ne dépend pas du degré de métamorphisme. Elle est fonction inverse de l'intensité des phénomènes allochimiques.

Dans le Massif Central français, les calcaires métamorphiques des séries de la Sioule, du Chavanon et de la Moyenne Dordogne ont pris naissance dans des faciès sédimentaires voisins de type lagunaire, à caractère sapropélifère. Les différences observées entre les environnements chimiques sont induites par le matériel détritique, sodi-potassique dans la Sioule et la Moyenne Dordogne, calcosodique dans la série du Chavanon.

Dans le Bourbonnais, les calcaires métamorphiques de St-Léon et de Ferrières procèdent d'une origine récifale ou périrécifale (biostrome à Ferrières). La cornéenne carbonatée du Dauphant est une ancienne calcarénite métamorphisée par le granite de Lachaux.

Dans les Vosges, les processus allochimiques d'imprégnation symmétamorphique et de dolomitisation postmétamorphique ne permettent pas d'atteindre avec précision les faciès originels des gisements. Toutefois, on peut, avec certitude, éliminer la possibilité d'un environnement planctonique. Seul, le gisement de Ban-de-Laveline, épargné par la métasomatose, révèle son origine de calcaire marneux, peu magnésien.

### 2) Corrélations :

En s'appuyant sur les concentrations, les rapports en éléments ou les nombreuses propriétés statistiques dans lesquelles ils interviennent, on peut relier géochimiquement des lentilles de cipolin ou des sédiments calcaires et leurs équivalents métamorphiques, distants de plusieurs kilomètres et exceptionnellement de plusieurs dizaines de kilomètres.

Dans le Massif Central français, tous les calcaires métamorphiques de la Sioule font partie d'une même séquence stratigraphique.

Principalement par l'intermédiaire du gisement de Moureuille, on peut rapprocher cet ensemble des calcaires métamorphiques de Savennes, dans la série de la Moyenne Dordogne.

Parallèlement, on constate que les calcarénites briovériennes de St-Thurial et de Corps-Nuds (Ille-et-Vilaine), pourraient être une extension très détritique du faciès de la Sioule.

Dans le Bourbonnais, le calcaire de St-Léon est bien l'équivalent du calcaire de Diou-Gilly, métamorphisé au contact du granite du Charollais.

La cornéenne calcique du Dauphant, métamorphisée au contact du granite de Lachaux, correspond aux calcarénites de Lardoisière.

Le calcaire métamorphique de Ferrières-sur-Sichon, d'origine récifale, ne peut être identifié aux calcarénites de Lardoisières.

Dans les Vosges, les gisements du Noirceux, du Chippal, de St-Philippe, du Rauenthal, de Mandray et Wisembach, appartiennent à une même famille, dont les membres ont été touchés, avec plus ou moins d'intensité, par la métasomatose magnésienne.

Les calcaires métamorphiques de Ban-de-Laveline restent parfaitement distincts de l'ensemble précédent.

### 3) Généralisation :

Une étude générale, portant sur la totalité des échantillons métamorphiques pris comme une famille unique, amène d'utiles comparaisons avec l'ensemble sédimentaire. Principalement, elle met en évidence deux règles statistiques liant, d'une part, les variations de la dispersion des concentrations aux phénomènes de migration et d'autre part, les changements de phases aux variations de la distribution.

Parallèlement, on constate que Si, Na, Pb, Sn et dans une certaine mesure Ba sont affectés de migrations centripètes. Inversement,  $\text{CO}_2$  et S, Ca, Cu, B, Sr, et  $\text{Fe}^{2+}$  participent à des migrations centrifuges. Ainsi accessoirement, on peut conclure que dans les cipolins de la Sioule, il n'est pas possible de considérer la zone à sulfures qui borde les lentilles comme un niveau repère d'origine antémétamorphique, mais simplement comme une conséquence du métabolisme.

### III. Dans les milieux carbonatés magnésiens.

Entreprise avec l'intention de vérifier si les méthodes appliquées aux roches carbonatées calciques demeuraient utilisables dans les milieux calcomagnésiens, l'étude des dolomies métamorphiques de la région des Sables d'Olonne (Vendée) et des dolomies géorgiennes de la Montagne Noire (région de Bédarieux), apporte des résultats non négligeables. Principalement la faiblesse de la covariance des éléments en milieu magnésien peut être, pour la dolomie, l'indice de son origine secondaire.



L'utilisation des corrélations totales et partielles apporte beaucoup moins d'informations que dans le milieu purement calcique. Cependant les paramètres chimiques proprement dits restent utiles car ils permettent :

- en Vendée, de considérer les cipolins de Fonsauze comme un niveau différent de ceux de Sauveterre ;
- dans la Montagne Noire d'orienter de Taussac à Marcou un gradient (+) d'influence détritique qui confirme le sens de la transgression cambrienne. De plus, ce résultat fait de l'accident qui sépare les gisements de Taussac de ceux de Marcou et de St-Etienne-Estrechoux, un phénomène dextrogyre permettant d'évaluer la valeur minimum du rejet horizontal correspondant.

---

(+) On entendra par gradient, une variation progressivement décroissante à partir d'un point maximum, d'un phénomène ou de la concentration d'une substance.

C H A P I T R E   I I



LES CALCAIRES OOLITIQUES

C H A P I T R E   I I  
=====

LES CALCAIRES OOLITIQUES

	pages
A. GENERALITES	12
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
- Oxfordien de Mortagne (09)	13
- Argovo-Rauracien de l'Ardenne (19)	"
- Viséen de l'Avesnois (La Gressinière) (33)	"
et Viséen du Boulonnais (46)	"
- Séquanien du Boulonnais (58)	"
1) Composition chimique	"
2) Corrélations totales	"
- Oligocène de Chaptuzat (59)	16
- Valanginien du Lac de St-Point (75)	17
- Bathonien du Boulonnais (95)	18
1) Composition chimique	"
2) Corrélations totales	21
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	22
- Viséen de l'Avesnois (Ferrières-St Hilaire) (97)	24
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES OOLITIQUES	"
I. CORRELATIONS TOTALES	"
1) Corrélations "majeurs-mineurs"	25
2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	26
II. CORRELATIONS PARTIELLES	28
1) Corrélations "majeurs-mineurs"	29
2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	31
1) Liaisons significatives avec $\text{SiO}_2$	"
a) $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	"
b) $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$	33
c) $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$	"
d) $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	34
e) $\text{SiO}_2 - \text{B}$	"
2) Liaisons significatives avec $\text{Al}_2\text{O}_3$	35
a) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	"
b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	"

	pages
3) Liaisons significatives avec $\text{Na}_2\text{O}$	35
4) Liaisons significatives avec $\text{P}_2\text{O}_5$	37
a) $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$	"
b) $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$	"
5) Liaisons significatives avec $\text{Fe}_2\text{O}_3$	"
6) Liaisons significatives avec le Bore	"
a) B - CaO	"
b) B - $\text{K}_2\text{O}$	"
c) B - $\text{H}_2\text{O}^-$	38
7) Liaisons significatives avec le gallium	39
8) Liaisons avec le vanadium	40
9) Liaisons significatives avec le cuivre	"
a) Cu - CaO	"
b) Autres liaisons	"
10) Liaisons significatives avec le nickel	"
11) Liaisons significatives avec le strontium	41
a) Sr - Pb	"
b) Sr - CaO	"
IV. CORRELATIONS MULTIPLES	45
D. CONCLUSIONS	46

A. GENERALITES.

On ne prétend pas dans ce chapitre donner un aperçu exhaustif de la géochimie des calcaires colitiques. Cependant, le mode d'échantillonnage, varié tant du point de vue de la localisation que de celui de l'âge, permet de dégager quelques caractères spécifiques de ce type de sédiment. On ne néglige pas pour autant les données particulières concernant un affleurement isolé lorsqu'elles peuvent présenter un certain intérêt.

Dans ce but, se trouvent rassemblés 41 échantillons en provenance de 12 gisements différents (tableau 1).

TABLEAU 1

Réf.	Etage et localisation approchée	âge* en millions d'années
09	Oxfordien moyen de Mortagne (Orne)	153
19	Argovo-Rauracien de l'Ardenne (Meuse)	153
24	Bathonien de Ranville (Calvados)	166
28	Viséen de Blecquenecques (Pas-de-Calais)	329
33	Viséen de la région d'Avesnes (Nord)	330
46	Viséen du Boulonnais (Pas-de-Calais)	330
58	Séquanien du Boulonnais (Pas-de-Calais)	152
59	Oligocène de Chaptuzat (Puy-de-dôme)	38
75	Valanginien du lac de St Point (Doubs)	129
1095	Bathonien supérieur du Boulonnais (Pas-de-Calais)	163
95	Bathonien moyen du Boulonnais (Pas-de-Calais)	164
97	Viséen de la région de Ferrières-la-Petite (Nord)	329

B. DETAILS DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS

Les analyses chimiques et spectro-chimiques des roches étudiées dans ce chapitre sont rassemblées dans les tableaux II et III, volume II. Il ne semble

---

+) Il s'agit bien entendu de valeurs approchées, déduites de l'équivalence "Temps géologiques-échelle stratigraphique" (Y. Vialette, 1965).

pas très utile de détailler chaque point de prélèvement sur les gisements ou groupes de gisements d'un même étage, auxquels correspondent plus de 5 échantillons.

- Oxfordien moyen de Mortagne (09)<sup>+</sup>.

Il possède une faible teneur en silice et une distribution incohérente en  $TiO_2$  et  $MnO$  dont la concentration est appréciable en 0709.

- Argovo-Rauracien de l'Ardenne (19).

Il est caractérisé par une quantité de strontium à peu près double de la valeur moyenne observée pour l'ensemble des sédiments marins analysés.

- Viséen de l'Avesnois (La Cres<sup>S</sup>innière) (33) et Viséen du Boulonnais (46).

Ils possèdent les teneurs en nickel les plus importants (9 et 11 p.p.m.)<sup>++</sup> de l'ensemble étudié, avec un peu de cobalt en 0433 (cet élément suit le cycle du nickel, tout au moins au début de l'altération chimique des roches). Par ailleurs, 0433 présente un titre remarquablement faible en  $H_2O^-$  (0,08 %), qui associé à très peu de  $SiO_2$  (0.20 %) et  $Al_2O_3$  (0.52 %), indique une très grande pauvreté en minéraux argileux. Le fer ferrique ne peut être décelé par voie humide.

- Séquanien du Boulonnais (58).

1) Composition chimique.

Assez détritique, ce calcaire oolitique présente des teneurs en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  non négligeables. Bien que prélevés en 5 gisements différents, les compositions chimiques des échantillons sont très cohérentes malgré la distance de 23 km qui sépare les prélèvements extrêmes. Seul le plomb souligne par ses légères variations la réalité des différents gisements, mais sans grande signification. Les moyennes analytiques sont détaillées dans le tableau 2.

2) Corrélations totales.

Les corrélations totales, effectuées entre les teneurs des différents éléments et leurs logarithmes, donnent naissance à de fort nombreux résultats qui se recoupent plus ou moins. Aussi n'est-il pas nécessaire de les retenir tous. En effet, pour un couple d'éléments (x - y), fortement liés, on peut obtenir quatre coefficients :  $R_{xy}$ ,  $R_{LxLy}$ ,  $R_{xLy}$  et  $R_{yLx}$ . Il est évident que le signe de ces quatre coefficients est le même et seule leur valeur absolue peut permettre un début de discrimination entre :

+ (09) numérotation du gisement 0709 : 7<sup>ème</sup> échantillon du 9<sup>ème</sup> gisement.

++ p.p.m. : partie par million.

TABLEAU 2

Composition chimique moyenne du Séquanien  
oolitique du Boulonnais

	: Moyenne sur 7	: Variances	: Ecart type $\sigma$	: $\sigma_{mt} +$	:
	: échantillons	:	:	:	:
SiO <sub>2</sub> (%)	: 2,63	: 0,77	: 0,87	: 0,80 (%)	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,60	: 0,33	: 0,58	: 0,54	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,24	: 0,06	:	:	:
FeO	: 0,30	: 0,01	: 0,10	: 0,09	:
CaO	: 51,38	: 0,83	: 0,91	: 0,84	:
MgO	: 0,36	: 0,05	: 0,21	: 0,19	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,07	: 0,001	: 0,03	: 0,03	:
K <sub>2</sub> O	: 0,11	: 0,001	: 0,03	: 0,03	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,01	: 0,00	: 0,009	: 0,01	:
MnO	: 0,02	: 0,004	: 0,005	: 0,01	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,03	: 0,004	: 0,01	: 0,01	:
H <sub>2</sub> O	: 0,50	: 0,01	: 0,12	: 0,11	:
CO <sub>2</sub>	: 40,46	: 3,63	: 1,90	: 1,76	:
CaCO <sub>3</sub>	: 91,70	:	:	:	:
B (p.p.m.)	: 8,14	: 5,84	: 2,42	: 2,94 (p.p.m.)	:
Pb	: 4,29	: 1,06	: 1,03	: 0,95	:
Sn	: 5,14	: 3,27	: 1,81	: 1,67	:
Ga	: 3,14	: 0,12	: 0,35	: 0,32	:
Cu	: 2,86	: 0,12	: 0,35	: 0,32	:
Ni	: 3,00	: 1,14	: 1,07	: 0,99	:
Sr	: 278,57	: 1440,82	: 37,96	: 35,14	:

$\sigma_m$  = Ecart moyen.

Limite de confiance à 95 % ; t = 2,447

Note : On lira : teneur moyenne en SiO<sub>2</sub> = 2,63 ± 0,80 %

teneur moyenne en Sr = 2,79 ± 35 p.p.m.



TABLEAU 3

Corrélations totales dans le Séquanien du Boulonnais (58)

	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B	Pb	Sn	Ga	V	Ni	Sr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:	0,90	:	:	:	:	:	:	:	0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,84	0,86 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	-0,85 <sup>+</sup>	:	:	:
FeO	:	:	:	-0,78	:	:	:	:	:	-0,94	:	:
CaO	:	-0,76 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	0,87 <sup>+</sup>	:	:	:	0,77	-0,85	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	0,82	:	:	:	:	:	:	0,85
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	-0,83	:	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	0,79	:	:	:	0,83	:
H <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	0,82
B	:	:	:	:	:	:	0,84	:	-0,84 <sup>+</sup>	:	:	0,81
Pb	:	:	:	:	:	:	:	-0,87	:	:	:	:
Sn	:	:	:	:	:	:	:	:	0,84 <sup>+</sup>	:	:	:
Ga	:	:	:	:	:	:	:	:	:	0,76	:	:
V	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	-0,77

+ : Corrélacion "Log-Log", la plus significative.





- les paires d'éléments dont les valeurs arithmétiques des teneurs sont liées ;
- les paires d'éléments dont les valeurs logarithmiques des teneurs permettent de supposer entre eux, des liaisons plus étroites ;
- les paires d'éléments qui s'acc<sup>m</sup>ommodent mieux d'une liaison semi-logarithmique.

Les coefficients de corrélation totale significatifs sont rassemblés dans le tableau 3. On rappellera qu'ils sont retenus si leurs crédibilités atteignent 95 % et dans ce cas, on choisit entre les coefficients  $(x-y)$ ,  $(\ln x - \ln xy)$  ou  $(x - \ln y)$ , celui qui offre la plus importante valeur absolue.

Toutes les relations significatives présentent un coefficient élevé. La silice, la magnésie et  $\text{CO}_2$  ne paraissent pas concernés par la covariance générale des éléments de l'environnement géochimique considéré. La chaux n'intervient dans aucune relation avec les traces. Par suite, leurs distributions semblent indépendantes des principaux majeurs puisque  $\text{SiO}_2$  n'intervient pas. On remarque surtout l'intensité des liaisons du strontium avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  imputant la distribution de Sr à la phase argileuse interstitielle. Ce fait se trouve d'ailleurs corroboré par une dépendance très significative entre B et Sr. Or, le bore, du fait de la faiblesse de son rayon ionique, est un élément typiquement absorbé par les minéraux illitiques (G. Millot, 1964). D'ailleurs, on soulignera l'intensité de la relation  $(B - \text{K}_2\text{O}) : (0,84)$ .

Quant aux liaisons entre traces, le comportement du vanadium, antagoniste des membres du couple  $(B - \text{Sr})$ , invoqué ci-dessus, permet de penser que cet élément se situe en dehors de toute phase cristalline. En effet, ne fréquentant certainement pas les mêmes minéraux que B et Sr, il ne présente aucune dépendance significative avec  $\text{CaO}$ . On peut également supposer qu'avec des coefficients de corrélation systématiquement améliorés par l'utilisation du logarithme de ses teneurs, la distribution du vanadium serait lognormale dans le Séquanien du Boulonnais.

#### - Oligocène du Chaptuzat (59).

Cette roche, de par sa nature très détritique (calcarénite lacustre), est totalement différente des autres et d'importantes teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  diminuent d'autant la participation de la chaux. Il est bon de noter l'augmentation simultanée des teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  (dues vraisemblablement à la tourmaline détritique), en  $\text{K}_2\text{O}$  (dues à l'orthose détritique) et en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (dues à l'apatite détritique). Du point de vue des traces, on relève l'importance du bore, du strontium, du baryum, ainsi que la présence de cobalt et de molybdène<sup>b</sup>.

Il faut signaler que les teneurs en Ba sont au moins six fois plus importantes ici qu'ailleurs où elles restent généralement inférieures à 200 p.p.m. (indétectables par la méthode analytique utilisée). Ce fait est logique,

puisque Ba précipite rapidement sous forme de sulfate insoluble et que les hauts rapports Ba/Ca sont caractéristiques des eaux douces (K.H. Wolf et al., 1967). Néanmoins, il est nécessaire de préciser que l'association des hautes teneurs en baryum et strontium provient du démantèlement du matériel éruptif bordant l'environnement lacustre à sa limite ouest. On se souviendra que Sr est un élément des plagioclases et que Ba, presque exclusivement orthoclasi- que (P. Lapadu - Hargues, 1968), est essentiellement présent sous forme de barytine (*c.f. descriptions pétrographiques, vol. II*). Par ailleurs, Grolier (1960) signale de nombreuses minéralisations plombo-barytiques sur la bordure du granite de Champs et la présence de barytine détritique doit être envisagée.

Quant au bore, son accumulation provient sans doute de la tourmaline dé- tritique (C.T. Walker, 1963 ; F. Gordon Smith, 1962), mais également de l'ab- sorption par les minéraux argileux dont la nature franchement illitique fut déterminée dans les lacs stampiens de la Limagne par G. Millot, (1949).

On retiendra :

Teneur moyenne en B : 48 p.p.m.

Sr : 1070 p.p.m.

Ba : de 813 à 880 p.p.m.

Le rapport Ba/1000 Ca se trouve compris entre 0,44 et 0,40.

- Valanginien du lac de St Point (75).

On relèvera dans cet échantillon, l'importance de  $H_2O^-$  et une teneur en bore non négligeable (23 p.p.m.) en concordance avec la présence de minéraux argileux, corroborée par des teneurs en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  supérieures à 1 %.

- Bathonien du Boulonnais (95).

1) Composition chimique.

La composition chimique moyenne de ce calcaire oolitique est donnée dans le tableau 4. Les concentrations en  $CaCO_3$  atteignent 93 %.

Bien que tout à fait ordinaires (de l'ordre de quelques pourcents) les teneurs en  $SiO_2$  sont toujours largement supérieures à celles de  $Al_2O_3$  et le rapport moyen  $SiO_2/Al_2O_3$  atteint 2,28, (si l'on excepte 06 et 1895). Ainsi la plus grande partie de la silice se trouve-t-elle à l'état de minéraux ar- gileux. Néanmoins le quartz est présent sous forme de très petits cristaux dont les dimensions sont au maximum de 700  $\mu$  (1595).

1095, assimilable au "Cornbrash<sup>+</sup>" par son faciès contient plus de 5 % de

---

(+) Faciès du Bathonien supérieur défini par les auteurs anglo-saxons.

SiO<sub>2</sub> et dans l'ensemble de l'échantillonnage, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est mieux représenté que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O, inférieur à l'unité, par son association au précédent paramètre corrobore l'existence d'une influence détritique non négligeable (c.f. chapitre IX). Cependant aucune teneur en baryum supérieure à 200 p.p.m. n'a pu être décelée. Le strontium, dans l'ensemble assez stable, offre une concentration moyenne de 320 p.p.m., entraînant un rapport moyen Sr/1000 Ca de 0,40. Les concentrations en bore sont de l'ordre de 10 p.p.m.

REMARQUE IMPORTANTE

Ce qui caractérise principalement l'échantillonnage 95 est l'apparition d'un gradient détritique très net, orienté vers l'W. En effet, on se souviendra (c.f. les descriptions pétrographiques, volume II) que les prélèvements furent effectués principalement sur la longitude de Marquise, au niveau d'Etienville au N, d'Hardenthun au S et près de Réty, 7 km à l'E du méridien ainsi défini.

La simple lecture des analyses chimiques montre que les échantillons d'Etienville et d'Hardenthun (01 à 09) constituent un ensemble légèrement différent des prélèvements effectués à Réty (11 à 1895). Si l'on compare les ensembles ouest et est, par l'intermédiaire d'un certain nombre de paramètres, on peut écrire :

Réf.	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe
01 à 0995 W	0,86	1,91	0,07	0,78	53,14	0,01	0,02	0,50
11 à 1895 E	2,67	2,60	0,12	0,79	51,76	0,05	0,09	0,80

TABLEAU 4

Composition chimique moyenne du Bathonien  
oolitique du Boulonnais

Eléments : Moyenne sur 18 : ou oxydes %: échantillons :	Variances :	Ecart-types : $\sigma$ :	$\sigma_{mt}$ :
SiO <sub>2</sub> : 1,91	: 1,58	: 1,26	: 0,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,75	: 0,16	: 0,40	: 0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,81	: 0,06	: 0,25	: 0,12
FeO : 0,12	: 0,009	: 0,09	: 0,04
CaO : 52,37	: 1,06	: 1,030	: 0,51
MgO : 0,47	: 0,04	: 0,19	: 0,09
Na <sub>2</sub> O : 0,07	: 0,0009	: 0,03	: 0,01
K <sub>2</sub> O : 0,09	: 0,0018	: 0,04	: 0,02
TiO <sub>2</sub> : 0,03	: 0,0013	: 0,04	: 0,02
MnO : 0,05	: 0,002	: 0,04	: 0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0,02	: 0,00003	: 0,006	: 0,01
H <sub>2</sub> O : 0,38	: 0,007	: 0,08	: 0,04
CO <sub>2</sub> : 40,97	: 1,23	: 1,11	: 0,55

p.p.m.

B : 10,06	: 6,83	: 2,61	: 1,30
Pb : 4,61	: 0,79	: 0,89	: 0,44
Sn : 4,17	: 0,47	: 0,69	: 0,34
Ga : 2,94	: 0,61	: 0,78	: 0,39
Cu : 33,22	: 0,40	: 0,63	: 0,31
Ni : 4,00	: 1,56	: 1,25	: 0,62
Sr : 320,56	: 1283,02	: 35,82	: 17,81

Intervalle de confiance à 95 %,  $t = 2,110$ 

Note : Lire la teneur moyenne :

SiO<sub>2</sub> = 1,91 ± 0,63 %

B = 10 ± 1 p.p.m.

Sr = 321 ± 18 p.p.m.

On constate immédiatement qu'en se déplaçant d'E en W sur une distance de 7 km, plusieurs éléments, liés aux apports terrigènes, s'accroissent dans des rapports significatifs. Ainsi, les concentrations en  $\text{SiO}_2$  ont triplé, en  $\text{K}_2\text{O}$  doublé, en  $\text{TiO}_2$  quintuplé, et en  $\text{MnO}$  quadruplé. Inversement,  $\text{CaO}$  décroît suffisamment pour que les concentrations moyennes en  $\text{CaCO}_3$  passent de 95 % à l'W à 92 % à l'E.

En ce qui concerne la silice, une attaque de quelques échantillons (01,07 et 1595), ainsi qu'une séparation des quartz, ont permis de constater que ces minéraux étaient beaucoup plus nombreux en 15 qu'en 01 et 07, tandis que leur taille, pouvant atteindre 700  $\mu$  en 15, ne dépasse pas 350  $\mu$  en 01 et 07. En outre, pour un même rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  s'élève sensiblement, indiquant aussi un caractère détritique plus grand (*c.f. chapitre IX*). On constate également un léger accroissement de la concentration moyenne en bore (même signification).

Enfin le manganèse apporte un argument très important en faveur d'une proximité plus grande du rivage pour les échantillons de la carrière de Réty. En effet, ses concentrations sont quatre fois plus importantes (0.09 %), que dans les échantillons W. Or  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  commence déjà à précipiter dans les eaux douces et ce phénomène devient presque total en arrivant en mer. De ce fait, les teneurs en Mn sont faibles dans les précipitats ou les hydrolysats, mais se concentrent dans les oxydats (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950). Il est donc évident qu'au niveau de la carrière de Réty l'environnement géochimique originel était plus oxydant que sur le méridien de Marquise. Etant donné les oxydations qui se produisent à l'affleurement, il ne serait pas raisonnable d'appuyer cette démonstration par l'augmentation pourtant remarquable de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Néanmoins, le fer se concentre également dans les oxydats, et l'on constatera que sa teneur globale ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) augmente de 60 % dès que l'on passe des prélèvements W à ceux de l'E...

Il paraît donc incontestable que dans le Boulonnais la transgression bathonienne est venue de l'W. Le rivage se situant à l'E du méridien de Marquise.

Cette interprétation géochimique confirme exactement les hypothèses paléogéographiques de Leroux et Pruvost (1935), exprimant l'existence au N d'un promontoire axé sur le parallèle d'Etapes d'un "golfe boulonnais". Il se dessinait déjà au Jurassique inférieur et s'est trouvé "largement envahi" à l'époque bathonienne, vers l'E, jusqu'à Licques". Par ailleurs, Bonte (1941) précise qu'à partir du Bathonien, les communications avec l'W sont établies et la sédimentation est dès lors commandée par les régions atlantiques".

Il faut, bien entendu, exclure 1095 de ces considérations, puisque d'âge probablement plus récent, son faciès l'assimilant au Cornbrash. D'ailleurs, ses teneurs en  $\text{SiO}_2$  (5.20 %) et en  $\text{CaO}$  (50.40 %) qui est la plus basse de l'échantillonnage 95, contribuent à le distinguer sensiblement de cet ensemble.

Notons enfin un léger enrichissement en bore lié à l'influence détritique plus nette. Il est cependant impossible de faire des distinctions entre les teneurs en Sr, qui restent homogènes dans les différentes zones échantillonnées, jusque dans le Cornbrash (323 p.p.m. à l'E, 325 à l'W et 330 dans 1095).

## 2) Corrélations totales

Les liaisons apparentes révélées par les corrélations totales sont ici très nombreuses et surtout caractérisées par l'empreinte nette de l'interdépendance des majeurs sur la distribution des mineurs et des traces. Ainsi, dès qu'un élément est lié à  $\text{CO}_2$  avec un certain signe, il dépend de  $\text{CaO}$  avec le même signe et toutes ses autres liaisons sont de signe contraire.

### a) Corrélations "majeurs-mineurs"

Elles sont rassemblées dans le tableau 5 avec les conventions habituelles. Des remarques s'imposent :

- $\text{MgO}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  ne semblent présenter aucune corrélation totale significative ;
- le nombre des relations est cette fois plus important pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que pour  $\text{FeO}$  ;
- les corrélations avec  $\text{CaO}$  ou  $\text{CO}_2$  sont négatives, à l'exception de la dépendance ( $\text{CaO} - \text{CO}_2$ ) et toutes les autres liaisons sont positives; il y a donc antagonisme certain, de par "l'effet de somme", entre les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  et l'ensemble des autres éléments.

De nombreuses corrélations sont améliorées par l'emploi des logarithmes des teneurs et l'utilisation des comparaisons avec les combinaisons "Log-Log" ou "semi-Log" est pleinement justifiée. En particulier, la covariance du couple ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) n'est révélée que par ce moyen :  $(\ln \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} = 0,48)$ .

De ce qui précède, on peut penser qu'un certain nombre d'éléments mineurs ont des distributions lognormales. Il s'agit de  $\text{Fe}^{3+}$ , Na, K, Ti, Mn et peut-être Si dont toutes les liaisons à caractère logarithmique sont supérieures ou égales aux liaisons arithmétiques, en particulier  $(\ln \text{SiO}_2 - \text{CaO}) = -0,85 = (\text{SiO}_2 - \text{CaO})..$

Il est utile de relever les corrélations les plus étroites ( $> 0,80$ ) que l'on rencontre, avec une crédibilité supérieure à 95 %.

TABLEAU 5

Les corrélations totales "majeurs-mineurs"  
dans le Bathonien oolitique du Boulonnais (95)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	0,48							
FeO			0,48a						
CaO	-0,85	-0,82	-0,51 <sup>+</sup>						
Na <sub>2</sub> O	0,54 <sup>+</sup>	0,77	0,60		-0,54 <sup>+</sup>				
K <sub>2</sub> O	0,76 <sup>+</sup>	0,81	0,53 <sup>+</sup>		-0,79 <sup>+</sup>				
TiO <sub>2</sub>	0,72 <sup>+</sup>	0,69	0,50 <sup>+</sup>		-0,67 <sup>+</sup>	0,55 <sup>+</sup>			
MnO	0,78 <sup>+</sup>	0,53	0,81 <sup>+</sup>	0,68	-0,63 <sup>+</sup>	0,63 <sup>+</sup>	0,51 <sup>+</sup>		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,48	0,58		0,58 <sup>+</sup>			0,47	
CO <sub>2</sub>	-0,57 <sup>+</sup>			-0,48				-0,55	

+ : Liaisons "Log-Log"

a : Liaisons "semi-Log", affecter du logarithme l'oxyde de la ligne supérieure.

Ce sont :

SiO <sub>2</sub>	- CaO	=	-0,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- CaO	=	-0,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- LK <sub>2</sub> O	=	+0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- LNa <sub>2</sub> O	=	+0,82
LFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- LMnO	=	+0,81

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 6)

On relèvera :

- qu'il n'existe aucune relation significative avec le strontium ;
- que les distributions lognormales des éléments mineurs s'affirment dans les corrélations avec les traces ;
- que les liaisons avec le vanadium et le bore ont toutes une plus grande valeur absolue en usant des logarithmes, ce qui permet de leur conférer une distribution logarithmique, par ailleurs moins nette pour Cu, Pb et Ni et à tendance vraisemblablement arithmétique pour Sn.

TABLEAU 6

Corrélations "majeurs-mineurs-traces"  
dans le Bathonien oolitique du Boulonnais (95)

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni
SiO <sub>2</sub>	0,60 <sup>+</sup>		0,62 <sup>+</sup>		0,53	-0,63 <sup>+</sup>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55 <sup>+</sup>	-0,55 <sup>+</sup>	-0,47			-0,66	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,54	-0,47			-0,78	
FeO							
CaO	-0,66 <sup>+</sup>		0,54		0,50 <sup>+</sup>	0,55	
Na <sub>2</sub> O		-0,57 <sup>+</sup>				0,54 <sup>+</sup>	
K <sub>2</sub> O		-0,50	-0,47		0,68a	-0,58	
TiO <sub>2</sub>						0,74	
MnO	0,53 <sup>+</sup>	-0,58	-0,57 <sup>+</sup>			0,70 <sup>+</sup>	-0,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			-0,48			-0,54	-0,51 <sup>+</sup>
CO <sub>2</sub>							0,50 <sup>+</sup>
B			0,50	0,48 <sup>+</sup>	-0,73 <sup>+</sup>		
Pb					0,48 <sup>+</sup>	-0,47a	
Sn					0,65 <sup>+</sup>		
Ga							0,80

+, a : Conventions habituelles (c.f. tableau 5).

L'interdépendance avec les majeurs se fait nettement sentir dans les corrélations "mineurs-traces" ou "traces-traces". En effet, les traces se scindent ici en deux groupes, l'un Sn, Cu, Ni lié positivement à CaCO<sub>3</sub>, l'autre B et V négativement. Ainsi le signe des liaisons est apparemment orienté par cette influence, car toutes les corrélations d'un groupe avec CO<sub>2</sub> ou CaO, ont un signe contraire de celles de ce même groupe avec autre chose que CO<sub>2</sub> ou CaO. On pourrait ainsi ranger Pb avec le premier groupe, bien que n'ayant, semble-t-il, aucune corrélation significative avec CaCO<sub>3</sub>.

Parmi l'ensemble des liaisons retenues, les plus importantes en valeur absolue, sont :

$$\ln \text{Cu} - \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,81$$

Ga - Ni = 0,80 qui paraît d'ailleurs parfaitement indépendante des majeurs.



- Viséen de l'Avesnois, (Ferrières-St-Hilaire), (97).

On insistera sur la grande pureté de ce calcaire qui peut titrer plus de 97 % en  $\text{CaCO}_3$  et qui ne semble pas avoir subi d'enrichissement en  $\text{MgO}$  dont la teneur remarquablement constante est de 0,40 %.

Teneur moyenne en $\text{CaO}$	54,70 %	-	0,46 %
" " " $\text{CO}_2$	42,97 %	-	0,43 %
" " " $\text{CaCO}_3$	97 à 98 %		
" " " $\text{SiO}_2$	0,22 %	-	0,12 %
" " " B	4 p.p.m.	-	1 p.p.m.
" " " Sr	263 p.p.m.	-	15 p.p.m.

Un essai de corrélation montre que le Viséen de l'Avesnois offre fort peu de liaisons significatives ; ce sont :

$\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$	= - 0,99	$\ln\text{Na}_2\text{O}$ - $\ln\text{K}_2\text{O}$	= 0,83
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$	= - 0,83	$\ln\text{Na}_2\text{O}$ - Pb	= 0,84
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CO}_2$	= - 0,84	$\ln\text{Na}_2\text{O}$ - Ga	= -0,83
$\text{FeO}$ - $\text{CO}_2$	= - 0,91	$\ln\text{V}$ - Sn	= -0,86

On notera simplement la corrélation positive inhabituelle ( $\text{CO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et la répartition logarithmique de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES OOLITIQUES

I. CORRELATIONS TOTALES;

Sur l'ensemble des résultats obtenus, on n'a retenu que les coefficients ayant les valeurs absolues les plus importantes, sélectionnant ainsi le type de liaison "Log-Log", "semi-Log" ou arithmétique qui apparaît comme le plus intense pour un couple donné (avec, bien entendu, la restriction habituelle d'une crédibilité supérieure à 95 %). D'ailleurs, la majeure partie des coefficients conservés possède une crédibilité bien plus grande (supérieure à 99 % suivant le test de Fischer). Avant de considérer le détail de ces corrélations, on remarquera plusieurs faits relatifs à  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{MgO}$ .

$\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  : Constituant ensemble ( $\text{CaCO}_3$ ) la majeure partie de la roche, ils sont évidemment en très forte corrélation positive apparente. Presque tous les éléments liés à ces deux oxydes, le sont négativement. La plupart des relations entre les éléments antagonistes de  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ , sont positives. Le nombre des éléments apparemment indépendants soit de  $\text{CaO}$ , soit de  $\text{CO}_2$  est très restreint. On citera  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  et Sn. En outre, un élément en relation avec  $\text{CaO}$  l'est pratiquement toujours avec  $\text{CO}_2$ , donc avec  $\text{CaCO}_3$ , ce qui montre bien que "l'accumulation de  $\text{CaCO}_3$  écrase les corrélations des autres éléments" (N.M. Strakhov, 1957). Il semble difficile de prétendre discerner,

à ce stade, quelles sont les corrélations "mineurs-traces" susceptibles de ne pas s'assujettir à l'interdépendance des majeurs.

MgO : ne présente qu'une seule liaison, avec le cuivre. Encore faut-il préciser que la valeur absolue de la corrélation invoquée est assez faible :  $R(\text{MgO}-\text{Cu}) = 0,33$ , crédibilité 95,65 %. MgO semble donc indépendant de CaO.

### 1) Corrélations "majeurs-mineurs"

Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau 7 où l'on retrouvera l'indépendance apparente de FeO,  $\text{TiO}_2$ , MnO vis à vis de  $\text{CaCO}_3$ . De plus, toutes les liaisons avec MnO,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont améliorées en utilisant les valeurs logarithmiques de leurs teneurs. On peut ainsi supposer que Mn, Ti et  $\text{Fe}^{3+}$  présentent une distribution lognormale.

Les coefficients des corrélations réalisées avec les éléments dont la teneur moyenne, dans l'ensemble des échantillons traités, est supérieure à 1 % apparaissent pour la plupart très élevés en valeur absolue. Ce sont les liaisons non seulement avec CaO et  $\text{CO}_2$ , mais encore avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'ensemble est dominé par l'intense covariation du groupement ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

TABLEAU 7

Corrélations totales "majeurs-mineurs"  
dans les calcaires oolitiques

	: $\text{SiO}_2$	: $\text{Al}_2\text{O}_3$	: $\text{Fe}_2\text{O}_3$	: CaO	: $\text{Na}_2\text{O}$	: $\text{K}_2\text{O}$	: $\text{TiO}_2$	: MnO	: $\text{P}_2\text{O}_5$	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 0,90	:	:	:	:	:	:	:	:	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 0,60 <sup>+</sup>	: 0,63 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	:	: -0,83	: 0,60	:	:	:	:	:	:	:
CaO	: -0,99	: -0,93	:	:	:	:	:	:	:	:
$\text{Na}_2\text{O}$	: 0,97	: 0,89	:	: -0,96	:	:	:	:	:	:
$\text{K}_2\text{O}$	: 0,98	: 0,88	: 0,53 <sup>+</sup>	: -0,97	: 0,99	:	:	:	:	:
$\text{TiO}_2$	: 0,46 <sup>+</sup>	: 0,34 <sup>+</sup>	:	:	: 0,45 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:
MnO	: 0,51 <sup>+</sup>	: 0,31 <sup>+</sup>	: 0,33	:	: 0,31 <sup>+</sup>	:	: 0,76 <sup>+</sup>	:	:	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,85	: 0,80	: 0,48 <sup>+</sup>	: -0,86	: 0,88	: 0,83	: 0,38 <sup>+</sup>	: 0,34 <sup>+</sup>	:	:
$\text{H}_2\text{O}$	:	: 0,42 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:
$\text{CO}_2$	: -0,93	: -0,85	: -0,91	: -0,92	: -0,87	: -0,91	:	:	: -0,82	:

+ : Liaisons "Log-Log".

Parmi les mineurs, quelques fortes liaisons apparaissent entre certains couples :

$(\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})$	= 0,99	pour une	crédibilité	supérieure	à 99 %
$(\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5)$	= 0,83	"	"	"	"
$(\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5)$	= 0,83	"	"	"	"
$(\text{TiO}_2 - \text{lnMnO})$	= 0,76	"	"	"	"

Les deuxième et troisième relations sont vraisemblablement interdépendantes de la première.

## 2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"

L'examen du tableau 8 permet de tirer un certain nombre de conclusions dont une partie corrobore les observations particulières relevées lors de la revue des corrélations "majeurs-mineurs", précédemment effectuée.

Deux tendances se dessinent nettement dans les éléments traces, en fonction des majeurs. D'une part,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rattachent positivement B, Pb, Ga, Sr. Ba peut être associé à ce groupe si l'on tient compte du fait que cet élément n'est déterminable (teneur > 200 p.p.m.) que dans les plus détritiques des sédiments de la série étudiée. D'autre part, CaO et  $\text{CO}_2$  rassemblent par liaison positive V, Cu, Ni. En première approximation, B, Pb, Ga, Sr dépendraient ainsi de la fraction détritique des roches analysées.

80 % des corrélations avec Cu et plus de 90 % des corrélations avec V sont nettement améliorées par l'utilisation du logarithme de leurs teneurs. C'est donc avec une forte probabilité que leur distribution peut être supposée logarithmique dans le faciès oolitique. A ce propos, une telle répartition supposée pour Mn,  $\text{Fe}^{3+}$  et Ti se confirme, en ce sens que dans toutes leurs corrélations avec les traces, à l'exception de  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{lnCu})$ , ils interviennent par le logarithme de leurs teneurs.

Sn n'a que peu de dépendances et se lie positivement ou négativement surtout avec des oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) apparemment indépendants de CaO (du moins quant aux corrélations totales).

La seule liaison de MgO s'effectue avec Cu. On relèvera ci-dessous les corrélations les plus étroites, indépendamment des majeurs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{CO}_2$ ) :

$(\text{Na}_2\text{O} - \text{B})$	= 0,92	crédibilité > 99 %	$(\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B})$	= 0,84	crédibilité 99 %
$(\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr})$	= 0,87	"	$(\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Sr})$	= 0,78	"
$(\text{K}_2\text{O} - \text{B})$	= 0,94	"	$(\text{B} - \text{lnNi})$	= 0,68	"
$(\text{lnK}_2\text{O} - \text{lnNi})$	= 0,75	"	$(\text{B} - \text{Sr})$	= 0,82	"
$(\text{K}_2\text{O} - \text{Sr})$	= 0,89	"	$(\text{Pb} - \text{Sr})$	= 0,70	"

En définitive, si l'on considère l'intensité et l'arrangement des liaisons, l'ensemble des corrélations totales est régi par la quadrilogie  $\text{SiO}_2$ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $(\text{K}_2\text{O})$ . L'importante covariance qui lie ces oxydes est responsable de la plupart des corrélations observées, entre les mineurs et les traces, tels :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , B, Pb, Ga, Sr. Ainsi, certaines liaisons entre traces n'échappent-elles pas à l'interdépendance des majeurs, lors des corrélations totales. Ainsi, la covariance du bore avec les quatre oxydes majeurs aboutit à le lier plus ou moins étroitement avec Pb, Ga, Sr, également covariants avec les oxydes précités.

TABLEAU 8

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces" dans les calcaires oolitiques

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
$\text{SiO}_2$	0,95	0,59		0,40	-0,63 <sup>+</sup>	-0,51 <sup>+</sup>	-0,78 <sup>+</sup>	0,87
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,88	0,44			-0,57 <sup>+</sup>	-0,49 <sup>+</sup>	-0,68 <sup>+</sup>	0,69
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,50 <sup>+</sup>		0,33 <sup>+</sup>		-0,54	-0,51a	-0,59°	
FeO				0,33	-0,46 <sup>+</sup>	-0,43 <sup>+</sup>	-0,46	-0,38 <sup>+</sup>
CaO	-0,57	-0,59		-0,37°	-0,39a	-0,36a	0,73a	-0,85
MgO						0,31		
$\text{Na}_2\text{O}$	0,92	0,61		0,43	-0,44 <sup>+</sup>	-0,35 <sup>+</sup>	0,61a	0,87
$\text{K}_2\text{O}$	0,94	0,61		0,45	-0,48 <sup>+</sup>	-0,35 <sup>+</sup>	-0,75	0,89
$\text{TiO}_2$	0,33 <sup>+</sup>		-0,48°		-0,39 <sup>+</sup>	-0,40		
MnO			-0,40°	-0,32 <sup>+</sup>	-0,50 <sup>+</sup>	-0,48°	-0,36°	
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,84	0,61		0,39	-0,45 <sup>+</sup>	-0,37 <sup>+</sup>	-0,60a	0,78
$\text{H}_2\text{O}$	0,33 <sup>+</sup>				0,33 <sup>+</sup>			
$\text{CO}_2$	-0,91	-0,54		-0,31°		0,34a	0,76a	0,80

p.p.m.

B		0,58		0,38	-0,54 <sup>+</sup>	-0,34 <sup>+</sup>	-0,68a	0,82
Pb					-0,36 <sup>+</sup>			0,70
Sn					0,35a	0,33		
Ga						0,47a	-0,36°	0,49
V						0,46	0,48	
Cu							0,46	
Ni								0,46 <sup>+</sup>

+ Corrélations "Log-Log"

Corrélations "semi-Log", ° : affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la colonne de gauche;

a : affecter du logarithme les éléments de la ligne supérieure.

## II. CORRELATIONS PARTIELLES

On rappellera que ce travail rassemble les résultats provenant de deux types de corrélations :

a) pour l'ensemble des éléments "majeurs-mineurs-traces", sont utilisées les corrélations partielles *sensu-stricto* ;

b) Pour les éléments "majeurs-mineurs", résultant de l'analyse chimique globale, on examine de surcroît les résultats provenant de corrélations partielles à trois variables ( $X_i X_j, \sum X_{n-2}$ ), la troisième variable correspondant à la somme des teneurs des éléments autres que ceux du couple étudié.

Avec ce procédé, on obtient des renseignements supplémentaires quant à l'"effet de somme", sur les corrélations totales.

On peut ainsi remarquer que là où les corrélations totales n'étaient pas significatives, apparaissent au contraire des corrélations partielles dont la crédibilité est supérieure à 95 %. Ces données nouvelles sont rassemblées dans le tableau 9 où les corrélations partielles "majeurs-mineurs" n'ont été retenues qu'avec la confirmation obtenue en supprimant l'"effet de somme".

TABLEAU 9

Couples d'éléments liés partiellement, bien que n'ayant pas donné de corrélations totales significatives.

MgO	SiO <sub>2</sub> -0,62	B -0,40	Ga 0,43			
FeO	K <sub>2</sub> O -0,60	TiO <sub>2</sub> -0,65	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,50			
Sn	SiO <sub>2</sub> -0,38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,39	CaO -0,46	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,36	CO <sub>2</sub> -0,33	B -0,68
MnO	B 0,39	Pb -0,51	Sr 0,39	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> -0,36	Ga -0,54	
Cu						
Sr				0,54		

En particulier, des éléments comme Sr et Mg offrent plus de corrélations partielles que totales, ce qui confirme leur indépendance vis à vis des éléments majeurs.

Les corrélations partielles infirment de nombreuses corrélations totales, simple conséquence des interdépendances entre les majeurs. Si l'on ne retient que les liaisons entre couples, dont les corrélations partielles et totales sont de même signe, (avec des crédibilités supérieures ou égales à 95 %) on relève :

a) Corrélations "majeurs-mineurs"

Positives :

	Rt	Rp		Rt	Rp
(SiO <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> O)	= 0,38	: 0,44	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - FeO)	= 0,60	: 0,30
(Na <sub>2</sub> O - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	= 0,89	: 0,41	(lnTiO <sub>2</sub> - lnSiO <sub>2</sub> )	= 0,46	: 0,50
(Na <sub>2</sub> O - K <sub>2</sub> O)	= 0,99	: 0,77	(lnTiO <sub>2</sub> - lnAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	= 0,34	: 0,33
(Na <sub>2</sub> O - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	= 0,83	: 0,48	(lnAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - lnH <sub>2</sub> O <sup>-</sup> )	= 0,42	: 0,52

Rp : Coefficient de corrélation partielle.

Rt : Coefficient de corrélation totale.

Négatives :

	Rt	Rp		Rt	Rp
(CaO - SiO <sub>2</sub> )	= -0,99	: -0,69	(CaO - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	= -0,86	: -0,37
(CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	= -0,93	: -0,72	(CO <sub>2</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	= -0,91	: -0,36

Seules les corrélations partielles des couples (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) et (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) sont supérieures aux corrélations totales correspondantes.

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"

TABLEAU 10

	: CaO	: K <sub>2</sub> O	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:
B	: -0,95	: 0,94	: 0,55p	:	:
	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Ni	:
Ga	: 0,43	: 0,45	: 0,58p	: 0,76p	:
	: lnMnO	: lnH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: lnPb	:	:
lnV	: -0,50	: -0,33	: -0,36	:	:
	: CaO	: MgO	: Sn	:	:
Cu	: 0,65p	: 0,55p	: 0,52p	:	:
	: FeO	: K <sub>2</sub> O	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:
Ni	: -0,51p	: -0,75 <sup>+</sup>	: -0,69	:	:
	: Pb	:	:	:	:
Sr	: 0,70	:	:	:	:



p : Le coefficient de corrélation partielle est supérieur au coefficient de corrélation totale correspondant.

+ : Liaisons "Log-Log".

TABLEAU 11

Les corrélations partielles dans les calcaires oolitiques

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	B	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
SiO <sub>2</sub>	-0,57	-0,35	-0,69	-0,62	0,44 <sup>+</sup>	0,50			-0,44	-0,38				0,41		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,72	-0,63	0,41		0,33			0,52	-0,41	-0,39	0,30		0,56		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,31														
FeO					0,31	-0,60	-0,65	-0,50				0,38			0,51	
CaO				-0,78	0,33			0,37	0,37	-0,47	0,46	0,48		0,65		
MgO					0,35				0,35	-0,40	-0,30	0,43		0,55		
Na <sub>2</sub> O						0,77			0,48			0,63			0,44	
K <sub>2</sub> O							0,59	-0,44		0,46		0,44			-0,50	
TiO <sub>2</sub>																
MnO					0,36				0,43	0,39			-0,39			-0,39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												0,58			-0,48	
H <sub>2</sub> O									0,55	0,36			-0,32	-0,36		0,33
CO <sub>2</sub>										0,33						
B											-0,68					
+Pb													-0,35	0,49		0,34
Sn														0,52		
Ga														0,64	0,76	

+ : On ajoutera à cet ensemble les relations positives Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> = 0,36 et MnO-Pb = 0,51.

### III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES!

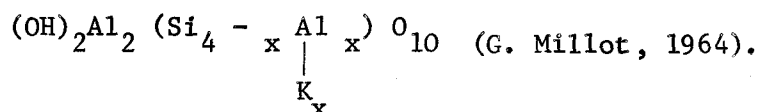
#### 1) Liaisons significatives avec SiO<sub>2</sub>

a)  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  : Les corrélations totales offrent pour ce couple une liaison forte (0,90), (crédibilité supérieure à 99 %). Cette relation, déjà observée par Ataman (1967) dans différentes roches, s'explique par la fraction détritique existant dans les calcaires colitiques. Quoique faible dans la plupart des gisements, à l'exception des calcaires lacustres de Chaptuzat où elle apparaît très importante, elle n'est jamais négligeable. Il est donc parfaitement logique de considérer que l'apport de minéraux argileux entraîne l'association positive de Al et Si.

Cependant, cette liaison ne persiste pas lors des corrélations partielles qui opposent négativement SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une crédibilité de 100 %. On rappellera que ces teneurs antagonistes sont les estimations de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non liées à l'ensemble des autres éléments.

On peut à priori invoquer deux raisons à ce phénomène. La première est la sélection qui s'effectue entre les éléments détritiques de tailles différentes. De fait, nombre de nucléus des calcaires colitiques du Boulonnais sont des grains de quartz de taille relativement importante et ainsi apparaît une possibilité d'opposition entre Al et Si. Une sélection s'établit entre les quartz détritiques plus lourds et les minéraux argileux, dans les conditions du dépôt des calcaires colitiques qui requiert un milieu généralement très agité.

La deuxième raison réside dans la formule structurale de certains minéraux argileux. En effet si l'on envisage celle, simplifiée, de l'illite dont l'existence est certaine<sup>+</sup> dans les calcaires colitiques, il vient :



Elle permet de constater la liaison particulière, négative, existant entre Si et Al. Plus la teneur en Al augmente, plus x s'accroît et plus Si diminue. Ce phénomène de remplacement diadochique (Si<sup>4+</sup> - Al<sup>3+</sup>) par admission

+ A titre de vérification, la fraction insoluble de deux échantillons, l'un représentatif du Séquanien du Boulonnais (0658), l'autre du Bathonien de la même région (1595), a fait l'objet d'un diagramme de diffractométrie X.

En 58, les minéraux argileux sont assez mal cristallisés, mais le pic de l'illite est aisément reconnaissable. Dans le bathonien (95) la cristallisation est parfaite et l'illite domine largement un peu de kaolinite. UNE hypothèse minéralogique, purement déduite de propriétés géochimiques statistiques, se trouve ainsi complètement vérifiée.



(F. Lapadu-Hargues, 1968) entraîne forcément des corrélations négatives au niveau du minéral (E. A. Kostyuk et V.S. Sobolev, 1969).

Pour en terminer avec cette liaison, on peut examiner systématiquement tous les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des calcaires oolitiques étudiés (tableaux 12 et 13) et reporter les valeurs correspondant aux gisements les plus échantillonnés sur un même diagramme ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = f(\text{SiO}_2)$ .

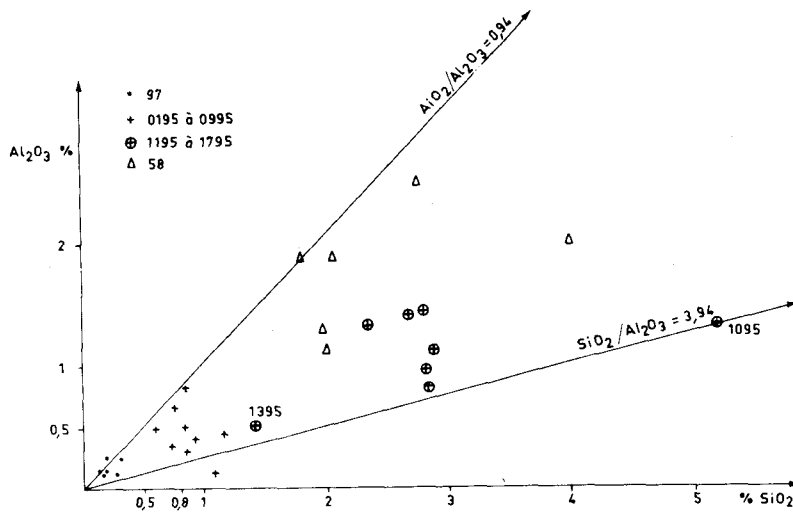


Fig. 1. -  $\text{Al}_2\text{O}_3 = f(\text{SiO}_2)$  dans les calcaires oolitiques.

TABEAU 12

Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
09 - 19	0,80
0258 à 0758	1,43
59	5,95
0195 à 0995	1,76
1195 à 1795	2,49
97	1,31

On peut ainsi constater qu'en général pour les calcaires oolitiques marins, le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  est compris entre 0,80 et 4. Si la totalité de Si et de Al de ces roches était liée aux minéraux argileux (ce qui pourrait dans certains gisements être vraisemblable, étant donné la faiblesse des teneurs en quartz observées en lames minces), le rapport Si/Al devrait y être de l'ordre de 3 (S.M. Katchenkov, 1967), c'est à dire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  voisin de 1,1.

Bien entendu, ce cas idéal est rarement atteint. Il se peut néanmoins qu'il se produise dans les calcaires périrécifaux de l'Oxfordien (09 et 19) et dans certains échantillons du Viséen de l'Avesnois (dont le rapport moyen est de l'ordre de 1,31) et du Boulonnais, également périrécifaux.

Les échantillons d'un même gisement se rassemblent pratiquement tous en nuages distincts, regroupant séparément (Fig. 1) :

- les calcaires oolitiques (97) viséens de la carrière des Ardennes (Avesnois) autour d'un rapport moyen de 1,31.
- les calcaires bathoniens de la carrière d'Hardenctun autour d'une valeur moyenne de 1,76,
- les calcaires bathoniens de la carrière de Réty, autour d'un rapport moyen de 2,49.

Remarque : On retrouve successivement dans l'Oxfordien de Mortagne (09) et l'Argovo-Rauracien de l'Ardenne (19), des teneurs en  $Al_2O_3$  supérieures à celles de  $SiO_2$  et des rapports  $SiO_2/Al_2O_3$  très voisins : respectivement 0,77 et 0,82. Ces similitudes chimiques dans des faciès périrécifaux éloignés mais d'une grande identité sédimentologique conduisent à penser avec Strakhov (1957), que pour la corrélation de certains ensembles sédimentaires, il faut conserver le couple (Si - Al) parmi les rapports de paires d'éléments pouvant donner les résultats les plus sûrs.

Dans la majorité des cas examinés, il semble indubitable que ce rapport soit caractéristique du gisement.

b)  $\underline{SiO_2 - K_2O}$  : la liaison (Si - K) est, selon toute probabilité d'une origine semblable à celle de la dépendance (Si - Al). En effet, le milieu de sédimentation considéré est alcalin et du point de vue des minéraux argileux, les illites y sont stables (G. Millot, 1964). Il n'est pas douteux que la variation simultanée de Si et K est liée à la présence des minéraux argileux. Rappelons que  ${}^+Rt$  de  $(SiO_2 - K_2O) = 0,98$ , est confirmé par une corrélation partielle dont la crédibilité atteint 100 %.

c)  $\underline{SiO_2 - CaO}$  : L'opposition de ces deux oxydes ou plutôt des destinées des deux éléments Si et Ca se traduit par une corrélation totale intense (-0,99), assurée par une liaison partielle de même signe avec une crédibilité de 100 %. Cet antagonisme est aussi bien d'ordre sédimentologique que géochimique. En effet, les origines diffèrent : détritique pour une grande partie de la silice, chimique pour la chaux ; il y aura évidemment d'autant plus de  $CaCO_3$  que les apports terrigènes seront plus restreints.

---

+ Rt : coefficient de corrélation totale.

Certes, un peu de silice est présente en solution, mais Ca et Si ayant des potentiels ioniques nettement différents, Ca existe en solution vraie, tandis que le peu de silice, dissoute sous forme de  $\text{Si}(\text{O}_2\text{H})_4$ , précipite rapidement par hydrolyse. Le milieu considéré étant supersaturé en Ca (R.G.C. Bathurst, 1968), il a donc un pH alcalin assez élevé. De ce fait au moment où Ca précipite, Si l'a déjà fait depuis longtemps.

d)  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  : La liaison  $\ln\text{TiO}_2 - \ln\text{SiO}_2$  n'est peut-être pas très intense ( $R_p = 0.50$ ) mais sa crédibilité est grande : 100. En outre, il s'agit d'une des rares corrélations dont le coefficient partiel est supérieur au coefficient total.

Cette relation paraît purement détritique. Le titane est un élément caractéristique des influences terrigènes (K.H.Wolf et al. 1967). Ataman (1967) constate d'ailleurs une corrélation positive entre  $\text{TiO}_2$  et le quartz dans ses échantillons. On pourrait partiellement expliquer ce phénomène par l'association ( $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ ) au sein de quartz titanifère (cheveux de Vénus).

e)  $\text{SiO}_2 - \text{B}$  : Le cas du bore est assez semblable à celui de l'aluminium en ce qui concerne sa liaison avec Si, puisqu'il présente une intense corrélation totale ( $R_t = 0.95$ ), infirmée par une corrélation partielle dont la crédibilité atteint 99 %. Un tel état de fait a été reconnu par Ataman (1967) dans les prélèvements carbonatés de son échantillonnage.

Le comportement du bore est guidé par la teneur en minéraux argileux : "la teneur en bore des sédiments est localisée dans la fraction argileuse, principalement les illites" (G. Millot, 1964).

En effet, les argiles ont la propriété d'absorber et ensuite d'introduire dans leurs réseaux cristallins diverses traces, notamment le bore, élément thalassophile, soluble par excellence, sous forme d'anions  $\text{BO}_3^{3-}$  (à cause de son potentiel ionique élevé) et qui se trouve en quantité importante dans l'eau de mer. Une deuxième raison de son absorption est la petitesse de l'ion  $\text{B}^{3+}$  (0.21Å). La liaison totale positive est donc le résultat d'un effet sédimentologique certain.  $\text{SiO}_2$  étant lié à la quantité de minéraux détritiques, elle-même assujettie à la teneur en minéraux argileux, il semble naturel que dans cette conjoncture, le bore soit en relation positive avec  $\text{SiO}_2$ .

Cependant, la corrélation partielle intéresse plutôt la fraction de ces éléments non liée à l'ensemble de la roche, donc au phénomène détritique. Elle peut donc sans doute s'expliquer par une interprétation purement géochimique. B absorbé à la surface des minéraux argileux se trouve en effet, tôt ou tard

---

+  $R_p$  : Coefficient de corrélation partielle.

incorporé dans leur réseau cristallin, où l'ion  $B^{3+}$  a toute facilité pour remplacer par admission  $Si^{4+}$  (A.I. Ginzburg, 1967), qui possède également un rayon ionique petit. Or des remplacements diadochiques, au sein des minéraux, entraînent pour les éléments concernés une corrélation négative (E.A. Kostyuk et al., 1969). On s'explique alors la corrélation partielle (B - Si) observée ici.

## 2) Liaisons significatives avec $Al_2O_3$

a)  $Al_2O_3$  - CaO : Avec des coefficients  $R_t = -0.93$  et  $R_p = -0.72$  pour une crédibilité de 100 %, il est évident que l'antagonisme constaté se trouve déterminé par le rapport des teneurs en  $CaCO_3$  et en éléments détritiques, à l'instar de la relation ( $SiO_2$  - CaO).

b)  $Al_2O_3$  -  $TiO_2$  : La liaison positive existant entre  $Al_2O_3$  et  $lnTiO_2$  est un fait de spécification purement géochimique, pratiquement classique et observé par de nombreux auteurs. Weber (1964) la voit apparaître dans des faciès dolomitiques, Ataman (1967) dans des faciès calcaires, Gabis (1963) dans la série sédimentaire oligocène du Velay où il précise que l'interdépendance observée est linéaire. Ces résultats sont dus au fait que  $Al^{3+}$  et  $Ti^{4+}$ , possédant le même potentiel ionique (5,88), auront des comportements similaires en solution et par suite des destinées épigénétiques communes.  $Ti(OH)_3$  et  $Al(OH)_3$  ont des produits de solubilité du même ordre (respectivement  $\log S = 32.5$  et  $35$ ) ; Migdisov (1960) précise d'ailleurs que, dans les carbonates, Al et Ti sont associés au résidu insoluble et que le maximum de concentration de  $TiO_2$  croît à l'origine et à la fin de chaque cycle orogénique, en concomitance avec l'augmentation des apports terrigènes.

## 3) Liaisons significatives avec $Na_2O$

Il s'agit surtout de la corrélation du couple ( $Na_2O$  -  $K_2O$ ). Liaison très intense, ( $R_t = 0.99$ ,  $R_p = 0.77$ , avec une crédibilité de 100 %), cette dépendance est vraisemblablement issue du fait que les faibles potentiels ioniques des ions  $K^+$  et  $Na^+$  (dus à leurs grands rayons ioniques vis à vis de leurs faibles charges), leur confèrent des destinées très voisines car ils sont capables de rester très longtemps en solution malgré le pH élevé. Millot (1964) parle d'un rapport constant  $K/Na$  conservé jusque dans les roches sédimentaires. Il indique 7,7 pour les calcaires, ce qui entraîne pour  $Na_2O/K_2O$  une grandeur de l'ordre de 0,36. Les différentes valeurs de ce rapport sont rassemblées dans le tableau 13, où l'on constate que bien peu des calcaires oolitiques considérés admettent une valeur aussi basse. La figure 2 montre d'ailleurs qu'environ 95 % des points représentatifs ne franchissent pas la droite  $Na_2O = 1/2 K_2O$ .

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  devient parfois très élevé, supérieur à 1 (2,09 pour 97). Il est sans doute possible de le considérer comme caractéristique d'un gisement, ou d'un faciès à l'intérieur d'un horizon stratigraphique. Ainsi, la plupart des échantillons viséens étudiés présentent une valeur du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  supérieure à 1. On rappellera à ce propos que Strakhov (1957) préconise l'utilisation du couple (Na - K) pour les corrélations sédimentaires.

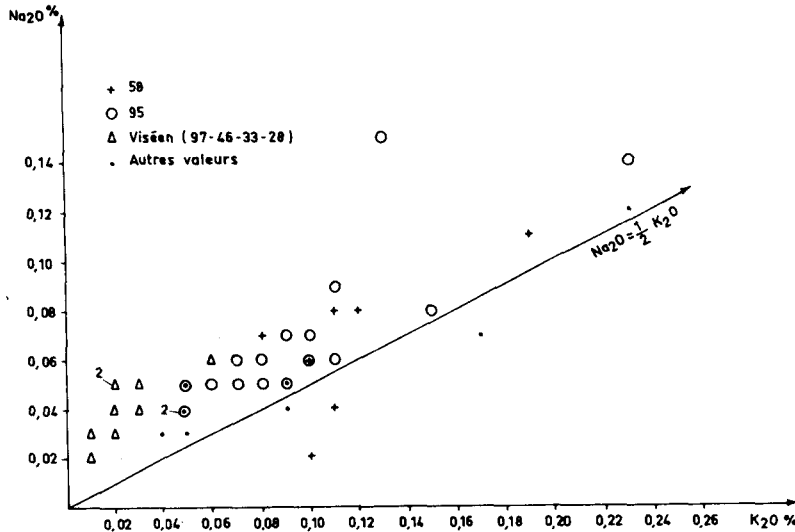


Fig. 2 -  $\text{Na}_2\text{O} = f(\text{K}_2\text{O})$  dans les calcaires oolitiques.

On peut tenter de donner un sens à la valeur élevée du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  dans les sédiments, en situant leur dépôt à une distance plus importante de la zone d'alimentation sodi-potassique ou en admettant entre eux et cette zone, la présence d'un obstacle (le cordon de récif par exemple puisqu'il est possible de rattacher les calcaires oolitiques au cortège périrécifal). En effet, quoiqu'aussi soluble l'un que l'autre et précipitant dans des conditions voisines (EH respectifs - 2,92 v et - 2,70 v pour  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ ), l'ion  $\text{K}^+$  ne suit pas la loi de Stokes (G.Milot, 1964). N'étant pas hydraté, il tombe dans les vides intermoléculaires des solutions et se trouve moins facilement entraîné que  $\text{Na}^+$ .

Pour expliquer la liaison (Na - K), on pourrait encore invoquer une absorption commune par les minéraux argileux de la fraction résiduelle, mais le fait est douteux dans le cas où il y a plus de Na que de K. Ceci serait pourtant une interprétation possible de l'intense liaison ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) :  $R_t = 0,89$  ;  $R_p = 0,41$  avec une crédibilité de 99 % .

4) Liaisons significatives avec  $P_2O_5$ 

a)  $\frac{P_2O_5}{Na_2O}$  : dans toutes les roches considérées, le phosphore se comporte largement comme un élément-trace. On se bornera à constater la liaison positive (Na-P) assez forte pour une crédibilité de 100 %, alors qu'en fait, quoique tous deux lithophiles, ces éléments ont assez peu de propriétés communes, à l'exception d'un cortège électronique identique : 10 électrons dont 8 sur la couche externe (2s2, 2p6) pour les ions  $Na^+$  et  $P^{5+}$ .

b)  $\frac{P_2O_5}{CaO}$  : cette liaison négative (Rt = -0,86) avec une corrélation partielle possédant une crédibilité de 98 % doit être le résultat final d'une interdépendance entre les majeurs.

5) Liaisons significatives avec  $Fe_2O_3$ 

La première, positive, (CRp<sup>+</sup> = 95 %) concerne le couple ( $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ ). Le signe paraît surprenant. Ces deux ions ont en effet à l'origine un comportement différent. L'un  $Fe^{3+}$ , facilement hydrolysé, suit la géochimie de l'aluminium : il existe d'ailleurs une corrélation partielle à 95 % de crédibilité entre ces deux éléments. L'autre  $Fe^{2+}$  voyage avec les eaux réductrices, alors que les conditions de dépôt du calcaire oolitique (milieu agité) supposeraient que la plus grande partie du fer se trouve à l'état oxydé. Cependant, au cours de la diagenèse, une certaine quantité de  $Fe^{3+}$  peut être réduite en milieu carbonaté (G. Millot, 1964), en donnant un peu de sidérite. Plus il y avait de  $Fe^{3+}$  à l'origine, plus il y aura de  $Fe^{2+}$  diagénétique. De plus, pour que le fer soit lié à  $CO_2$ , il faut qu'il soit réduit, d'où une explication possible de l'antagonisme intense ( $Fe_2O_3$ - $CO_2$ ), deuxième liaison observée avec  $Fe^{3+}$ , cette fois négative pour une crédibilité de 98 %.

6) Liaisons significatives avec le bore

Elles sont au nombre de 3, et en définitive ont la même origine, à savoir la fraction argileuse des roches sédimentaires considérées.

a)  $\frac{B}{CaO}$  : Elle traduit un antagonisme intense avec une crédibilité partielle de 100 %. Il est évident que cette relation, déjà observée par Ataman (1967) dans l'ensemble des faciès qu'il étudiait, est liée à l'antagonisme de la fraction détritique et de la fraction purement carbonatée. Le bore se concentre dans les minéraux argileux, de préférence illitiques.

b)  $\frac{B}{K_2O}$  : Liaison fortement positive (Rt = 0,94 : CRp : 100 %), cette relation est analysée par Walker (1963) qui étudie le rapport B/ $K_2O$  dans différentes fractions détritiques et montre qu'il existe une relation idéale

---

<sup>+</sup>CRp : crédibilité de la corrélation partielle.

entre illite et B, déviée dans certains cas par l'apparition de tourmaline. Pour cet auteur, la teneur en potassium est en relation directe avec celle du bore, car un  $B^{3+}$  (trivalent), se substituant à un  $Si^{4+}$  (tétravalent) dans l'illite, entraîne l'apparition d'une charge positive qui fixe du potassium. D'où les interprétations simultanées des corrélations :

Positive	: $K_2O - B$
Positive	: $K_2O - SiO_2$
Partielle négative	: $SiO_2 - B$

L'étude systématique du rapport  $10^3 B/K_2O$  (tableau 13) montre dans l'ensemble une assez grande dispersion. Néanmoins dans les gisements les plus largement échantillonnés, ce rapport varie assez peu et pourrait représenter une caractéristique intéressante de corrélation, liant la salinité du dépôt (par B) avec la fraction détritique (par K). De fait, pour le Séquanien du Boulonnais, la valeur du rapport oscille faiblement autour de 7, pour le Stampien de la Limagne autour de 2, pour le Bathonien du Boulonnais autour de 12 et le Viséen de l'Avesnois autour de 21).

c)  $B - H_2O^-$  : Bien que la valeur absolue de cette corrélation soit relativement peu élevée, ( $R_p = 0,55$ ), sa crédibilité est grande (100 %) et le fait même que la corrélation partielle soit plus forte que la corrélation totale conduit à attribuer cette liaison à la composition chimique de l'illite, la majeure partie de  $H_2O^-$  se trouvant ainsi liée au bore absorbé.

REMARQUE : On peut rassembler toutes les corrélations chimiques suggérant une nature illitique à la faible fraction argileuse des calcaires oolitiques marins étudiés.

Indépendamment de l'alcalinité du milieu hypersaturé en Ca qui favorise son apparition, on observe, en faveur de l'existence d'un minéral illitique :

- la corrélation partielle négative du couple (Si - Al)
- la corrélation positive du couple (Si - K)
- la corrélation positive du couple (K - B)

Notamment, la dernière relation permet d'envisager une absorption du bore par la fraction argileuse. De plus, elle se trouve renforcée par l'apparition d'une corrélation partielle négative (Si - B) liée au remplacement diadochique de  $Si^{4+}$  par  $B^{3+}$  (ce phénomène ayant préférentiellement lieu dans les illites). Enfin la dépendance du couple ( $B - H_2O^-$ ) n'est valable que dans un réseau cristallin qui en contient les deux termes, puisque B, ayant un potentiel ionique très faible, n'apparaît pas en solution sous forme d'hydroxyde mais d'ions complexes  $BO_3^{3-}$ .

Cette minéralogie de la fraction argileuse des calcaires oolitiques est également proposée par Bausch (1968), et les travaux de nombreux auteurs, dont Millot (1964), confirment l'importante proportion de matériel illitique dans la sédimentation des roches carbonatées.

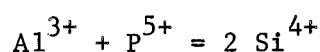
#### 7) Liaisons significatives avec le gallium.

Avant toute chose, on précisera avec Ataman (1967) que la distribution du Gallium suit une loi arithmétique dans les roches carbonatées oolitiques.

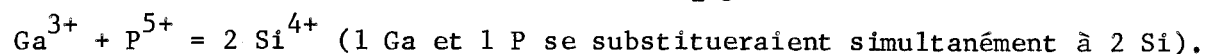
On signalera uniquement les liaisons positives, d'intensités analogues (0,4 à 0,5) avec  $K_2O$  et  $Na_2O$ , pour une crédibilité de 100 %.

Ga devrait suivre la géochimie de  $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$  ; pourtant, il ne présente ici aucune corrélation vraiment significative avec ces éléments. Cependant, une liaison avec  $K_2O$  peut marquer sa présence dans le matériel illitique et la relation apparente avec  $Na_2O$  résulterait de l'interdépendance ( $Na_2O - K_2O$ ).

La liaison (Ga -  $P_2O_5$ ) est surtout assurée par la corrélation partielle. Géochimiquement, Ga pourrait être lié à une partie du phosphore, c'est-à-dire à  $P^{3+}$ . En effet, pour une même coordination,  $Ga^{3+}$  et  $P^{3+}$  ont même électronégativité (235) et le coefficient  $\phi$  d'Arhens, relatif à leur potentiel d'ionisation, est très voisin de 1 (1,02). Cependant, cette interprétation se heurte au fait que le phosphore, dans le milieu considéré, devrait plutôt apparaître sous la forme  $P^{5+}$ , à moins d'envisager le phénomène de réduction diagénétique déjà invoqué pour  $Fe^{3+}$ . Dans le cas contraire, on se trouve conduit à considérer avec Gordon Smith (1963) une substitution possible au niveau des silicates. Ce qui ramène aux minéraux argileux, soit :



Cette substitution n'est pas possible puisque l'on peut observer non seulement une corrélation partielle négative (Si - Al), mais encore une corrélation totale ( $Al_2O_3 - P_2O_5$ ) assez forte ( $R_t = 0,80$ ). Il suffit donc de remplacer  $Al^{3+}$  par  $Ga^{3+}$  (dont les propriétés géochimiques communes sont bien connues) pour tenter d'explicitier la liaison positive (Ga -  $P_2O_5$ ) :



Enfin, on remarquera la liaison (Ga - Ni) positive, relativement intense ( $R_p = 0,76$ ) pour une crédibilité de 100 %, qui non seulement apparaît dans les calculs portant sur l'ensemble des calcaires oolitiques, mais également, en particulier dans le Séquanien et le Bathonien du Boulonnais. La valeur du rapport Ni/Ga a été étudiée systématiquement (tableau 13) et semble relativement constante au sein d'un même gisement, notamment au niveau des sédiments lacustres de Chaptuzat, où sa très faible valeur s'explique par la nature



continentale du milieu qui convient beaucoup mieux à la présence de Ga qu'à celle de Ni.

#### 8) liaisons avec le vanadium

Les liaisons avec cet élément sont améliorées par l'utilisation d'une fonction logarithmique ; En outre toutes ses corrélations significatives sont négatives. Les relations avec  $H_2O^-$ , Pb et MnO semblent assez confuses et devraient résulter de l'interdépendance avec les majeurs, V étant systématiquement antagoniste des éléments de la phase détritique.

#### 9) liaisons significatives avec le cuivre

Pour toutes les liaisons significatives retenues, ce sont les valeurs absolues des coefficients de corrélations partielles qui sont les plus intenses.

a) Cu - CaO : cette liaison est positive et semble ainsi rejoindre les observations faites par différents auteurs travaillant sur des ensembles sédimentaires. En effet, Strakhov (1957) constate un maximum des teneurs en Cu dans les roches carbonatées de Bakou. Katchenkov (1967) invoque la grande capacité de migration de Cu pour expliquer l'enrichissement de certains sédiments chimiques. Leriche (1959) observe une corrélation entre les teneurs en Cu et  $CaCO_3$ . Les premières apparaissant de préférence lorsque les secondes oscillent entre 20 et 50 %.

b) autres liaisons : il s'agit en premier lieu de la dépendance positive (Cu - MgO). Elle fut observée par Ataman (1967) avec un signe contraire, mais on insistera sur le fait que l'auteur décèle cette relation par les corrélations partielles et présentement l'intensité de cette corrélation, avec une crédibilité de 100 %, est bien supérieure à la corrélation totale. C'est de plus, la seule liaison véritablement significative dans laquelle entre le magnésium.

Du fait de la stabilité préférentielle de l'étain, dans les zones superficielles de l'écorce, sous forme  $Sn^{4+}$  et du cuivre sous forme  $Cu^{2+}$  (P. Lapadu - Hargues, 1968), c'est à ces deux ions que l'on attribuera la liaison (Cu-Sn), d'autant qu'ils ont même électronégativité (235) et des rayons ioniques voisins ( $r_{Cu^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$  et  $r_{Sn^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ ).

#### 10) liaisons significatives avec le nickel

A l'exception du couple (Ni - Ga) déjà considéré, toutes les liaisons significatives retenues sont négatives, comme pour le vanadium.

La liaison (Ni - FeO), avec une crédibilité de 100 %, n'est pas seulement caractéristique de l'ensemble mais se retrouve au niveau même du gisement (Séquanien et Bathonien du Boulonnais).

D'après Ataman (1967), elle semble se réaliser à travers les carbonates ferreux ou par adsorption sur les hydroxydes de fer. Etant donné la négativité de la corrélation dont le coefficient partiel est supérieur en valeur absolue à celui de la corrélation totale (ce qui évoque une substitution isomorphe), il semble que seule la première solution puisse être conservée. Ni et Fe, du même groupe (VIII A), sont associés comme éléments de transition et  $\text{Ni}^{2+}$  peut, selon Ginzburg (1967), se substituer à  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\phi = 1,13$ ,  $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$ ). De plus,  $\text{Ni}^{2+}$  a un  $^+\text{Ek}$  supérieur à celui de  $\text{Fe}^{2+}$  et le remplacement s'effectue en sa faveur.

Quant aux liaisons avec  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , elles doivent résulter de l'interdépendance de K et P, qui ont tous deux une forte liaison partielle négative avec  $\text{FeO}$ .

C'est en fait un résultat de l'interaction des mineurs sur la distribution des traces. Toutefois la liaison ( $\text{Ni} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) peut présenter des signes différents d'un gisement à l'autre.

#### 11) liaisons significatives avec le strontium

Etant donné son faible potentiel ionique et sa grande solubilité, le strontium est très utile dans l'étude des roches carbonatées où il apparaît comme l'un des rares éléments pouvant y présenter le maximum de ses concentrations, avec des teneurs de 1 à 2,5 fois le "clarke" de la croûte terrestre (K.A.Vlasov, 1964). Mais contre toute attente et peut être à cause de son exceptionnelle solubilité, il ne semble pas offrir de nombreuses corrélations significatives (totales ou partielles).

a) Sr - Pb : la corrélation assez intense constatée entre ces deux éléments est liée à des propriétés géochimiques communes des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ , qui ont des rayons ioniques assez voisins, respectivement 1,24 Å et 1,16 Å (à la coordinance XII) et des coefficients de remplacements ioniques identiques (0,08) proches de celui du calcium (0,09). En fait, ces deux éléments sont plutôt liés par les possibilités d'échange limité que possède  $\text{Pb}^{2+}$  vis à vis de certains alcalino-terreux attachés aux carbonates. Lapadu-Hargues (1968) signale un enrichissement en Pb en liaison avec Sr dans les carbonates élaborés par les Coelentérés.

b) Sr - CaO : il s'agit d'un antagonisme ( $R_t = - 0,85$ ) non confirmé d'une manière significative par la corrélation partielle ( $R_p = - 0,22$ ,  $CR_p = 84 \%$ ). Ce fait a déjà été observé par Turékian et Kulp (1956) qui ne

---

+ EK = coefficient géoénergétique de Fersman (A.I. Perelman, 1967)

Ek est très peu différent de  $W^2/2r$  où W est la valence de l'élément et r le rayon ionique.

retrouvent pas dans les calcaires la cohérence géochimique observable entre le calcium et le strontium dans les granites.

On pourrait éventuellement attribuer cet état de fait à l'élimination d'une partie du strontium au cours de la diagenèse. On sait que  $\text{Sr}^{2+}$  a toute facilité pour entrer dans le réseau cristallin assez lâche de l'aragonite, mais qu'il a plus de difficulté vis à vis de la calcite. L'instabilité de l'aragonite, qui se transforme en calcite au cours de la diagenèse, présiderait à l'expulsion d'une partie plus ou moins importante du strontium occlus (W.M. Bausch, 1968), ce qui diminuerait d'autant l'intensité de la covariance dans des roches aussi dispersées que celles qui font l'objet de cette étude.

Ainsi, Odum (1957a) observe une déviation dans le rapport Sr/Ca lorsqu'il passe de fossiles non altérés à des fossiles recristallisés. De même, Usdowski (1962) montre que par recristallisation, les oolites expulsent Mg, Fe, Mn et Sr dans le ciment du calcaire correspondant. Dans un calcaire oolitique à ciment peu cohérent ou inexistant, on comprend que les éléments précités peuvent être éliminés en partie par les solutions diagénétiques.

Cependant, il est certain que Sr, avec ses teneurs relativement importantes et avec la stabilité, au sein d'un même gisement ou d'un même horizon stratigraphique, du rapport atomique Sr/1000 Ca, reste un élément "marqueur" de choix. Son intérêt se précise au niveau des corrélations stratigraphiques et à propos de certaines indications paléogéographiques, (la salinité par exemple) ou diagénétiques (argumentation sur l'origine soit primaire, soit secondaire d'une dolomie).

Ainsi, Kulp et al. (1952) indiquent qu'une teneur constante en Sr est évidente dans des environnements marins identiques, au moins depuis le Crétacé et que des échantillons pris sur une distance de 144 miles, montrant un rapport Sr/1000 Ca constant, imposent des conditions identiques de sédimentation.

C'est dans cette conjoncture que malgré l'assez faible intensité de la liaison (Ca - Sr), on étudie systématiquement le rapport Sr/1000 Ca dans tous les échantillons (tableau 13). On peut ainsi constater la cohérence suffisante des résultats dont les moyennes semblent représentatives du gisement.

L'importante majorité des valeurs observées est comprise entre 0,3 et 0,5. En ce sens, elles concordent avec les résultats obtenus par Kulp et al. (1952) qui rencontraient le plus souvent dans les analyses totales de roches carbonatées des valeurs de Sr/1000 Ca comprises entre 0,3 et 0,4.

Une exception, le calcaire lacustre de l'Oligocène de Chaptuzat qui offre une moyenne de 1,88. Ce fait peut être expliqué par un manque d'exutoire au

Moment du dépôt. En effet, Odum (1957b) constate que les teneurs en Sr sont supérieures dans les sédiments de lacs isolés par rapport aux lacs ouverts. Il est vrai que les oolites lacustres semblent indiquer une forte salinité (A. Carrozi, 1953).

Une autre solution consiste à invoquer l'abondance des plagioclases détritiques dans les sédiments correspondants. En effet, dans le cycle plutonique, Sr suit Ca à l'intérieur de ces minéraux où il peut atteindre des concentrations élevées (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950).

TABEAU 13

:Réf.	:SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: $\bar{m}_1^+$ : Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	: $\bar{m}_2^+$ : 10 <sup>3</sup> B/K <sub>2</sub> O	: $\bar{m}_3^+$	: Sr/1000Ca : $\bar{m}_4$	: Ni/Ga
:	:	:	:	:	(1)	:
:0609	: 0,81	: 0,77	: 0,44	: 0,72	: 8	: 0,25 : 0,30 : 1,00
:0709	: 0,73	:	: 1,00	:	: 18	: 13 : 0,35 : 1,33
:0619	: 0,88	: 0,83	: 0,80	: 0,70	: 12	: 11 : 0,52 : 0,54 : 1,50
:0719	: 0,78	:	: 0,60	:	: 10	: 0,56 : 1,50
:0124	: 0,26	:	: 0,55	: 0,65	: 11	: 13 : 0,31 : 0,30 : 0,83
:0224	: 1,11	:	: 0,75	:	: 15	: 0,29 : 1,00
:0128	: 1,23	:	: 1,00	:	: 8	: 0,36 : 1,25
:0433	: 0,38	:	: 2,50	:	: 20	: 0,26 : 2,75
:0246	: 0,54	:	: 1,49	:	: 35	: 0,12 : 2,25
:0158	: 5,88	:	: 0,36	:	: 7	: 0,31 : 0,67
:0258	: 1,10	:	: 0,60	:	: 7	: 0,38 : 0,67
:0358	: 1,60	: 1,43	: 0,20	: 0,62	: 7	: 7 : 0,33 : 0,35 : 0,67
:0458	: 0,94	:	: 0,72	:	: 5	: 0,31 : 1,00
:0558	: 1,79	:	: 1,14	:	: 10	: 0,28 : 1,255
:0658	: 2,05	:	: 0,67	:	: 8	: 0,38 : 1,00
:0758	: 1,11	:	: 0,68	:	: 7	: 0,44 : 1,33
:0159	: 6,06	:	: 0,31	:	: 3	: 1,61 : 0,20
:0259	: 4,96	:	: 0,36	:	: 2	: 2 : 2,00 : 0,20
:0359	: 6,82	:	: 0,36	:	: 2	: 2,04 : 0,50

$\bar{m}^{(+)}$  1 - 2-3-4 : Valeurs moyennes.

(1) Nombre d'atomes de Sr pour 1000 atomes de Ca.



TABLEAU 13 (suite)

: Réf. :	: SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	$\bar{m}_1$	: Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O :	$\bar{m}_2$	: 10 <sup>3</sup> B/K <sub>2</sub> O :	$\bar{m}_3$	: Sr/1000Ca :	$\bar{m}_4$	: Ni/Ga :	$\bar{m}_5$ :
: 0175 :	: 0,92 :		: 0,41 :		: 14 :		: 0,30 :		: 1,00 :	
: 0195 :	: 1,83 :		: 0,80 :		: 18 :		: 0,32 :		: 1,40 :	
: 0295 :	: 1,05 :		: 0,63 :		: 15 :		: 0,36 :		: 1,25 :	
: 0395 :	: 1,63 :		: 0,85 :		: 11 :		: 0,38 :		: 1,50 :	
: 0495 :	: 1,15 :		: 0,79 :		: 9 :		: 0,35 :		: 2,00 :	
: 0595 :	: 2,33 :		: 0,80 :		: 14 :		: 0,42 :		: 1,50 :	
: 0695 :	: 9,17 :		: 0,67 :		: 12 :		: 0,38 :		: 1,50 :	
: 0795 :	: 2,30 :		: 0,75 :	0,73	: 10 :		: 0,42 :		: 1,67 :	
: 0895 :	: 1,04 :		: 1,00 :		: 16 :		: 0,42 :		: 1,67 :	
: 0995 :	: 2,72 :		: 0,83 :		: 20 :		: 0,45 :		: 1,50 :	
: 1095 :	: 3,94 :	2,28	: 0,53 :		: 9 :		: 0,42 :	0,40	: 1,67 :	1,26
: 1195 :	: 3,51 :	(sans 06:	: 0,56 :		: 18 :	12	: 0,50 :		: 1,00 :	
: 1295 :	: 2,95 :	ni 18)	: 0,70 :		: 15 :		: 0,43 :		: 1,00 :	
: 1395 :	: 2,82 :		: 0,71 :		: 13 :		: 0,45 :		: 1,33 :	
: 1495 :	: 1,90 :		: 0,87 :		: 8 :		: 0,31 :		: 1,00 :	
: 1595 :	: 1,78 :		: 0,60 :		: 10 :		: 0,37 :		: 1,33 :	
: 1695 :	: 2,57 :		: 0,82 :		: 9 :		: 0,40 :		: 1,33 :	
: 1795 :	: 1,90 :		: 0,61 :		: 4 :		: 0,39 :		: 1,00 :	
: 1895 :	: 5,59 :		: 0,55 :		: 8 :		: 0,37 :		: 1,00 :	
: 1197 :	: 2,15 :		: 1,67 :		: 13 :		: 0,31 :		: 1,67 :	
: 1297 :	: 1,28 :		: 3,03 :		: 40 :		: 0,32 :		: 1,50 :	
: 1397 :	: 0,80 :	1,31	: 1,33 :		: 13 :		: 0,30 :		: 1,75 :	
: 1497 :	: 1,46 :		: 2,00 :	2,09	: 15 :	23	: 0,31 :	0,31	: 1,75 :	1,53
: 1597 :	: 0,87 :		: 2,50 :		: 15 :		: 0,29 :		: 1,50 :	
: 1697 :	: 1,27 :		: 2,00 :		: 40 :		: 0,34 :		: 1,00 :	

#### IV. LES CORRELATIONS MULTIPLES

Il est inutile de détailler les nombreuses corrélations multiples effectuées sur les résultats analytiques pris trois à trois. En effet, si l'on considère l'expression du coefficient de corrélation multiple (en annexe, Volume II), on constate que  $R_x(yz)$  est une fonction de l'ensemble des coefficients de corrélation totale  $R_{xy}$ ,  $R_{xz}$  et  $R_{yz}$ . L'interdépendance entre les majeurs va pouvoir se marquer nettement et une corrélation forte entre deux variables va influencer sur la troisième. Ainsi, toutes les liaisons  $\text{SiO}_2$ ,  $(\text{CaO} - \text{X})$  ou  $\text{CaO}$ ,  $(\text{SiO}_2 - \text{X})$  sont pour la plupart très fortes du fait de la liaison intense  $(\text{SiO}_2 - \text{CaO})$  et de l'importance quantitative de ces deux majeurs.

Le même phénomène se reproduit d'ailleurs dans les corrélations  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $(\text{NaO}_2 - \text{X})$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $(\text{K}_2\text{O} - \text{X})$  ou B,  $(\text{SiO}_2 - \text{X})$  ou B,  $(\text{CaO} - \text{X})$  du fait de l'intense liaison des couples  $(\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O})$ ,  $(\text{B} - \text{SiO}_2)$  ou  $(\text{B} - \text{CaO})$ . Dans les cas précédents, les corrélations multiples trois à trois ont des valeurs absolues  $> 0,99$ , pour des crédibilités  $> 99\%$ .

On se rend mieux compte alors de l'influence que peut avoir l'interdépendance entre les majeurs sur la distribution des traces. On trouve ainsi que les corrélations avec B, Ni, Sr sont en grande partie dues à l'interdépendance des majeurs, tandis que celles observées avec Pb, Sn, Ga, V et Cu semblent plutôt indépendantes de cette interaction. Il est par ailleurs confirmé que les couples n'ayant que leurs seules corrélations partielles significatives, ne présentent aucune corrélation multiple avec une troisième variable.

Les liaisons des couples  $(\text{CaO} - \text{MgO})$  et  $(\text{CaO} - \text{Sr})$  n'offrent pas de relations très intenses avec l'âge (0,64) ; cependant à travers les échantillons étudiés, on constate au cours du Jurassique, un accroissement assez régulier du rapport Sr/1000 Ca (Tableau 14), ce qui correspond assez bien localement aux résultats observés par de nombreux auteurs (K.H.Wolf et al., 1967), quant à l'augmentation de la teneur en Sr par rapport à Ca au cours des temps géologiques.

TABLEAU 14

Réf.	: Age en millions d'années :	Sr/1000 Ca :
24	: 166	: 0,30 :
95	: 164	: 0,40 :
1095	: 163	: 0,50 :
09 et 19	: 153	: 0,80 :
58	: 152	: 1?43 :

## V. CONCLUSIONS

A la fin de cette étude du faciès oolitique, il faut rassembler les caractéristiques géochimiques les plus marquantes qui sont apparues au cours de ce travail, de façon à pouvoir ultérieurement comprendre s'il s'agit en fait de propriétés spécifiques au faciès, ou généralement observables dans les milieux carbonatés, quels qu'ils soient.

On remarque dans le tableau 15 des teneurs moyennes des éléments chimiques étudiés, celles dont les écarts relatifs, en pourcents, sont les plus faibles et qui par cela même peuvent être caractéristiques du faciès. Du point de vue des "majeurs-mineurs", avec un écart relatif inférieur à 20 %, on trouve les titres en  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  et l'on peut écrire pour les calcaires oolitiques marins :

52,50 %	< $\text{CaO}$	< 53,50 %
41 %	< $\text{CO}_2$	< 42 %
0,60 %	< $\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 0,88 %
0,37 %	< $\text{MgO}$	< 0,49 %
0,05 %	< $\text{Na}_2\text{O}$	< 0,07 %
0,07 %	< $\text{K}_2\text{O}$	< 0,09 %
0,38 %	< $\text{H}_2\text{O}^-$	< 0,48 %

On peut ajouter à cela que  $\text{P}_2\text{O}_5$  reste de l'ordre de 0,02 % et que dans les sédiments uniquement d'origine marine, le baryum ne dépasse pas 200 p.p.m.

Le bore oscille entre 8 et 15 p.p.m. et si l'on considère les éléments-traces dont les écarts relatifs sur la valeur moyenne sont inférieurs à 10 %, on peut écrire :

4 p.p.m.	< Pb	< 5 p.p.m.
3 p.p.m.	< Ga et Cu	< 4 p.p.m.
276 p.p.m.	< Sr	< 317 p.p.m.

Le rapport Pb/Sn est de l'ordre de 1, tandis que Ni/Cu reste strictement supérieur à 1, le sens du rapport étant maintenu, même en considérant des variations extrêmes et opposées de l'écart moyen.

Na et K sont liés par une forte corrélation positive, et le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  peut être considéré comme une caractéristique du gisement. 76 % des valeurs de ce rapport sont inférieures à 1.

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  assez faible oscille entre 0,8 et 4 et doit être également retenu pour caractériser un affleurement.

La tétralogie ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ), ainsi que l'antagonisme ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ), dominent l'ensemble des corrélations totales.

TABLEAU 15

Valeur moyenne de la composition  
chimique des calcaires oolitiques marins.

: %	: Moyennes sur 44 éch.	: Variances	: Ecartstypes $\sigma$	: $\sigma_m t$	: Ecartst relatifs %
: SiO <sub>2</sub>	: 1,46	: 1,65	: 1,28	: 0,41	: 28
: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,80	: 0,34	: 0,58	: 0,19	: 24
: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,74	: 0,20	: 0,44	: 0,14	: 19
: FeO	: 0,13	: 0,01	: 0,12	: 0,04	: 31
: CaO	: 52,86	: 1,85	: 1,36	: 0,48	: 1
: MgO	: 0,43	: 0,03	: 0,18	: 0,06	: 14
: Na <sub>2</sub> O	: 0,06	: 0,001	: 0,03	: 0,01	: 17
: K <sub>2</sub> O	: 0,08	: 0,002	: 0,04	: 0,01	: 13
: TiO <sub>2</sub>	: 0,02	: 0,001	: 0,03	: 0,01	: 50
: MnO	: 0,03	: 0,001	: 0,03	: 0,01	: 33
: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,02	: 0,000	: 0,01	: 0,003	: 15
: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,43	: 0,03	: 0,17	: 0,05	: 12
: CO <sub>2</sub>	: 41,53	: 2,53	: 1,59	: 0,51	: 1
: p.p.m.	:	:	:	:	:
: B	: 8,49	: 15,62	: 3,95	: 1,26	: 15
: Pb	: 4,29	: 0,86	: 0,93	: 0,30	: 7
: Sn	: 4,15	: 2,33	: 1,52	: 0,49	: 12
: Ga	: 3,39	: 0,74	: 0,86	: 0,27	: 8
: Cu	: 3,46	: 1,17	: 0,90	: 0,29	: 8
: Ni	: 4,56	: 3,65	: 1,91	: 0,61	: 13
: Sr	: 296,34	: 4 165,09	: 64,54	: 20,62	: 7

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 %  $t = 2,021$ .

Ainsi, le strontium (dans l'environnement marin) présente une teneur moyenne de 296 p.p.m. qui induit un rapport Sr/1000 Ca de 0,36. L'histogramme de la figure 3 indique que le mode de cette expression se situe entre 0,3 et 0,4.

La distribution des éléments mineurs : Na, K, Ti, Mn, Fe<sup>3+</sup> semble lognormale.

Les distributions des traces ( V, Sn, Cu et Ni) sont à tendance lognormale, tandis que celles de (B, Pb, Ga et Sr) restent certainement arithmétiques.



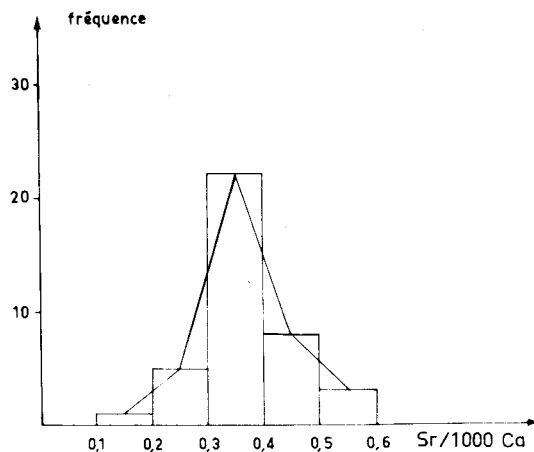


Fig. 3 - Fréquence des valeurs du rapport Sr/1000 Ca dans les calcaires oolitiques.

Cu et Ni présentent avec CaO des corrélations positives et bien entendu négatives avec SiO<sub>2</sub>.

Pb, Ga et Sr et peut-être Ba sont caractérisés, dans l'ensemble, par des corrélations positives avec SiO<sub>2</sub>, donc négatives avec CaO.

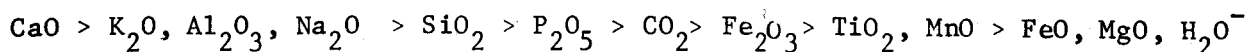
La seule liaison significative observée pour MgO s'effectue positivement avec Cu.

B a toujours avec CaO une liaison négative, tandis que vis à vis de SiO<sub>2</sub>, son comportement est ambigu : il a une corrélation totale positive forte et une corrélation partielle négative. En outre, B présente avec K une corrélation positive très importante et telle que le rapport  $10^3 \frac{B}{K} O$  semble pouvoir être considéré comme une caractéristique du gisement. Pour les sédiments marins, plus de 90 % des valeurs calculées restent comprises entre 0,50 et 1,50.

Le nickel présente deux importantes liaisons dont l'une, toujours positive avec Ga, se retrouve non seulement dans l'étude d'ensemble, mais également au niveau de la plupart des gisements à échantillonnage suffisant. L'autre relation correspond au couple (Fe<sup>2+</sup> - Ni) qui, bien qu'avec des signes différents, se rencontre au niveau de plusieurs gisements et semble surtout négative.

Les liaisons (Ni - Ga) et (Ni - Fe<sup>2+</sup>) devraient avoir un certain intérêt dans l'étude des calcaires oolitiques.

Si l'on considère le nombre d'intervention des différents oxydes dans des corrélations totales, confirmées par les corrélations partielles, on peut écrire par ordre de fréquence décroissante :



En définitive, il semble que des corrélations stratigraphiques entre calcaires

oolitiques ou supposés antérieurement comme tels, pourraient être facilités ou étayés en considérant les limites ou les valeurs intrinsèques des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$ ,  $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}/\text{Ga}$ , et  $\text{Ni}/\text{FeO}$ .

Remarque : Les corrélations multiples à trois variables n'apportant pas suffisamment de renseignements au niveau du faciès, elles seront abandonnées momentanément, jusqu'à ce qu'il soit possible d'introduire l'âge comme paramètre dans l'étude des corrélations, ou lors d'une compilation des résultats portant sur l'ensemble des sédiments calcaires (chapitre IX).

---



C H A P I T R E   I I I

LES CALCAIRES RECIFEAUX ET PERIRECIFEAUX

C H A P I T R E III

=====

LES CALCAIRES RECIFAUX ET PERIRECIFAUX

	pages
A. GENERALITES	54
B. DETAIL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS GISEMENTS	55
- Calcaire "pisolitique" de Montainville (04)	"
- Corallien de Mortagne (09)	"
- Frasnien de la région de Givet (18)	57
- Argovo-Rauracien de l'Ardenne (19)	58
- Barrémien d'Orgon (20)	"
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	59
- Givétien supérieur de Couvin (21)	60
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	61
- Frasnien inférieur de la région de Givet (22)	63
- Tournaisien supérieur de Dinant (31)	"
- Frasnien de la région de Trélon (32)	"
- Givétien de l'Avesnois (Hon-Hergies), (40)	"
- Viséen du Boulonnais (46)	64
- Argovien de Sombacour (70)	"
- Frasnien de Diou-Gilly (72)	"
- Givétien de l'Avesnois (Glageon), (91)	65
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	"
- Frasnien de l'Avesnois (92)	66
- Argovien du Boulonnais (96)	70
C. LES CORRELATIONS DANS LE FACIES RECIFAL	"
I. Corrélations totales	"
1. Corrélations "majeurs-mineurs"	"
2. Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
II. Corrélations partielles	73
1. Corrélations partielles à trois variables	"
2. Corrélations partielles proprement dites	74
III. Interprétation des liaisons observées	"
1. Liaisons significatives avec SiO <sub>2</sub>	77

	53
	pages
a) $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	77
b) $\text{SiO}_2 - \text{Sr}$	"
2. Liaisons significatives avec $\text{Al}_2\text{O}_3$	78
a) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	"
b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	"
3. Liaisons significatives avec $\text{Fe}_2\text{O}_3$	"
a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	"
b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}$	"
4. Liaisons significatives avec $\text{FeO}$	"
a) $\text{FeO} - \text{K}_2\text{O}$	80
b) $\text{FeO} - \text{MnO}$	"
c) $\text{FeO} - \text{Sn}$	"
d) $\text{FeO} - \text{CO}_2$	"
5. Liaisons significatives avec $\text{MgO}$	"
a) $\text{MgO} - \text{CaO}$	"
b) $\text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$	"
c) $\text{MgO} - \text{MnO}$	"
6. Liaisons significatives avec $\text{Na}_2\text{O}$	"
7. Liaisons significatives avec $\text{K}_2\text{O}$	82
a) $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	"
b) $\text{K}_2\text{O} - \text{Ga}$	"
8. Liaisons avec $\text{MnO}$	"
9. Liaisons significatives avec le vanadium	83
a) $\text{V} - \text{P}_2\text{O}_5$	"
b) $\text{V} - \text{Ga}$ et $\text{V} - \text{Ni}$	"
10. Liaisons significatives avec l'étain	"

#### D. CONCLUSIONS

---

A. GENERALITES.

Etant donné la large répartition et la diversité des roches carbonatées d'origine récifale ou périrécifale, une place relativement importante leur est ici réservée.

Il serait présentement vain de vouloir mettre en évidence des différences chimiques entre les diverses variétés de calcaires récifaux et d'effectuer les distinctions entre calcaires à Polypiers, à Stromatactis, à Stromatopores, à Mélobésiées... etc.

En effet, des organismes de différents types interviennent dans l'édification des sédiments récifaux et les distinctions que l'on y fait sont généralement basées sur le développement quantitatif d'un genre par rapport aux autres. Outre qu'il est difficile d'effectuer des prélèvements monogénésiques, l'ampleur de l'échantillonnage correspondant à une étude détaillée ne pourrait s'inscrire dans ce travail.

On se bornera donc à invoquer l'ensemble du faciès récifal. Cependant, dans les 78 échantillons considérés et prélevés dans 17 gisements différents une large place est réservée aux "calcaires à Polypiers".

Le détail de l'échantillonnage est rassemblé ci-dessous.

TABLEAU 16

Ref.	Etude et localisation approchée	Organismes dominant dans les prélèvements	âge en millions d'années
04	Montien de Montainville (Seine et Oise)	Mélobésiées	64
09	Oxfordien moyen de Mortagne (Orne)	Polypiers	153
18	Frasnien moyen de Givet (Ardennes)	large hétérogénéité	356
19	Argovo-Rauracien (Meuse)	Polypiers	152
20	Barrémien d'Orgon (Bouches du Rhône)	large hétérogénéité	112
32	Frasnien de la région de Trélon (Nord)	large hétérogénéité	356
40	Givétien de Hon-Hergies (Nord)	"	365

Tableau 16 (suite)

Réf.	Etude et localisation approchée	Organismes dominant dans les prélèvements	Age en millions d'années
46	Viséen du Boulonnais	large hétérogénéité	330
70	Argovien de Sombacour (Doubs)	Polypiers	154
72	Frasnien de Diou (Allier)	large hétérogénéité	356
91	Givétien de Glageon (Nord)	Stromatopores	361
92	Frasnien de l'Avesnois (Nord)	Stromatactis	356
96	Argovien du Boulonnais	large hétérogénéité	154

#### B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS (tableau 17)

Une remarque générale peut être faite à propos de  $TiO_2$ ,  $MnO$  et  $P_2O_5$  dont les concentrations sont systématiquement très faibles ou pratiquement nulles. Ce fait est surtout caractéristique pour  $TiO_2$  dont 85 % des teneurs ne sont pas décelables par les procédés habituels de l'analyse chimique globale.

De même aucune teneur en baryum supérieure à 200 p.p.m. n'est observée dans les différents échantillons, bien que l'éventail d'échantillonnage horizontal et vertical soit assez large.

##### - Calcaire "pisolitique" de Montainville (04).

Il se caractérise par des teneurs pratiquement nulles en  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$  et  $P_2O_5$ . Les quantités de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $FeO$  sont très basses dans cette roche contenant en moyenne 97 % de  $CaCO_3$ . Le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est faible (0,49). Toute la silice est sous forme de minéraux argileux d'ailleurs très peu représentés ( $Na_2O > K_2O$ ). En effet, en raison de leurs potentiels ioniques différents, respectivement 1,03 et 0,75,  $Na^+$  et  $K^+$  sont séparés : il se produit une absorption préférentielle de  $K^+$  dans les minéraux argileux, tandis que  $Na^+$  reste en solution (K.Rankama, T.G. Sahama, 1950).

Le strontium varie entre 100 et 200 p.p.m. et le rapport  $Sr/1000 Ca$  reste assez bas (0,18).

##### - Corallien de Mortagne (09).

$TiO_2$  et  $MnO$  restent indécélables dans tous les échantillons sauf en 02 ou



TABLEAU 17

Compositions chimiques moyennes des différents  
gisements du faciès récifal

Réf.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
04	0,41	0,89	0,28	0,01	54,43	n.d.	0,05	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,56	43,82
09	1,47	1,15	0,87	0,04	52,88	0,18	0,04	0,12	0,01	0,01	0,02	0,42	40,30
18	2,01	1,67	0,65	0,36	52,07	0,36	0,05	0,21	n.d.	0,01	0,01	0,27	39,78
19	1,22	0,77	0,44	0,04	53,85	0,38	0,04	0,06	"	0,01	0,01	0,31	41,30
20	0,19	0,48	0,22	0,02	54,82	0,04	0,07	0,03	"	n.d.	n.d.	0,29	44,11
21	1,93	1,19	0,57	0,10	52,53	0,44	0,04	0,19	0,02	0,01	0,01	0,39	39,73
22	2,03	1,05	0,56	0,13	52,36	0,74	0,03	0,12	n.d.	0,01	0,01	0,37	40,38
31	3,14	2,05	0,52	0,25	48,72	2,57	0,08	0,30	0,01	0,04	0,13	0,44	41,15
32	0,26	0,60	0,37	0,02	54,13	n.d.	0,09	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,24	44,00
40	2,00	0,65	0,72	0,09	51,30	2,04	0,06	0,15	"	0,01	n.d.	0,51	43,14
46	0,41	0,56	0,26	n.d.	53,98	0,32	0,05	0,03	"	n.d.	0,01	0,35	43,62
72	0,47	0,78	0,52	0,07	53,80	0,33	0,03	0,07	"	0,01	0,01	0,37	41,17
91	1,14	0,64	0,36	0,12	53,48	0,49	0,04	0,05	"	n.d.	0,01	0,38	40,45
92	2,11	1,55	0,55	0,22	52,30	0,20	0,05	0,22	0,10	0,01	0,02	0,39	38,90
96	3,72	0,81	1,16	0,27	51,19	0,40	0,05	0,10	0,02	0,03	0,04	0,56	39,40

n.d. : non déterminé (la teneur correspondante est inférieure à 0,1 % pour MgO et inférieure à 0,01 % en ce qui concerne les autres oxydes).

Tableau 17 (suite)

Teneurs moyennes en traces des différents gisements du faciès récifal.

Réf.:	B	Pb	Sn	Ga	Cu	Ni	Sr
04	7	4	4	6	5	9	156
09	10	3	5	3	3	4	240
18	8	4	4	3	3	3	200
19	6	3	6	4	4	3	466
20	5	4	4	5	4	11	70
21	24	3	4	4	4	4	375
22	7	3	4	4	4	3	296
31	7	4	6	3	4	3	230
32	6	4	3	4	4	4	220
40	11	4	2	4	7	7	204
46	7	5	2	4	5	7	136
72	5	39	4	3	4	4	63
91	5	3	4	4	4	5	189
92	5	3	4	3	23	4	250
96	13	5	4	3	3	2	253

Ba reste systématiquement < 200 p.p.m.

la teneur en  $Al_2O_3$  atteint simultanément sa plus forte valeur (1,68 %). On relève en même temps l'augmentation de  $P_2O_5$  et  $H_2O^-$  tandis que CaO présente son titre minimum. On se rappellera qu'une partie de Mn et Ti dépend de l'importance de la fraction détritique, étant absorbée à la surface des minéraux argileux qui ici composent la quasi-totalité des apports terrigènes. Ces éléments sont d'ailleurs bien représentés, puisque l'on trouve des quantités de silice supérieures à 2 %, et d'alumine supérieures à 1,50 %. Le bore peut atteindre 14 p.p.m., là où le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est le plus élevé : donc cet élément croît avec la teneur en quartz (G. Ataman, 1967). Le strontium a une valeur moyenne de 240 p.p.m., pour 94 % de  $CaCO_3$ . Les teneurs en étain sont supérieures à celles du plomb.

- Frasnien de la région de Givet (18).

$TiO_2$  n'est décèle que dans un échantillon (04). Les titres en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  sont respectivement supérieurs à 2 et 1,5 %. Par opposition à la très faible

quantité de quartz observée, ils indiquent une nette participation des éléments détritiques sous forme de minéraux argileux ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,16$ ), responsables vraisemblablement des traces de cobalt relevées en analyse semi-quantitative.

Bien que la pigmentation laisse supposer une grande richesse en fer ferrique, le titre en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est pas particulièrement important. Cependant, la teneur totale en fer est pratiquement la plus élevée de tous les gisements étudiés dans ce chapitre. Paradoxalement, dans ce milieu a priori oxydé, c'est le fer ferreux qui permet ce résultat, avec le titre le plus considérable observé pour  $\text{FeO}$  (Moyenne 0,36 %). Il faut donc supposer que le pigment peut se présenter sous forme de goethite ou de lépidocrocite ( $\text{FeO},\text{OH}$ ).

Les quantités de strontium (200 p.p.m. en moyenne) et de  $\text{CaO}$  (93 %), conduisent à un rapport moyen  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  de 0,25, tandis que  $\text{Ba}$  oscille de 20 à 50 p.p.m. (semi-quantitative).

Le magnésium est très inégalement réparti et la roche atteint 4 % de dolomite en  $\text{O}_5$ , où l'on rencontre également un peu de sulfure.

#### - Argovo-Rauracien de l'Ardenne (19).

A l'instar de 09 (Corallien de Mortagne) dont il est l'homologue, l'Argovo-Rauracien de l'Ardenne ne présente des teneurs en  $\text{MnO}$  et  $\text{TiO}_2$  décelables qu'au niveau de l'échantillon le plus riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De même, on relève simultanément une augmentation substantielle de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ , tandis que  $\text{CaO}$  est au minimum de sa teneur.

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , comme précédemment, est tantôt supérieur, tantôt inférieur à 1 avec une valeur moyenne identique à celle de 09, soit 1,96. Les teneurs en étain sont encore, ici, supérieures à celles du plomb et le titre moyen de  $\text{Na}_2\text{O}$ , le même qu'en 09 : 0,04 %.

Les différences interviennent lorsque l'on considère  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Sr}$ . 19 est un peu plus magnésien et un peu moins potassique que 09. D'autre part, sa teneur en  $\text{Sr}$  pour une quantité voisine en  $\text{CaO}$  (96 %) est bien plus considérable (moyenne 466 p.p.m.), ce qui conduit à un rapport  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  de l'ordre de 0,55, presque double du précédent. La simultanéité de ces différents faits suggère que les sédiments récifaux (19) sub-contemporains de ceux de Mortagne se sont déposés dans des eaux d'une salinité nettement supérieure.

#### - Barrémien d'Orgon (20).

##### a) Composition chimique.

Ce faciès du Barrémien est caractérisé par une extrême pureté en ce qui concerne le  $\text{CaCO}_3$  (jusqu'à 98 %), ainsi qu'une très grande homogénéité

malgré les dimensions extrêmes (dépassant 250 m) de l'échantillonnage. Les quantités de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont pauvres et si un échantillon s'avère un peu moins calcique, on observe une augmentation de l'alumine dont les teneurs sont systématiquement supérieures à celles de la silice ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,71$  en moyenne). Simultanément le titre en  $\text{K}_2\text{O}$  reste extrêmement faible et à l'exception de 06, où la silice atteint presque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est très supérieur à 1 (en moyenne 4,51, le plus élevé de la série étudiée).

On ne trouve dans cette roche ni  $\text{TiO}_2$ , ni  $\text{MnO}$ , ni  $\text{P}_2\text{O}_5$  en quantité mesurable ; seuls 03 et 05 contiennent un peu de magnésie (0,20 %) et il n'y a pas de fer ferreux dans 40 % des échantillons. Quant au strontium, ses teneurs sont étonnement basses, pouvant descendre au-dessous de 50 p.p.m., ce qui représente une exception remarquable, dans l'ensemble des roches carbonatées étudiées. On ne peut ici imputer la disparition du strontium, à la recristallisation. En effet, la roche, d'aspect crayeux, n'a recristallisé qu'aux endroits où abondent les coquilles ; dans ce cas (0320) on observe la teneur la plus élevée du gisement, à savoir 120 p.p.m. De ce fait, le rapport  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  devient particulièrement faible (0,09). On note enfin quelques teneurs un peu exceptionnelles en nickel dans les échantillons 03 à 06, atteignant en particulier 29 p.p.m. dans 04.

b) Corrélations totales : (tableau 18).

Dans un essai de corrélation effectué sur le gisement d'Orgon, on s'aperçoit de la faiblesse du rôle des éléments "majeurs-mineurs" qui n'ont entre eux qu'une covariance réduite, pour ne pas dire inexistante.

On relèvera les quelques corrélations "majeurs-mineurs" significatives résultant de l'antagonisme  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , (ce qui prouve bien que dans cette roche, la silice n'a pratiquement aucune influence), il vient :

$\text{SiO}_2 - \text{MgO} = + 0,72$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{lnFe}_2\text{O}_3 = - 0,66$
$\text{SiO}_2 - \text{CO}_2 = - 0,71$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} = - 0,91$
$\text{MgO} - \text{lnH}_2\text{O}^- = - 0,75$	$\text{Na}_2\text{O} - \text{lnK}_2\text{O} = + 0,72$

Il est d'ailleurs utile de préciser que les liaisons où intervient  $\text{MgO}$  sont fort douteuses ( $\text{MgO}$  n'étant mesurable que dans 20 % des échantillons).

Les traces jouent un rôle considérable, notamment le plomb, le gallium, le vanadium et surtout le nickel, (tableau 18), dont toutes les relations avec les mineurs, à l'exception de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sont négatives.

Ce que l'on remarque, c'est le comportement simultané des traces : Pb, Ga, V, Ni, Vis à vis de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Ces relations sont systématiquement des antagonismes qui sont régulièrement améliorés par l'utilisation des

TABLEAU 18

=====

Liaisons "majeurs-mineurs-traces" dans  
le Barrémien d'Orgon.

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
:SiO <sub>2</sub>	-0,69 <sup>+</sup>							
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0,71	
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							-0,75°	
:CaO							-0,75	
:MgO		0,75			0,74			
:Na <sub>2</sub> O	0,72 <sup>+</sup>	-0,89 <sup>+</sup>		-0,83°	-0,79°		-0,64°	
:K <sub>2</sub> O		-0,67 <sup>+</sup>		-0,69 <sup>+</sup>				
:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		-0,70°		-0,69°	-0,87°	-0,83	-0,90	
:CO <sub>2</sub>	0,78a				-0,68			0,77
:B					-0,80a	0,80		
:Pb				0,87°	0,79			
:Ga					0,85		0,73a	
:V							0,83a	

+ Liaisons "Log-Log"

Liaisons "Semi-Log", a : affecter du logarithme les éléments de la ligne supérieure

° : affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la colonne de gauche.

logarithmes des teneurs en mineurs. Na<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> doivent avoir une distribution lognormale. C'est vraisemblablement la raison pour laquelle les traces qui suivent plus facilement ce type de distribution se lient à ces deux mineurs, qui en réalité ne semblent pas avoir de relation commune significative. On remarquera enfin que la corrélation (Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O) dirige les liaisons observables avec Pb et V et que le bore présente une relation négative avec SiO<sub>2</sub>, ce qui est assez inhabituel et met l'accent sur le rôle tout à fait particulier des faibles quantités de silice observées. Selon toute vraisemblance, cette silice n'appartient pas à une fraction détritique mais à une phase de néoformation.

- Givétien supérieur de Couvin (21).a) Composition chimique.

Très pauvre en quartz, ces calcaires qui peuvent atteindre des teneurs en silice supérieures à 4 % (08) et en  $Al_2O_3$  supérieures à 1 %, sont assez riches en minéraux argileux. Ce fait est confirmé par l'importance relative du bore, jusqu'à 48 p.p.m. (dont les teneurs sont d'ailleurs très inégalement réparties) et le rapport  $Na_2O/K_2O$  très inférieur à 1, qui montre que l'élément détritique est prépondérant sur la "lignée chimique". On observe des teneurs en  $TiO_2$  mesurables, uniquement dans les échantillons contenant plus de 1,50 % d' $Al_2O_3$ .

Dans l'ensemble, la roche présente une hétérogénéité assez nette due, comme on peut s'en apercevoir en lame mince, à de rapides variations du faciès périrécifal car subissant les venues d'une vase carbonatée réductrice : les sulfures sont largement représentés en 08. Ainsi, on voit tripler les teneurs en Sr entre 05 et 08 et le rapport Sr/1000 Ca fluctue en conséquence. Cependant la valeur moyenne de 0,46 est une des plus élevées de la série, (tableau 20)/

On notera la présence d'un peu de molybdène dans les échantillons micritiques 07 et 08 qui sont également les plus riches en étain et en strontium.

#### b) Corrélations totales.

La phase argileuse de la fraction détritique détermine en grande partie la covariance de la distribution des éléments (tableau 19). L'interdépendance ( $Al_2O_3 - TiO_2$ ) domine la distribution du bore qui n'est lié qu'avec le logarithme du titre de ces oxydes, eux-même en étroite relation de par leurs logarithmes.

D'autre part, le titane intervient également dans le groupement ( $K_2O - Na_2O - TiO_2$ ) qui régit la distribution du nickel.

Comme en (20), la silice n'a qu'un rôle tout à fait secondaire dans la covariation des éléments chimiques. On observe même une relation négative entre  $SiO_2$  et Ga liés positivement à CaO, alors que le gallium suit habituellement la phase détritique. CaO n'a également que peu de liaisons et du point de vue des traces, on ne peut y rattacher que les variations positives de Ga.

On retiendra la liaison négative ( $Na_2O - \ln Ni$ ) déjà observée en (20), la distribution probablement lognormale du nickel et le fait que les liaisons significatives entre cet élément et les minéraux sont toutes négatives.  $MgO$ ,  $P_2O_5$  et Cu n'interviennent absolument pas dans la covariance générale.

Entre les traces, où le strontium joue un rôle prépondérant, on relèvera les corrélations positives :

$$\ln B - \ln Sn = 0,75$$

$$\ln Sr - \ln Pb = 0,76$$

TABLEAU 19



Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces" dans le Givétien de Couvin (Belgique)

	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	B	Pb	Sn	Ga	V	Ni	Sr
:SiO <sub>2</sub>	: 0,81°	:	:	:	:	:	: -0,76 <sup>+</sup>	:	: -0,83 <sup>+</sup>	:	:	:
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,87	:	: 0,93a	:	: 0,74°	:	:	:	:	:	:
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,93	: 0,77	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:FeO	:	: -0,76a	:	:	: -0,75a	:	:	:	: 0,81 <sup>+</sup>	: -0,76	:	: 0,76
:CaO	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:Na <sub>2</sub> O	:	:	: 0,83	: 0,88	:	:	:	:	:	:	: -0,71a	:
:K <sub>2</sub> O	:	:	:	: 0,87	:	:	:	:	:	:	: -0,82a	:
:TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	: 0,79°	:	:	:	:	:	: -0,81a	:
:MnO	:	:	:	:	: 0,83	:	:	:	:	: 0,73°	:	:
:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:	:	:	:	:	:	: -0,82a	:	:	:	:
:CO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,80	:	:

+ ,a,° : Conventions habituelles (c f. tableau 18).

$$\ln Sr - \ln Sn = 0,83$$

$$\ln Ga - \ln Ni = 0,73$$

et la liaison négative :

$$\ln Sr - \ln Ni = -0,73 ; \text{ toutes ont un caractère logarithmique.}$$

- Frasnien inférieur de la région de Givet (22)

Décelables uniquement en 04, les teneurs en  $TiO_2$  et  $MnO$  sont liées à une augmentation simultanée de  $P_2O_5$  et  $H_2O^-$  (à l'instar de ce qui se produit en 09 et 19). La roche, dépourvue de quartz, contient une phase argileuse non négligeable ( $SiO_2 > 2\%$  et  $Al_2O_3 > 1\%$ ).  $MgO$ , très dispersé, peut être suffisant, pour faire de 04 un calcaire magnésien, avec 6,40 % de dolomite. Les quantités d'étain sont supérieures à celles de plomb.

Pour 93 % de  $CaO$ ,  $Sr$  atteint presque 300 p.p.m. de titre moyen, d'où un rapport  $Sr/1000 Ca$  de 0,36. On remarquera la présence d'un peu de cobalt en 01 et 02.

- Tournaisien supérieur de Dinant (31)

Les deux échantillons correspondants sont différents l'un de l'autre en ce sens que 02 est un calcaire dolomitique franc, contenant 21,22 % de dolomite. De ce fait, il recèle plus de  $MnO$  (0,06 %) et de  $FeO$ , les ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  pouvant diadochiquement remplacer  $Mg^{2+}$  avec facilité. De même,  $Sn$  atteint 6 p.p.m. dans les 2 échantillons ( $Sn/Pb > 1$ ).

La fraction argileuse est importante ( $SiO_2 > 3\%$  ;  $Al_2O_3 > 2\%$ ) le quartz n'étant pas observable. Cependant, on ne constate pas d'augmentation simultanée des teneurs en traces et le strontium ne dépasse pas 260 p.p.m., ce qui, en 02 pour 83 % de  $CaO$ , permet d'atteindre un rapport  $Sr/1000 Ca$  de 0,36. On observe également la présence de sulfures et le baryum oscille entre 20 et 50 p.p.m. (semi-quantitative).

- Frasnien de la région de Trélon (32).

Calcaire très pur (97 % de  $CaCO_3$ ), cette roche contient peu d'éléments détritiques et présente plus d'alumine que de silice. Par suite, les quantités de  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$  et  $P_2O_5$  n'ont pu être décelées ;  $K_2O$  y est peu représenté, ce qui rend le rapport  $Na_2O/K_2O$  très supérieur à 1. Il y a néanmoins un peu de cobalt là où  $Al_2O_3$  s'accroît, soit en 0532.  $Sr/1000 Ca$  atteint la moyenne de 0,26.

- Givétien de l'Avesnois (Hon-Hergies), (40).



Le gisement est quelque peu hétérogène du point de vue des éléments majeurs. CaO peut varier de 86 à 95 %, SiO<sub>2</sub> de 0,64 à 4,56 %. Les bancs échantillonnés sont plus ou moins dolomités avec 6,40 à 13,70 % de dolomites. Ainsi 02,03 et 04 sont-ils magnésiens tandis que 01 et 04 deviennent franchement dolomitiques. La matière organique associée aux sulfures est largement représentée dans les échantillons les plus riches en MgO : 0440 ou 0140. Simultanément, augmentent les quantités de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit la phase argileuse (quartz rare). Ce qui laisse à penser que certains bancs sont dus à de véritables boues sapropéliques. On remarque l'absence totale de TiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Il n'y a donc pas eu formation de dérivés organophosphorés (même en 04). On notera des teneurs en bore supérieures à 10 p.p.m. et l'enrichissement en Cu (10 p.p.m.) des horizons les mieux pourvus en matière organique.

Le strontium est stable (200 p.p.m.) et le rapport Sr/1000 Ca oscille peu autour de 0,25. Il existe un peu de molybdène en 01 et de cobalt en 03, 04, 05.

#### - Viséen du Boulonnais (46)

Il s'agit d'un calcaire très pur (96 % de CaCO<sub>3</sub>) par conséquent SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est < 1 et simultanément Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O est > 1, le potassium ne pouvant être présent en forte quantité. FeO, TiO<sub>2</sub> et MnO ne sont pas décelés à l'analyse. Il y aurait entre 20 et 50 p.p.m. de baryum en 04 et 05 (semi-quantitative). Quant au strontium, il est faiblement représenté (moyenne 136 p.p.m.) ; de ce fait, le rapport Sr/1000 Ca n'est pas élevé et avoisine celui de 04 soit 0,16. (tableau 20).

#### - Argovien de Sombacour (70)

Riche en substance argileuse, mais pauvre en quartz, cet échantillon d'Argovien ne contient pas de TiO<sub>2</sub> ni de MnO mais par contre on y constate une augmentation des teneurs en bore (17 p.p.m.) et en strontium (330 p.p.m.) par rapport à la moyenne générale.

#### - Frasnien de Diou-Gilly (72)

Les échantillons correspondants sont caractérisés par une hétérogénéité assez large dans les teneurs en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En particulier SiO<sub>2</sub> varie de 0,08 % à 1,13 %. Par suite, les teneurs de la phase argileuse sont très fluctuantes et K<sub>2</sub>O peut n'être que très faiblement représenté (03), ce qui inverse, dans le même gisement, le rapport Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O.

L'affleurement n'est pas très étendu et les phénomènes se produisent

à quelques mètres d'intervalle indiquant par là de rapides variations dans l'alimentation en éléments détritiques.

La roche peut atteindre une extrême pureté : 03 titre 98,5 % de  $\text{CaCO}_3$ . Elle ne contient pas de  $\text{TiO}_2$ .

Le plomb est important dans deux niveaux voisins. Le titre de cet élément fluctuant varie de 6 à 85 p.p.m. sur 3 mètres de distance verticale. Il faut insister sur les très faibles teneurs en strontium (63 p.p.m. en moyenne), les plus basses enregistrées dans l'ensemble des faciès périrécifaux étudiés et uniquement comparables aux données se rapportant au Barrémien d'Orgon. Cependant, dans le cas présent, ce fait s'explique par l'intense recristallisation observable en lame mince et tendant à faire disparaître jusqu'aux articles d'Echinodermes, pourtant d'une grande résistance (L. Cayeux, 1935).

- Givétien de l'Avesnois (Glageon), (91).

a) Composition chimique.

Une certaine hétérogénéité apparaît dans les teneurs en silice et à une échelle moindre, en alumine. Ce calcaire à Stromatopores procède d'une totale recristallisation et l'enrichissement de certains bancs en quartz idiomorphes ou en filons xénomorphes provient de solutions exogènes. D'où une imprégnation plus ou moins anarchique de la roche, au hasard des possibilités de précipitation. Ce fait est certifié par les teneurs en bore, faibles, relativement peu dispersées, caractéristiques d'une roche carbonatée pauvre en éléments détritiques et n'augmentant pas au niveau des pics siliceux. Un autre argument favorable à l'inexistence de phase détritique originelle est l'absence de titane.  $\text{MnO}$  n'est décelable qu'en 02,  $\text{MgO}$  peut varier de 0 (10 - 11) à 1 % (08). Le sulfure est présent dans tous les échantillons. 1191, prélevé isolément à 7 km à l'E de la carrière de Glageon, a subi un apport siliceux et il ne se distingue des 10 premiers échantillons que par un manque total de phosphate et par des teneurs légèrement plus élevées en Ni, V et surtout en Sr (300 p.p.m. par rapport à un maximum de 220 en 0791). Ainsi, le rapport Sr/1000 Ca valant en moyenne 0,21 à Glageon, monte à 0,36 au niveau de Wallers-Trélon (11). On se souviendra que Kulp et al. (1952) indiquent un rapport de 0,13 dans des Stromatopores dévoniens.

b) Corrélations totales.

Elles sont le fait d'une indépendance très large des éléments "majeurs-mineurs" et reflètent l'introduction anarchique d'éléments étrangers au cours de la cristallisation. Ceci est net pour la silice, qui mis à part l'antagonisme avec CaO, ne possède qu'une seule liaison négative et faible avec  $\text{FeO}$ ,

provenant sans nul doute de sa dépendance avec CaO, lié positivement au fer ferreux. Ce groupement (FeO - CaO - SiO<sub>2</sub>) est parfaitement indépendant du reste des éléments. MgO dont la distribution semble lognormale, est suffisamment lié au potassium pour influencer d'une manière identique sur la distribution du strontium. Dans les deux cas 45 à 46 % de la distribution des teneurs en Sr sont induits par MgO et K<sub>2</sub>O.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne présente qu'une seule corrélation avec H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Cette dépendance est vraisemblablement due au fait que le pigment ferrugineux observé dans la plupart des échantillons est constitué d'un hydroxyde. Les quelques corrélations totales significatives, "majeurs-mineurs-traces" sont les suivantes :

Corrélations positives.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - lnNa <sub>2</sub> O	= 0,78
lnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - lnH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	= 0,63
FeO - lnCaO	= 0,62
MgO - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 0,67
MgO - lnK <sub>2</sub> O	= 0,90

Corrélations négatives.

lnSiO <sub>2</sub> - lnCaO	= - 0,83
lnSiO <sub>2</sub> - lnFeO	= - 0,62
Ga - lnMgO	= - 0,69
Sr - lnMgO	= - 0,67
Sr - lnK <sub>2</sub> O	= - 0,68

On pourrait y ajouter une série de liaisons qui apparaissent simultanément entre les traces et CO<sub>2</sub> ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, par suite de l'apparente covariance de ces deux oxydes. Cependant P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> étant pratiquement constant dans tout le gisement soit 0,01 %, il ne semble pas très utile ni significatif de prendre en considération ses liaisons apparentes. On ne conservera donc que les relations, d'ailleurs toutes positives, entre CO<sub>2</sub> et les traces :

CO <sub>2</sub> - Pb	= 0,75	CO <sub>2</sub> - V	= 0,79
CO <sub>2</sub> - Ga	= 0,62	CO <sub>2</sub> - Ni	= 0,83

On retrouve le gallium lié à la famille carbonatée.

En ce qui concerne les relations entre traces, on remarquera surtout l'absence d'antagonisme, et parmi les corrélations positives, l'intense liaison lnPb - lnNi (0,96), à la base du "triangle logarithmique" covariant, (Pb - Ni - Cu).

Il vient pour les traces :

lnPb - lnCu	= 0,79	V - Ni	= 0,63
lnPb - lnNi	= 0,96	V - Sr	= 0,80
lnCu - lnNi	= 0,75	Ga - Sr	= 0,64

H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, B, Sn n'interviennent pas dans la covariance ; quant à MnO et TiO<sub>2</sub>, on ne peut rien en dire, étant donné que leurs teneurs sont trop faibles pour avoir été déterminées par voie humide.

TABLEAU 20

: Réf. :	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :	$\bar{m}_1$ :	Sr/1000 Ca :	$\bar{m}_2$ :	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ :	$\bar{m}_3$ :
: 0104 :	0,34 :		0,12 :		2,00 :	
: 0204 :	0,74 :	0,49 :	0,19 :	0,18 :	2,00 :	2,15 :
: 0304 :	0,69 :		0,16 :		1,75 :	
: 0404 :	0,22 :		0,21 :		2,50 :	
: 0504 :	0,48 :		0,24 :		2,50 :	
: 0109 :	0,73 :		0,32 :		0,38 :	
: 0209 :	1,21 :	1,90 :	0,32 :	0,29 :	0,38 :	0,29 :
: 0309 :	5,48 :		0,26 :		0,14 :	
: 0409 :	0,82 :		0,22 :		0,23 :	
: 0509 :	1,26 :		0,33 :		0,33 :	
: 0118 :	1,42 :		0,26 :		0,21 :	
: 0218 :	1,48 :	1,16 :	0,24 :	0,25 :	0,30 :	0,26 :
: 0318 :	1,36 :		0,24 :		0,11 :	
: 0418 :	1,04 :		0,24 :		0,22 :	
: 0518 :	0,50 :		0,25 :		0,45 :	
: 0119 :	6,71 :		0,59 :		0,71 :	
: 0219 :	0,74 :	1,96 :	0,55 :	0,55 :	0,83 :	0,72 :
: 0319 :	0,50 :		0,60 :		1,00 :	
: 0419 :	0,65 :		0,56 :		0,50 :	
: 0519 :	1,21 :		0,46 :		0,57 :	
: 0120 :	0,42 :		0,07 :		7,00 :	
: 0220 :	3,00 :		0,07 :		5,00 :	
: 0320 :	0,56 :		0,14 :		4,00 :	
: 0420 :	0,09 :	0,71 :	0,12 :	0,09 :	4,00 :	4,51 :
: 0520 :	0,60 :		n.d. :		4,00 :	
: 0620 :	0,95 :		0,07 :		0,65 :	
: 0720 :	0,24 :		0,09 :		5,00 :	
: 0820 :	0,35 :		0,12 :		8,00 :	
: 0920 :	0,46 :		0,07 :		4,50 :	
: 1020 :	0,41 :		0,07 :		3,00 :	
: 0121 :	0,74 :		0,42 :		0,44 :	
: 0221 :	1,26 :		0,36 :		0,14 :	
: 0321 :	1,32 :		0,27 :		0,30 :	

Tableau 20 (suite)

: Réf. :	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1000 Ca :	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$
: 0421 :	5,83	1,84	0,33	0,46	0,18	0,24
: 0521 :	0,94		0,29		0,29	
: 0621 :	1,03		0,40		0,17	
: 0721 :	1,53		0,62		0,25	
: 0821 :	2,08		0,96		0,17	
: 0122 :	2,61		0,37		0,21	
: 0222 :	1,30	1,92	0,46	0,36	0,21	0,34
: 0322 :	2,86		0,33		0,31	
: 0422 :	1,90		0,37		0,29	
: 0522 :	0,94		0,28		0,67	
: 0131 :	1,06	1,89	0,25	0,30	0,14	0,26
: 0231 :	2,71		0,36		0,38	
: 0332 :	0,45		0,21		2,00	
: 0432 :	2,29	0,96	0,28	0,26	9,00	4,67
: 0532 :	0,14		0,29		3,00	
: 0140 :	2,37		0,26		0,44	
: 0240 :	2,98	2,80	0,27	0,25	0,50	0,44
: 0340 :	2,00		0,24		0,58	
: 0440 :	5,07		0,27		0,24	
: 0540 :	1,60		0,24		0,44	
: 0146 :	0,88		0,17		1,33	
: 0246 :	0,54	0,77	0,12	0,16	1,50	1,45
: 0346 :	1,19		0,21		1,00	
: 0446 :	0,65		0,19		1,67	
: 0546 :	0,57		0,12		1,75	
: 0170 :	1,09		0,40		0,33	
: 0172 :	0,65		0,09		0,40	
: 0272 :	1,00	0,62	0,07	0,08	0,25	0,72
: 0372 :	0,20		0,07		1,50	

Tableau 20 (Fin)

: Réf. :	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :	$\bar{m}_1$ :	Sr/1000 Ca :	$\bar{m}_2$ :	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ :	$\bar{m}_3$ :
: 0191 :	1,54 :	:	0,18 :	:	0,63 :	:
: 0291 :	6,00 :	:	0,18 :	:	0,75 :	:
: 0391 :	0,67 :	:	0,24 :	:	1,00 :	:
: 0491 :	0,65 :	:	0,17 :	:	0,89 :	:
: 0591 :	1,09 :	2,81 :	0,21 :	0,21 :	0,80 :	0,97 :
: 0691 :	1,23 :	1,13 <sup>+</sup> :	0,22 :	:	0,67 :	:
: 0791 :	14,71 :	:	0,27 :	:	0,50 :	:
: 0891 :	1,17 :	:	0,21 :	:	0,43 :	:
: 0991 :	1,15 :	:	0,20 :	:	1,00 :	:
: 1091 :	1,34 :	:	0,36 :	:	1,50 :	:
: 1191 :	1,34 :	:	0,36 :	:	2,50 :	:
: 0192 :	0,96 :	1,36 :	0,32 :	0,27 :	0,29 :	0,23 :
: 0292 :	2,71 :	:	0,23 :	:	0,18 :	:
: 0196 :	2,79 :	:	0,32 :	:	0,42 :	:
: 0296 :	6,65 :	4,62 :	0,30 :	0,32 :	0,56 :	0,51 :
: 0396 :	4,42 :	:	0,32 :	:	0,56 :	:
Moyenne générale	: 1,68 :	:	:	0,27 :	:	1,33 :
/78	:	:	:	:	:	:

<sup>+</sup> : à l'exception de 02 et 07.

Les deux échantillons, pris dans deux zones assez distantes du récif du "Château Gaillard" (Nord), ne présentent pas de différences véritablement fondamentales.

01, (prélevé dans la "zone rouge") est un peu moins riche en éléments détritiques que 02 qui contient 0,19 % de  $\text{TiO}_2$ , alors que cet oxyde n'est pas mesurable en 01. La teneur en Cu de 01 est également remarquable (42 p.p. m.).

La différence de pigmentation (rouge en 01 et grise en 02) ne peut s'interpréter par une augmentation de la teneur en fer qui est pratiquement la même dans les faciès gris et rouge soit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  valant 0,78 % dans 01 et 0,75 % dans 02, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,55$  % dans les deux échantillons).

Il est d'autre part curieux de constater que le niveau à sulfures (02) se situe au-dessus de la zone apparemment oxydée (01).

#### - Argovien du Boulonnais (96)

Contrairement à tous les échantillons précédemment étudiés, le calcaire de Brucquedale contient du quartz détritique (jusqu'à 5,39 % de  $\text{SiO}_2$ ). Cependant sa teneur en  $\text{CaCO}_3$  ne descend pas au-dessous de 90 %. On y remarque d'importantes et constantes quantités de fer ferrique, qui corroborent les observations faites en lame mince, à propos de la présence d'hématite.

Les quantités de bore sont supérieures à 10 p.p.m. et le strontium, avec une moyenne de 253 p.p.m. entraîne un rapport Sr/1000 Ca, quasi constant, de 0,32.

### C. LES CORRELATIONS DANS LE FACIES RECIFAL.

#### I. LES CORRELATIONS TOTALES

On peut les caractériser par un développement considérable des liaisons logarithmiques. En effet, 80 % des coefficients de corrélations à tests significatifs sont améliorés par l'utilisation du logarithme des deux variables, ou de l'une ou l'autre d'entre-elles.

##### 1) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 21).

Il apparaît dans la covariation générale que les distributions de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  ne présentent pas de dépendances significatives avec le milieu chimique environnant.

La relation la plus intense reste l'antagonisme ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) auquel se trouve lié l'ensemble des corrélations totales. En effet, toutes les liaisons avec CaO ou  $\text{CO}_2$  sont négatives, alors que celles avec  $\text{SiO}_2$  sont positives.

Une exception néanmoins réside dans les deux liaisons d'assez faible intensité qui font intervenir  $\text{Na}_2\text{O}$ , positivement lié à  $\text{CO}_2$  (sans l'être avec CaO) et négativement à  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

On peut considérer également que la distribution de MgO est lognormale car toutes ses liaisons sont améliorées par l'utilisation des logarithmes. Dans les relations les plus intenses, on retiendra ( $\ln\text{SiO}_2 - \ln\text{K}_2\text{O}$ ), ( $\ln\text{Fe}_2\text{O}_3 - \ln\text{K}_2\text{O}$ ) et ( $\ln\text{CO}_2 - \ln\text{P}_2\text{O}_5$ ).

##### 2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces". (tableau 22).

TABLEAU 21

Corrélations totales "majeurs-minieurs" dans le faciès récifal.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
:SiO <sub>2</sub>	: 0,51 <sup>+</sup>	: 0,69 <sup>+</sup>	: 0,56	: -0,83	: 0,59 <sup>+</sup>	: 0,79 <sup>+</sup>	: 0,42a	: 0,45a	: 0,52 <sup>+</sup>	:	: -0,67 <sup>+</sup>
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,43	: 0,46	: -0,52°	: 0,32 <sup>+</sup>	: 0,65	: 0,35 <sup>+</sup>	: 0,29	: 0,50	:	: -0,39 <sup>+</sup>
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	: 0,43	: -0,62	: 0,47 <sup>+</sup>	: 0,72 <sup>+</sup>	: 0,43a	: 0,44a	: 0,41 <sup>+</sup>	:	: -0,51 <sup>+</sup>
:FeO	:	:	:	: -0,57	: 0,34 <sup>+</sup>	: 0,61	: 0,35a	: 0,38a	: 0,30	:	: -0,60
:CaO	:	:	:	:	: -0,72°	: -0,73	: -0,44a	: -0,51a	: -0,45	:	: 0,44
:MgO	:	:	:	:	:	: 0,61 <sup>+</sup>	: 0,24 <sup>+</sup>	: 0,37	: 0,69 <sup>+</sup>	:	: -0,54°
:Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	:	: -0,40 <sup>+</sup>	:	: 0,36
:K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	: 0,40	: 0,43 <sup>+</sup>	: 0,56 <sup>+</sup>	:	: -0,66°
:TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	: 0,77°	: 0,32 <sup>+</sup>	: 0,22a	: -0,30
:MnO	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,39	:	:
:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,22a	: -0,73 <sup>+</sup>

<sup>+</sup>, a, ° : Conventions habituelles (c f. : tableau 18).





De nombreux points particuliers doivent être considérés à propos des relations ainsi mises en évidence.

Du point de vue des liaisons avec les majeurs, les éléments-traces se scindent en trois groupes à l'intérieur desquels on note des différences marquées par rapport à ce qui fut observé pour les calcaires oolitiques.

-Pb, Sn et Cu constituent un ensemble indépendant, ne subissant que peu ou pas, l'influence de la covariation générale imposée aux autres traces par les majeurs. Ainsi Pb, qui ne présente que deux corrélations, avec MnO et SiO<sub>2</sub>, se lie à ces oxydes avec des signes contraires malgré l'interdépendance positive (MnO - SiO<sub>2</sub>). Le même phénomène se produit pour Cu, positivement lié à MgO et à CO<sub>2</sub> alors que les distributions de ces deux oxydes sont antagonistes.

- Dans le groupe des traces variant positivement avec CaO, on relève Ga, V et Ni. Le fait que le vanadium et surtout le gallium se séparent du témoin primordial de la fraction détritique, (SiO<sub>2</sub>), s'explique difficilement à ce stade. On pourrait penser que ceci est attribuable au manque de cohérence dans la distribution de la silice. En effet, il a été mis en évidence que dans certains carbonates étudiés au cours de ce chapitre, de la silice exogène a pu venir imprégner la roche d'une façon plus ou moins anarchique, durant la diagenèse. On peut également penser que, dans la plupart des gisements où SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieur à 1, SiO<sub>2</sub> n'est pas représentatif d'une lignée détritique mais de la faible fraction silicatée néoformée. Une autre explication consisterait à invoquer l'accumulation de matière organique originelle, liée à CaCO<sub>3</sub> et très développée dans le faciès récifal. On sait que certains éléments se trouvent parfois accumulés dans de telles conditions, notamment V ou Ni (R.W.Fairbridge et al., 1967) et Ga (K.A. Vlasov 1966).

- Pour les traces liées négativement à CaO, donc positivement à SiO<sub>2</sub>, on trouve Sr et B dont les nombreuses relations sont toutes améliorées par l'utilisation du logarithme de leurs teneurs.

- Aucune corrélation avec les traces n'affecte Na<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> et la distribution lognormale de MgO se trouve renforcée par ses liaisons uniquement logarithmiques avec les traces (aucune liaison normale n'est significative). 50 % de ces corrélations sont d'ailleurs semi-logarithmiques du type (X - lnMgO).

- Les relations "traces-traces" - font apparaître nettement la covariation de la trilogie (Ga - V - Ni) dont les valeurs absolues des coefficients de corrélation sont les plus importantes. D'autre part, l'étain qui se comportait comme un élément indépendant vis à vis des "majeurs-mineurs" entre aussi largement que V et B dans les interdépendances entre traces. Si l'on étudie la valeur absolue des coefficients de corrélation, on peut conclure que dans leur distribution, B,

TABLEAU 22

Corrélations "majeurs-mineurs-traces" dans le  
faciès récifal.

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
:SiO <sub>2</sub>	: 0,40 <sup>+</sup>	: -0,29 <sup>+</sup>		: -0,45a	: -0,35 <sup>+</sup>		: -0,57 <sup>+</sup>	: 0,52 <sup>+</sup>
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,35 <sup>+</sup>			: -0,24			: -0,31 <sup>+</sup>	: 0,38 <sup>+</sup>
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,55a			: -0,52°	: -0,47°		: -0,63°	: 0,54 <sup>+</sup>
:FeO			: 0,41*	: -0,44a	: -0,44a		: -0,54a	: 0,32°
:CaO	: -0,35a			: 0,37	: 0,32		: 0,45a	: -0,37a
:MgO	: 0,22			: -0,42°	: -0,39°	: 0,25a	: -0,35 <sup>+</sup>	: 0,28°
:K <sub>2</sub> O	: 0,52 <sup>+</sup>			: 0,60 <sup>+</sup>	: -0,54°		: 0,58 <sup>+</sup>	: 0,49 <sup>+</sup>
:TiO <sub>2</sub>	: 0,44°			: -0,22°			: -0,41 <sup>+</sup>	: 0,37°
:MnO	: 0,32 <sup>+</sup>	: 0,22 <sup>+</sup>		: -0,25 <sup>+</sup>			: -0,29 <sup>+</sup>	
:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			: 0,39°	: -0,59°	: -0,55°	: -0,25 <sup>+</sup>	: -0,62 <sup>+</sup>	: 0,42
:CO <sub>2</sub>			: -0,33 <sup>+</sup>	: 0,55 <sup>+</sup>	: 0,55 <sup>+</sup>	: 0,26 <sup>+</sup>	: 0,64 <sup>+</sup>	: 0,41
:B					: -0,22°		: -0,23°	: 0,39 <sup>+</sup>
:Pb								: -0,33 <sup>+</sup>
:Sn						: -0,25 <sup>+</sup>	: -0,39 <sup>+</sup>	: 0,38
:Ga					: 0,62	: 0,24 <sup>+</sup>	: 0,68a	: -0,28a
:V							: 0,70	: -0,47a
:Cu							: 0,33 <sup>+</sup>	
:Ni								: -0,57a

<sup>+</sup>, a, ° : Conventions habituelles (c.f. tableau 18).

Pb, Sn, Cu, Ni et Sr ont une tendance nettement lognormale tandis que Ga et V conservent une tendance arithmétique.

## II. CORRELATIONS PARTIELLES

### 1. Corrélations partielles à trois variables (Tableau 23)

Nombreuses sont les liaisons décelées par les corrélations totales, qui se trouvent confirmées par des corrélations partielles à trois variables. Néanmoins on pourra constater certaines modifications importantes. Ainsi,

MgO et surtout  $TiO_2$  voient infirmées 50 % de leurs liaisons, notamment avec  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et FeO, tandis que de nouvelles relations apparaissent pour NaO, pratiquement indépendant dans la covariance générale.

Si l'on considère la fréquence d'intervention des oxydes dans des corrélations totales confirmées par des corrélations partielles, on peut écrire :  $K_2O > CaO > MnO > Fe_2O_3$ ,  $FeO > CO_2 > P_2O_5$ ,  $Al_2O_3 > SiO_2 > MgO > Na_2O > TiO_2 > H_2O^-$ .

On conservera les données de ce type de corrélations partielles à titre de comparaison avec des gisements à faible échantillonnage, dont on soupçonne une origine périrécifale.

## 2) Corrélations partielles proprement dites. (tableau 24).

24 % des relations décelées par les corrélations totales se trouvent seulement confirmées par les corrélations partielles qui montrent que Pb et Cu n'ont aucun rôle.

On remarque qu'une grande partie des liaisons avec MgO et  $TiO_2$  est infirmée ou simplement disparaît. MgO perd en particulier toute relation significative vis à vis des traces, ainsi que  $TiO_2$  et, fait important, CaO.

La liaison ( $SiO_2 - Al_2O_3$ ) devient négative, phénomène dont l'explication a été tentée au précédent chapitre.

Du point de vue des traces, à l'exception de Pb et Cu qui perdent toute dépendance vis à vis des autres éléments, il faut noter que le nickel ne présente aucune corrélation totale avec les "majeurs-mineurs".

Un certain nombre de relations, non décelées en corrélations totales, deviennent significatives. Sans exagérer l'importance de leur utilité, on relèvera qu'elles sont limitées à  $H_2O^-$  (avec Sn, V et Ni), à  $Na_2O$ , soit ( $Na_2O-K_2O$ ) et à Sn où là, elles apportent une confirmation du comportement indépendant de cet élément trace, envisagé lors des corrélations totales. En effet, on aurait pu croire que Sn, présentant deux liaisons positives avec respectivement FeO et  $P_2O_5$  et une liaison négative avec  $CO_2$ , se rattachait aux traces dont la distribution est contrôlée par la fraction détritique ; mais la relation partielle négative ( $Sn - SiO_2$ ) prouve qu'il n'en est rien et que l'étain, ici, à une répartition parfaitement indépendante des majeurs.

Les dépendances fondamentales à l'intérieur de la trilogie (Ga - V - Ni) sont confirmées intégralement par les corrélations partielles.

### III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVÉES.

TABLEAU 23

Corrélations partielles à trois variables dans  
le faciès récifal.

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>
:SiO <sub>2</sub>	: 0,43 <sup>+</sup>	: -0,87 <sup>+</sup>	:	: 0,22	: 0,37 <sup>+</sup>	:	: 0,37 <sup>+</sup>	: 0,34 <sup>+</sup>	: 0,34 <sup>+</sup>	: -0,56 <sup>+</sup>
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,28 <sup>+</sup>	: 0,27 <sup>+</sup>	: -0,58 <sup>+</sup>	:	: 0,54 <sup>+</sup>	:	: 0,33 <sup>+</sup>	: 0,47 <sup>+</sup>	: 0,44 <sup>+</sup>	: -0,44 <sup>+</sup>
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,28 <sup>+</sup>	: -0,64 <sup>+</sup>	:	: 0,50 <sup>+</sup>	:	: 0,35 <sup>+</sup>	: 0,31 <sup>+</sup>	: 0,33 <sup>+</sup>	: -0,33 <sup>+</sup>
:FeO	:	: -0,68 <sup>+</sup>	:	: 0,24	: 0,52 <sup>+</sup>	:	: 0,34 <sup>+</sup>	: 0,30 <sup>+</sup>	: 0,30 <sup>+</sup>	: -0,50 <sup>+</sup>
:CaO	:	: -0,68 <sup>+</sup>	:	: -0,73 <sup>+</sup>	: -0,29 <sup>+</sup>	:	: -0,25 <sup>+</sup>	: -0,36 <sup>+</sup>	: -0,26	: -0,26
:MgO	:	:	: 0,35	: 0,30 <sup>+</sup>	:	: 0,38 <sup>+</sup>	:	:	: 0,40 <sup>+</sup>	: 0,40 <sup>+</sup>
:Na <sub>2</sub> O	:	:	:	: 0,27	:	:	:	:	: 0,36 <sup>+</sup>	: 0,36 <sup>+</sup>
:K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	: 0,35 <sup>+</sup>	:	: 0,29 <sup>+</sup>	: 0,40 <sup>+</sup>	: 0,33 <sup>+</sup>	: -0,33 <sup>+</sup>
:TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	: 0,30 <sup>+</sup>	:	:	:	:
:MnO	:	:	:	:	:	:	:	: 0,40 <sup>+</sup>	:	: 0,40 <sup>+</sup>

+ = Coefficients confirmant les corrélations totales correspondantes.



TABLEAU 24

## Corrélations partielles proprement dites dans le faciès récifal.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	B	Sn	V	Ni	Sr
:SiO <sub>2</sub>	-0,56	-0,77 <sup>+</sup>	-0,56	:	:	0,29 <sup>+</sup>	-0,22 <sup>+</sup>	:	-0,22	:	:	0,37 <sup>+</sup>
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	-0,54 <sup>+</sup>	-0,58	0,38 <sup>+</sup>	:	0,38 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	0,29 <sup>+</sup>
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	-0,24	:	:	:	:	+	0,24	:	:	:	:
:FeO	:	:	:	0,25 <sup>+</sup>	0,33 <sup>+</sup>	-0,24	-0,26	:	0,23 <sup>+</sup>	:	:	-0,30
:CaO	:	:	-0,81 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:MgO	:	:	:	0,30 <sup>+</sup>	0,23 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	:
:Na <sub>2</sub> O	:	:	:	0,24	:	0,49 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:
:K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	-0,38	:	:	0,49 <sup>+</sup>	:	:	:	:
:TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	0,33 <sup>+</sup>	:	:	:	:	:	:	:
:MnO	:	:	:	:	:	0,22 <sup>+</sup>	:	0,32 <sup>+</sup>	:	:	:	:
:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	0,43 <sup>+</sup>	-0,23 <sup>+</sup>	:	-0,34
:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:	-0,27	0,34	-0,25	:
:CO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	-0,25 <sup>+</sup>	0,29 <sup>+</sup>	:	:
:Sn	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	0,40 <sup>+</sup>
:Ga	:	:	:	:	:	:	:	:	0,23 <sup>+</sup>	0,30 <sup>+</sup>	0,30 <sup>+</sup>	0,23
:V	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	0,41 <sup>+</sup>	:

<sup>+</sup> Coefficients confirmant les corrélations totales et partielles à trois variables. On ajoutera à cet ensemble les relations  $(K_2O - TiO_2) = 0,29^+$  et  $(K_2O - Ga) = -0,32^+$ .

De nombreuses relations entre éléments, décelées par les corrélations totales et confirmées par les corrélations partielles, ont une crédibilité supérieure ou égale à 95 % et il est utile d'essayer de rechercher la signification des dépendances les plus importantes.

1) <u>Liaisons significatives avec SiO<sub>2</sub></u>				CRp
		Rt	Rp	
lnSiO <sub>2</sub>	- lnCO <sub>2</sub>	= - 0,67	- 0,22	95 %
SiO <sub>2</sub>	- CaO	= - 0,83	- 0,77	99 %
lnSiO <sub>2</sub>	- lnP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 0,52	0,29	"
lnSiO <sub>2</sub>	- lnSr	= 0,52	0,37	"

Les interprétations des deux premières relations, dues à l'antagonisme : CaCO<sub>2</sub> - phase détritique, ont été développées au chapitre précédent.

a) SiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :

Malgré les faibles teneurs enregistrées pour P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, on peut admettre la présence d'un peu de phosphate de calcium dans 63 % des échantillons étudiés dans ce chapitre. Ainsi la communauté de rayon ionique (Si<sup>4+</sup> = 0,39 et P<sup>5+</sup> = 0,35) rendant les remplacements diadochiques possibles (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950), pourrait expliquer la liaison invoquée par introduction de Si<sup>4+</sup> dans les phosphates. Cependant, il semble plus vraisemblable de considérer le fait que le phosphore, biophile, est lié à la faune et que cette faune abonde à profondeur moyenne à faible, là où parviennent encore des éléments détritiques. Cette explication simple est corroborée par des corrélations totales et partielles observées entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'ailleurs, la quasi-totalité des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesurables se situe dans des échantillons contenant au moins 1 % de SiO<sub>2</sub>.

b) SiO<sub>2</sub> - Sr :

Les calcaires argileux contiennent plus de strontium que les calcaires purs (S.M. Katchenkov, 1959) et il existe une relation entre Sr et le résidu insoluble des roches carbonatées. Cette hypothèse est soutenue par Bausch (1968) bien qu'elle ait été contestée par Flügel et Wedepohl (1967). La liaison observée renforcée par la relation (Sr - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nécessite que l'on se range à l'avis des deux premiers auteurs en supposant que malgré sa solubilité et son potentiel ionique supérieur à 1, une partie de Sr<sup>2+</sup> est absorbée à la surface des minéraux argileux.

Ce phénomène est vraisemblablement secondaire et s'effectue pendant la diagenèse, au moment de la transformation de l'aragonite en calcite. Pour une même coordinance, Sr<sup>2+</sup> est un peu plus gros que Ca<sup>2+</sup>. Il est donc supporté plus facilement par le réseau cristallin de l'aragonite, isostructurale de la

strontianite, (E.T. Degens, 1965). Au cours de la diagenèse, lors de la transformation de l'aragonite instable des coraux en calcite, une partie de strontium serait exclue du réseau des carbonates et pourrait alors être absorbée par la phase argileuse intersticielle. Si il y a eu néoformation d'une partie de cette phase, elle est donc soit antérieure, soit contemporaine de la transformation de l'aragonite. On attribue d'ailleurs la faible teneur en Sr dans les récifs fossiles au fait qu'ils ont peu de résidus insolubles (W.M. Bausch 1968).

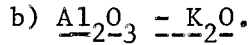
2) Liaisons significatives avec  $Al_2O_3$

		Rt	Rp	CRp
$lnAl_2O_3$	- CaO =	- 0,52	- 0,54	99 %
$Al_2O_3$	- $K_2O$ =	0,65	0,38	"
$Al_2O_3$	- $P_2O_5$ =	0,50	0,38	"
$lnAl_2O_3$	- $lnSr$ =	0,38	0,29	"

a)  $Al_2O_3$  - CaO :

Cette liaison négative, purement sédimentologique, est due à l'antagonisme existant entre la phase détritique argileuse recélant  $Al_2O_3$  et la phase biochimique présidant à l'élaboration de  $CaCO_3$ . On remarquera cependant que le coefficient de corrélation partielle est, en valeur absolue, légèrement supérieur à celui de la corrélation totale. Il est intéressant de rechercher une explication à ce phénomène. En effet, au cours de l'altération, chaque fois que la silice se combine, c'est en priorité avec l'alumine (G. Millot, 1964). Si l'alumine prédomine sur la silice, elle précipitera sous forme d'hydroxyde. Cependant  $Al(OH)_3$  est soluble sous forme de  $AlO_3H_2^-$  à pH basique, c'est-à-dire dans les eaux des pays calcaires et dans la zone superficielle des océans où le pH oscille entre 8 et 8,4. Dès lors, en mer si le pH change, ce qui se produit au moment de la précipitation de  $CaCO_3$  par dégagement de  $CO_2$ ,  $Al(OH)_3$  peut précipiter simultanément et se trouve alors lié positivement à CaO. (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950). Cette fraction alumineuse qui existe dans nombre d'échantillons analysés (où l'alumine domine la silice) va s'opposer à l'alumine détritique par son origine partielle qui teste l'estimation des quantités de deux variables non liées à l'ensemble des autres. Ainsi, la valeur absolue de la corrélation totale ( $Al_2O_3$  - CaO) sera plus faible que celle de la corrélation partielle. En outre, et ceci est important, si l'alumine "détritique" domine, la corrélation partielle reste négative ; dans le cas où l'alumine d'origine chimique serait plus considérable, on pourrait avoir entre CaO et  $Al_2O_3$  une relation positive pouvant parfaitement être de signe contraire à la corrélation totale.

Remarque : Dans le cas où le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est faible (l'alumine dominant la silice), il est possible d'affirmer que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du gisement correspondant provient de l'altération d'une région calcaire génératrice de solutions à pH suffisamment élevé pour permettre le transport de l'alumine (en région acide, il faudrait descendre à un pH inférieur à 5 ce qui est beaucoup moins probable). Dans ce chapitre, cette origine de l'alumine pourrait être conférée aux gisements 04 - 20 - 32 - 46 - et 72.

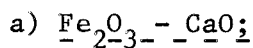


Déjà soulignée par Weber (1964), cette liaison simple mais relativement intense, provient de la fraction argileuse des sédiments étudiés. En effet, Al et K n'entrent pas dans la structure de la calcite (ou de la dolomite), à basse température.

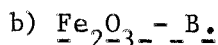
Ceci permet simplement de constater que la phase argileuse des calcaires récifaux est à dominance illitique. De fait, sans que cela puisse être une preuve formelle (par suite des fluctuations observées), la valeur moyenne du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de l'ensemble des roches étudiées présentement atteint 1,68 (1,77 dans l'illite). Millot (1964) conclue d'ailleurs que le milieu calcaire est capable d'assurer la néoformation de l'illite.

3) Liaisons significatives avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

	Rt	Rp	CRp
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} =$	- 0,62	- 0,24	95 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B} =$	0,39	0,24	"



Cette liaison négative fut observée par Ataman (1967), considérant un ensemble d'échantillons en provenance de faciès différents, comme une population unique. Elle entre dans le cadre de l'antagonisme  $\text{CaCO}_2$  - phase détritique : "The iron content of the carbonate sediments is, at least partly, caused by impurities present in geochemically irrelevant surroundings" (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950).



Le bore présent dans l'eau de mer s'accumule dans les hydrolysats et les oxydats. Une partie peut donc se trouver absorbée par l'hydroxyde ferrique au moment de sa précipitation. Cette relation fut également rapportée par Ataman (1967) comme étant caractéristique des faciès "dolomie", qu'il étudia.

4) Liaisons significatives avec  $\text{FeO}$ .



	Rt	Rp	CRp
FeO - K <sub>2</sub> O =	0,61	0,25	99 %
FeO - MnO =	0,24	0,33	"
lnFeO-lnSn =	0,41	0,26	95 %
FeO - CO <sub>2</sub> =	- 0,60	- 0,26	98 %

a) FeO - K<sub>2</sub>O.

Les teneurs en FeO sont les plus importantes, là où la roche contient des sulfures, c'est à dire là où il y a eu un apport de vase réductrice, donc d'une phase argileuse un peu plus développée. Par suite, il n'est pas étonnant de trouver une relation positive entre FeO et K<sub>2</sub>O. D'ailleurs, même si les corrélations partielles correspondantes ne sont pas significatives, FeO est positivement lié à SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par les corrélations totales.

b) FeO - MnO.

Cette dépendance est d'ordre purement géochimique en raison des propriétés diadochiques communes aux ions Fe<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> (rayons ioniques, potentiels ioniques, électronégativités, coefficient d'énergie réticulaire, voisins). Mn<sup>2+</sup> peut donc remplacer Fe<sup>2+</sup> là où il y a des sulfures (Mn<sup>2+</sup> est fondamentalement chalcophile), et là où l'on rencontre un peu de dolomite (Fe<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> peuvent se concentrer dans la structure de ce minéral en fonction de leurs classiques possibilités de substitution à Mg<sup>2+</sup>).

c) FeO - Sn.

Dans la partie superficielle de l'écorce, c'est Sn<sup>4+</sup> qui est le plus stable (P.Lapadu - Hargues 1968). Son rayon ionique (0,71) lui permet de remplacer Fe<sup>2+</sup> (0,74) par capture (K. Rankama T.G. Sahama 1950), ce qu'il fera dans les sulfures, Sn<sup>4+</sup> ayant des propriétés intensément chalcophiles.

d) FeO - CO<sub>2</sub>.

Cette liaison inscrite dans l'antagonisme CaCO<sub>3</sub> - phase détritique : Rt (FeO - CaO), est négative.

5) Liaisons significatives avec MgO

	Rt	Rp	CRp
MgO - lnCaO =	- 0,72	- 0,81	99%
lnMgO - lnK <sub>2</sub> O =	0,61	0,43	"
MgO - MnO =	0,37	0,23	95%

a) MgO - CaO;

Une partie de MgO est précipitée sous forme de carbonate en arrivant

dans l'eau de mer et  $\text{CO}_3\text{Mg}$  a tendance à combler les vides que laisse la dissolution de l'aragonite des calcaires récifaux au moment de la diagenèse (K.Rankama T.G. Sahama, 1950). Apparaît donc une dolomitisation parfois marquée (quelques pourcents) de certains faciès récifaux, surtout paléozoïques (18 - 21 - 31 40 et quelques échantillons de 91). Cette élimination du CaO au profit du MgO entraîne un antagonisme entre les deux parties considérées.

b) MgO - K<sub>2</sub>O.

K et Mg ne sont en fait associés que dans les faciès salifères. Ils ne présentent pas de propriétés diadochiques communes. Seule la configuration électronique de leur couche externe les rapproche :  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  possèdent huit électrons périphériques, respectivement :  $\text{K}^+$ , 3s<sup>2</sup> - 3p<sup>6</sup> ;  $\text{Mg}^{2+}$ , 2s<sup>2</sup>-2p<sup>6</sup>. Cependant, cela n'est pas suffisant pour expliquer leurs comportements engendrant la corrélation positive observée, assez intense.

c) MgO - MnO.

Cette liaison est géochimiquement du même ordre que celle qui unit FeO et MnO.  $\text{Mn}^{2+}$  ( $r = 0,91$ ,  $e = 170$ ,  $\text{EK} = 560$ ) remplace couramment  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0,66$ ,  $e = 174$  ;  $\text{EK} = 590$ ) dans la dolomite. On remarquera qu'il existe une corrélation totale positive entre MgO et FeO, bouclant ainsi la chaîne des covariances à l'intérieur de la trilogie (MgO - FeO - MnO).

6) Liaisons significatives avec Na<sub>2</sub>O.

Il n'en existe qu'une : Na<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> ( $\text{Rt} = 0,36$  ;  $\text{Rp} = 0,49$  ;  $\text{CRp} = 99\%$ ). Bien qu'ayant une faible corrélation partielle avec K<sub>2</sub>O, le sodium présente dans les calcaires récifaux un comportement indépendant et inattendu. En effet, le rapport moyen Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O atteint 1,33 alors que dans l'ensemble des roches calcaires, il devrait y avoir environ 7 fois plus de potassium que de sodium (G. Millot 1964).

Il faut attribuer cette indépendance du sodium à son caractère thalassophile, donc à sa haute solubilité : "il est hautement probable que les teneurs en Na, constatées dans certaines catégories de roches sédimentaires, les carbonates en particulier, tirent leur origine des eaux marines au sein desquelles ces sédiments se sont déposés". (P.Lapadu - Hargues 1968). Le sodium, observé au niveau des roches étudiées dans ce chapitre, ne peut être en relation qu'avec la salinité de la solution d'imprégnation contemporaine de la sédimentation. Na ne paraît pas, à cet instant, lié aux éléments constitutifs solides de la roche proprement dite, d'où son indépendance vis à vis de l'environnement chimique post-diagénétique. Les solutions salées ont, en effet, toute chance

de subsister longtemps dans les récifs initialement poreux, permettant ainsi le passage et la migration des fluides. (G.M. Friedman et J.E. Sanders, 1967).

La seule liaison observée (avec  $\text{CO}_2$ ) a certainement une logique : Mais pour le moment, on se contentera de constater le fait. Vu sa taille et son électronégativité,  $\text{Na}^+$  pourrait se substituer à  $\text{Ca}^{2+}$  et se rattacher aux éléments de la phase carbonatée. Cette explication n'est pas suffisante, car  $\text{Na}_2\text{O}$  n'a aucune liaison significative avec  $\text{CaO}$ .

7) Liaisons significatives avec  $\text{K}_2\text{O}$  :

	Rt	Rp	CRp
$\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 =$	+ 0,40	0,29	99 %
$\ln\text{K}_2\text{O} - \ln\text{Ga} =$	- 0,60	- 0,32	"
$\ln\text{K}_2\text{O} - \ln\text{B} =$	0,52	0,49	"

On ne reviendra pas sur la dernière relation, déjà envisagée au précédent paragraphe.

a)  $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  :

15 % seulement des échantillons contenant des teneurs décelables en  $\text{TiO}_2$ , il n'est pas utile d'accorder ici une importance excessive à l'examen de cette liaison. On rappellera simplement que dans le cycle sédimentaire, le titane est surtout concentré dans les résistats (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950) et que ses teneurs sont indicatrices des variations de l'apport détritique (K.H. Wolf et al. 1967). Il paraît donc logique que  $\text{TiO}_2$  soit lié aux éléments de la lignée détritique, en particulier à  $\text{K}_2\text{O}$ . Les corrélations totales associent d'ailleurs  $\text{TiO}_2$  également à  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{FeO}$ .

b)  $\text{K}_2\text{O} - \text{Ga}$  :

Ayant ordinairement son cycle induit par la distribution de l'aluminium, le gallium devrait suivre le comportement géochimique des éléments qui sont associés à Al, dans la même structure silicatée (G. Ataman 1967), celles des minéraux argileux. On serait en droit d'espérer, en toute logique, une liaison positive entre Ga et K. Or, il n'en est rien. On considérera donc momentanément cette relation comme une caractéristique de la famille des échantillons étudiés dans ce chapitre.

8) Liaisons avec  $\text{MnO}$

	Rt	Rp	CRp
$\ln\text{MnO} - \ln\text{TiO}_2 =$	0,77	0,33	99 %
$\ln\text{MnO} - \ln\text{P}_2\text{O}_5 =$	0,32	0,32	95 %

	Rt	Rp	CRp
lnMnO - B =	0,26	0,32	99 %

Il est vraisemblablement prématuré de vouloir interpréter les liaisons avec MnO, dont seulement 36 % des échantillons contiennent des teneurs supérieures ou égales à 0,01 %, donc mesurables. On se contentera de remarquer que la première corrélation avait été perçue par Ataman (1967) dans les dolomies, avec un signe négatif et la troisième avec un signe positif dans le même faciès.

9) Liaisons significatives avec le vanadium.

	Rt	Rp	CRp
V - lnP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	0,55	0,23	95 %
lnV - lnCO <sub>2</sub> =	0,55	0,29	99 %
V - Ga =	0,62	0,23	95 %
V - Ni =	0,70	0,41	99 %

a) V - lnP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Cette relation positive peut s'expliquer en supposant avec Gordon Smith (1962) que les propriétés diadochiques de V<sup>5+</sup> lui permettent de remplacer P<sup>5+</sup> dans les phosphates ou du moins dans les structures où P<sup>5+</sup> a la possibilité de s'intégrer.

b) V - Ga et V - Ni :

Ces deux liaisons ne sont pas exceptionnelles et se retrouvent fréquemment, même dans d'autres sédiments que les roches carbonatées calcaïques. Gendler (1963) note qu'il apparaît une étroite corrélation entre la distribution de V et Ni dans les dépôts du Crétacé supérieur de la partie centrale des KaraKoumov (U.R.S.S.), tandis que Moore et Henderson (1964) font état d'une relation fondamentale entre V et Ga dans des séries argileuses du Mississippi. On peut ajouter aux deux relations ci-dessus la liaison (Ga - lnNi) (Rt = 0,68, Rp = 0,30, CRp = 99 %) déjà observée et détaillée dans le précédent chapitre, complétant la covariation interne existant au sein du groupement des traces V, Ga, Ni (fig. 4) et qui se trouve dirigée par le nickel (étant donné la valeur absolue des trois coefficients de corrélation). Cette étroite dépendance des trois éléments peut être due à leur commune affinité pour la matière organique (R.W. Fairbridge et al. 1967) qui n'a pas manqué au cours de la genèse des roches étudiées et dont on retrouve les traces carbonées dans certains gisements.

10) Liaisons significatives avec l'étain :

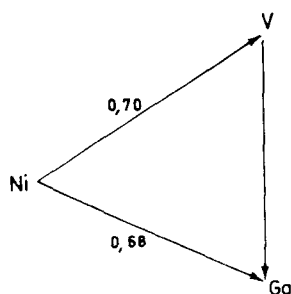


Fig. 4. - Covariance (V-Ga-Ni) dans le faciès récifal.

Outre ses relations avec FeO, Sn possède trois corrélations positives qui sont :

	Rt	Rp	CRp
InSn - InCO <sub>2</sub> =	- 0,33	- 0,25	95 %
Sn - InP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	0,39	0,43	99 %
Sn - Sr =	0,55	0,29	"

L'étain qui apparaît lors des corrélations totales comme un élément indépendant de la covariance générale du milieu chimique qui l'entoure, ne semble pas lié à la phase carbonatée.

La relation positive avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> serait due au fait que Sn<sup>2+</sup> peut remplacer Ca<sup>2+</sup> dans la structure des phosphates (K. Rankama, T.G. Sahama 1950). Elle n'implique pas une relation de même signe avec CaO, étant donné la faible participation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'ensemble des roches étudiées dans ce chapitre. Cependant, il est certain que l'ion Sn<sup>4+</sup> est plus stable que Sn<sup>2+</sup> et que la probabilité d'existence de l'ion deux fois ionisé est douteuse. On a d'ailleurs pu constater que Sn se trouve lié au fer ferreux, liaison induite par leur commune chalcophilie. Ceci élimine Sn<sup>2+</sup> au profit de Sn<sup>4+</sup> et rend délicate l'interprétation de la liaison avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> car la substitution diadochique ne peut plus être invoquée, d'autant que les échantillons suffisamment riches en phosphate sont généralement les plus réducteurs.

Quant à la relation (Sn-Sr) son interprétation est douteuse, elle peut être fortuite ou caractéristique du faciès.

#### D. CONCLUSIONS.

Au terme de ce chapitre il est utile de dégager quelles seraient les propriétés qui éventuellement pourraient être considérées comme des caractéristiques

du faciès récifal.

En premier lieu, si l'on considère la composition chimique moyenne de la famille étudiée (tableau 25), on constate que parmi les "majeurs-mineurs", les teneurs en  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  présentent un écart relatif inférieur à 20 % et pourraient vraisemblablement être utilisées comme indicateurs de l'environnement correspondant. Dès lors, on peut écrire que dans le faciès récifal :

52,6 %	<	CaO	<	53,6 %
41 %	<	CO <sub>2</sub>	<	42 %
0,41 %	<	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<	0,57 %
0,74 %	<	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<	1,06 %
0,31 %	<	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	<	0,45 %
0,04 %	<	Na <sub>2</sub> O	<	0,06 %

Du point de vue des traces :

6 p. p. m.	<	B	<	11 p. p. m.
182 p. p. m.	<	Sr	<	275 p. p. m.

tandis que Sn et Ga sont compris entre 3 et 4 p. p. m. avec des écarts relatifs inférieurs à 10 %.

Les rapports Pb/Sn et Ni/Cu sont supérieurs à 1, mais non formellement car restant soumis à d'éventuelles fluctuations antagonistes de l'écart moyen. Ga/Pb et Cu/Pb sont inférieurs à 1 dans des conditions identiques. Enfin  $10^3 \text{ B/K}_2\text{O}$  est de l'ordre de 9.

Des teneurs faibles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et surtout  $\text{SiO}_2$  (dont les titres moyens sont compris entre une limite inférieure plus faible que 1 % et supérieure ne dépassant pas 2 %) impliquent une très faible proportion d'éléments détritiques dans les calcaires récifaux. Le diagramme de la figure 5 indique que le mode du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  s'inscrit entre les limites 0,5 et 1,5.

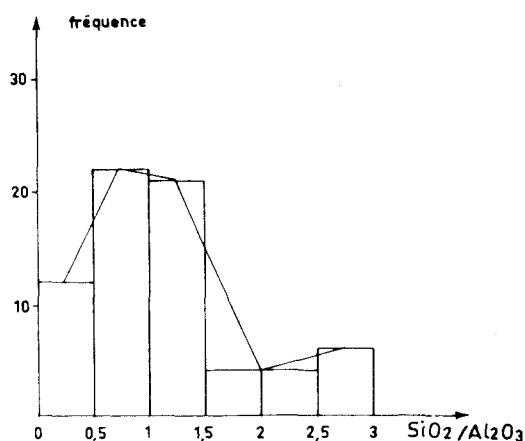


Fig. 5 .- Fréquence des valeurs du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le faciès récifal.

TABLEAU 25

Valeur moyenne des compositions chimiques  
des roches carbonatées du faciès récifal .

	: Moyennes	: Variances	: Ecart	: $\sigma_m^t$	: écarts relatifs	
	: sur 78 éch.:		: types $\sigma$		: en %	
:SiO <sub>2</sub>	: 1,32	: 1,45	: 1,21	: 0,36	: 27	:
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,90	: 0,28	: 0,53	: 0,16	: 18	:
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,49	: 0,07	: 0,26	: 0,08	: 16	:
:FeO	: 0,10	: 0,01	: 0,11	: 0,03	: 30	:
:CaO	: 53,12	: 2,57	: 1,60	: 0,48	: 1	:
:MgO	: 0,48	: 0,53	: 0,73	: 0,22	: 46	:
:Na <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,00	: 0,02	: 0,01	: 20	:
:K <sub>2</sub> O	: 0,10	: 0,01	: 0,09	: 0,03	: 30	:
:TiO <sub>2</sub>	: 0,01	: 0,001	: 0,02	: 0,007	: 100	:
:MnO	: 0,01	: 0,00	: 0,02	: 0,005	: 63	:
:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,01	: 0,00	: 0,02	: 0,006	: 46	:
:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,38	: 0,06	: 0,24	: 0,07	: 18	:
:CO <sub>2</sub>	: 41,54	: 4,18	: 2,04	: 0,61	: 1	:
:p, p.m.:						
:B	: 8,73	: 59,50	: 7,71	: 2,31	: 26	:
:Pb	: 5,10	: 90,71	: 9,52	: 2,85	: 56	:
:Sn	: 3,89	: 1,32	: 1,15	: 0,34	: 9	:
:Ga	: 3,76	: 0,98	: 0,99	: 0,30	: 8	:
:Cu	: 4,64	: 19,72	: 4,44	: 1,33	: 29	:
:Ni	: 5,42	: 17;40	: 4,17	: 1,25	: 23	:
:Sr	: 219,50	: 15540,28	: 124,66	: 37,36	: 17	:
:Ba	: < 200	:	:	:	:	:

L'intervalle de confiance est déterminé à 99 % : t = 2,647.

Une participation relativement étroite de SiO<sub>2</sub> à la covariance générale et l'absence de liaisons confirmées entre la silice ou l'alumine avec des éléments caractéristiques de la lignée détritique permettent de penser qu'une grande partie de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend actuellement d'une fraction néoformée. Celle-ci supplante la faible phase détritique, si tant est qu'il en existe une dans

tous les gisements. Plusieurs faits corroborent cette hypothèse :

- a) les corrélations totales négatives entre Ga, et  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- b) l'antagonisme hautement significatif (Ga -  $\text{K}_2\text{O}$ ) ;
- c) la liaison positive ( $\text{SiO}_2$  - Sr) qui implique l'entrée du strontium dans les minéraux argileux, après avoir été chassé de l'aragonite lors des recristallisations postdiagenétiques ;
- d) la faible fréquence d'intervention de  $\text{SiO}_2$  dans la covariance générale (+) ;
- e) la carence quasi totale de  $\text{TiO}_2$  qui ne peut être décelé que dans 15 % seulement des échantillons..

C'est ce phénomène de néoformation qui oblitère partiellement la scission habituellement nette entre le "détritique" et le "chimique".

Aucune teneur en baryum n'atteint 200 p.p.m. et le strontium se trouve généralement compris entre 182 et 257 p.p.m. avec, il faut le noter, les teneurs les plus basses jusqu'alors enregistrées (Frasnien de Diou et Barrémien d'Orgon où elles peuvent descendre au-dessous de 50 p.p.m.).

Compte tenu de la richesse en calcium, le rapport Sr/1000 Ca se révèle particulièrement faible, oscillant entre 0,08 et 0,55 moyenne 0,27. L'histogramme (figure 6), indique que le mode de ce rapport se situe entre 0,2 et 0,3, que

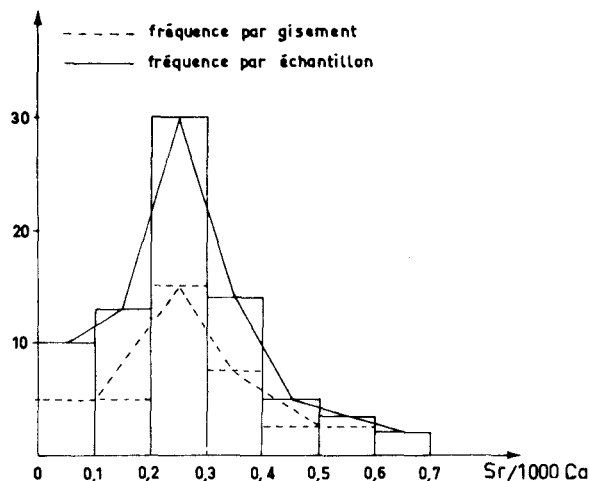


Fig. 6 - Fréquence des valeurs du rapport Sr/1000 Ca dans le faciès récifal.

l'on considère chaque échantillon séparément ou la moyenne par gisement. Ainsi, contrairement aux suppositions de Wolf et al. (1967), on rejoint la conclusion de Bausch (1968) : par suite du manque de résidu insoluble, les calcaires récifaux

(+) Le silicium est rapporté au 9ème rang des éléments actifs (corrélations partielles à trois variables.



demeurent particulièrement pauvres en strontium. On remarquera que Kulp et al., (1952) indiquent, pour des coelentérés paléozoïques, des rapports Sr/1000 Ca variant entre 0,12 et 1,62 : moyenne 0,22. La concordance des résultats avec ceux de Kulp, en ce qui concerne la valeur moyenne, est donc assez satisfaisante bien que les limites présentes soient plus étroites. Ces auteurs précisent en outre que les teneurs actuellement observées peuvent ne pas être représentatives du fossile lui-même. Il y a effectivement dans le faciès récifal, une relation entre le strontium et la fraction insoluble, décelée par des corrélations positives hautement significatives entre  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Sr. Il est cependant utile de préciser que dans ce cas, lorsque l'on parle de fraction insoluble, on envisage plutôt une origine néoformée que détritique : le strontium, exclu de la phase carbonatée lors de la disparition de l'aragonite, peut être absorbé par les minéraux néoformés dans la phase interstitielle. On soulignera donc que les liaisons ( $\text{SiO}_2$  - Sr) ou ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Sr) sont contemporaines de la diagenèse.

Une autre propriété importante à préciser ici dans l'environnement chimique du faciès récifal est le rôle de  $\text{Na}_2\text{O}$ . En effet, dans plus de 33 % des cas, le sodium est supérieur au potassium et le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  peut atteindre des valeurs très supérieures à 1, notamment dans 04 - 20 - 32. En conséquence, la valeur moyenne de ce rapport <sup>+</sup> reste supérieur<sub>e</sub> à l'unité (1,33). Ceci résulte de deux faits qui se conjuguent :

a) L'absence quasi-complète de phase détritique dans le milieu générateur du faciès récifal (absence de K) ;

b) la porosité relativement grande du sédiment originel qui permet la circulation des solutions sursalées et le piégeage des éléments qu'elles contiennent : "le sodium reste dans les solutions des roches sédimentaires alors que le potassium est en grande partie silicaté". (G. Millot 1964).

Les autres caractères qui se sont dégagés de l'étude du faciès récifal sont plus discrets, mais il se pourrait qu'ils n'en soient pas moins spécifiques.

- On notera l'apparition de la liaison géochimique (FeO - MnO) ; parallèlement à la pauvreté significative en titane, le manganèse est mal représenté. Seulement 35 % des échantillons en contiennent des quantités supérieures ou égales à 0,01 %. Il est vrai que le manganèse comme le fer, est surtout concentré dans les oxydats (K. Rankama et al. 1950) dont l'importance paraît ici extrêmement réduite, tandis que l'on constate au terme de l'étude de l'ensemble des corrélations, l'indépendance totale de  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Paradoxalement, la teneur moyenne en MnO est ici légèrement supérieure à celle de  $\text{TiO}_2$ .

---

<sup>+</sup> à ne pas confondre avec le rapport des valeurs moyennes (<1) voir tableau 25.

- L'ensemble des corrélations totales est amélioré par l'utilisation du logarithme des teneurs et dans les "majeurs-mineurs", la distribution de MgO suit une loi lognormale, qui par ailleurs, s'applique pratiquement à toutes les traces, en particulier au strontium. Une telle distribution de Sr avait d'ailleurs déjà été relevée par Turekian (1956a) pour l'ensemble des roches carbonatées.

Parmi les traces, seuls Ga et V conservent dans leur répartition une tendance arithmétique.

- L'augmentation de la salinité est décelée dans l'environnement de certains gisements, non seulement par l'accroissement du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , mais également par des augmentations simultanées de MgO et du rapport Sr/1000 Ca.

- En corrélations totales, l'interdépendance entre les majeurs est sans effet sur Pb, Sn et Cu. Inversement Ga, V et Ni sont liés positivement aux variations de la chaux, tandis que B et surtout Sr dépendent de celles de la silice.

- Enfin, il existe une covariance profonde au sein de la trilogie (Ga-V-Ni).

---



C H A P I T R E I V



LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES

## C H A P I T R E IV

=====

## LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES

	pages
A. GENERALITES	94
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	95
- Couvinien de la région de Givet (17)	"
- Frasnien de la région de Givet (18)	"
- Tournaisien supérieur de Soignies (23)	"
- Bathonien de Ranville (24)	96
- Bajocien de la région de Pouilly-en-Auxois (25)	"
- Bajocien de la région de May-sur-Orne (26)	"
- Argovien de la région de Commercy (27)	97
- Bajocien supérieur de la région d'Ornans (74)	98
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES	"
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
1. Corrélations "majeurs-mineurs"	"
2. Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	100
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	101
1. Corrélations partielles à trois variables	"
2. Corrélations partielles proprement dites	104
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	106
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	107
1. Liaisons significatives avec $\text{SiO}_2$	"
a) $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2 - \text{MnO}$	108
b) $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}^-$	"
2. Liaisons significatives avec $\text{FeO}$	"
3. Liaisons significatives avec $\text{MgO}$	109
a) $\text{MgO} - \text{TiO}_2$	"
b) $\text{MgO} - \text{B}$	"
4. Liaisons significatives avec $\text{Na}_2\text{O}$	110
5. Liaisons significatives avec $\text{P}_2\text{O}_5$	111
6. Liaisons significatives avec $\text{H}_2\text{O}$	"
a) $\text{H}_2\text{O}^- - \text{MnO}$	"
b) $\text{H}_2\text{O}^- - \text{Pb}$	"
7. Liaisons significatives avec $\text{CO}_2$	112

8. Autres liaisons significatives 112

D. CONCLUSIONS 113

I. COMPOSITION CHIMIQUE "

II. CORRELATIONS 116

## A. GENERALITES

=====

"Les calcaires à Entroques sont des roches très homogènes qui réservent aux organismes autres que les restes de Crinoïdes une place négligeable" et "où tout concourt à démontrer que les articles ont été souvent entraînés et accumulés en des points où les Crinoïdes n'ont pas vécu" (L. Cayeux, 1935). De plus, "l'absence quasi complète de minéraux clastiques détermine bien le milieu isolé auquel sont limités les remaniements et transports qui n'affectent pas les rapports entre ce milieu et la côte" (A. Carozzi, 1953).

Dans l'échantillonnage correspondant aux calcaires crinoïdiques, on retrouvera certains gisements déjà étudiés dans des séries précédentes. Ceci est dû à des prélèvements effectués dans des lieux où l'on pouvait observer de rapides variations latérales de faciès (18 - 24), ou plus simplement parce que la classification de l'échantillon correspondant est ambiguë (04 - 31 - 46 - 72), les débris d'Echinodermes pouvant être particulièrement nombreux dans certains aspects du faciès périrécifal. Il y a d'ailleurs de multiples analogies entre les milieux de développement des Coralliaires et celui des Crinoïdes (A. Carozzi, 1953).

Le détail de l'échantillonnage est présenté ci-dessous (tableau 26). Il correspond à 35 échantillons prélevés dans 12 gisements différents.

Tableau 26

Réf. :	Etage et localisation approchée	: Age en millions
:	:	: d'années
:	:	:
04 :	Montien "pisolitique" de Montainville (Seine-et-Oise)	: 64
17 :	Couvinien de la région de Givet (Ardennes)	: 370
18 :	Frasnien du Fort Condé, région de Givet (Ardennes)	: 356
23 :	Tournaisien supérieur de Soignies (Belgique)	: 341
24 :	Bathonien de Ranville (Calvados)	: 165
25 :	Bajocien de Pouilly-en-Auxois (Côte d'Or)	: 171
26 :	Bajocien de May-sur-Orne (Calvados)	: 165
27 :	Argovien de Commercy (Meuse)	: 154
31 :	Tournaisien supérieur de Dinant (Belgique)	: 341
46 :	Viséen du Boulonnais (Pas-de-Calais)	: 330
72 :	Frasnien du Diou (Allier)	: 356
74 :	Bajocien supérieur de la région d'Ornans (Doubs)	: 169
:	:	:

## B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS

=====

Pour les échantillons 04, 31, 46 et 72, on se reportera à l'étude effectuée précédemment dans le chapitre consacré aux calcaires récifaux. Une remarque générale doit être faite à propos de  $TiO_2$  dont 88 % des teneurs ne peuvent être décelées à l'analyse chimique ordinaire et sont donc inférieures à 0,01 %.

### - Couvinien de la région de Givet (17)

L'échantillon correspondant est une calcarénite à Entroques. La roche très détritique contient, rappelons-le, tous les minéraux constitutifs d'un granite sodi-potassique. Il y a néanmoins plus de 76 % de  $CaCO_3$  ainsi qu'un peu de dolomite (environ 7,3 %). La quantité de strontium y est remarquable : 1 480 p. p. m. et le rapport Sr/1 000 Ca extrêmement élevé : 2,19. Ce fait est en relation directe avec la présence de feldspath. (P. Lapaduhargues, 1968). De plus, il existe 25 p. p. m. de bore et un peu de cobalt.

### - Frasnien de la région de Givet (18)

Cette roche se particularise par son importante teneur en  $Fe_2O_3$  (4 %) dont il est difficile de déterminer l'origine car la lame mince en présente très peu. Les titres en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  sont également remarquables, valant respectivement 6,21 et 2,14 %, alors que l'on observe pratiquement aucune trace de quartz en lame mince et qu'une bonne partie du ciment est spathique. Il faut considérer que les zones micritiques non recristallisées sont principalement constituées d'une phase argileuse ferrifère. Sr atteint 370 p. p. m., d'où un rapport Sr/1 000 Ca assez élevé de 0,50. Quant au baryum, il se situerait entre 20 et 50 p. p. m. (semi-quantitative).

### - Tournaisien supérieur de Soignies (23)

A l'instar de ce qui avait été observé dans certains calcaires péri-récifaux (40), le "petit granite" de Soignies contient des substances organiques en quantité variable induisant une dolomitisation également diversifiée : 3,65 % de dolomite en 05 à plus de 20 % en 02 (calcaire dolomitique). On observe donc ici une dolomitisation secondaire organogène, sans formation de dérivés organo-phosphorés car  $P_2O_5$  n'est pas décelable à l'analyse. Ce milieu de dépôt n'est peut-être pas très éloigné des vases calcaréo-argileuses où vécurent les Crinoïdes. Les teneurs en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  sont également assez hétérogènes et le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  peut être supérieur ou inférieur à 1 selon les bancs échantillonnés (moyenne 0,89) ce qui indique une variation assez marquée de l'apport terrigène au cours du temps. Il apparaît que le seul échantillon



contenant suffisamment de  $TiO_2$  pour être décelé à l'analyse correspond au calcaire dolomitique. En outre, les teneurs en Sr varient en raison inverse de celles de MgO : la dolomitisation a donc été suffisante pour chasser une partie du strontium initial. Le rapport moyen Sr/1 000 Ca n'atteint que 0,25. On retiendra enfin des teneurs en bore dont la moyenne est une des plus élevées (11 p. p. m.) ainsi que la présence d'un peu de molybdène (en 02 et 05) et de cobalt (en 03).

- Bathonien de Ranville (24)

Le calcaire de Ranville, assez pur (94 % de  $CaCO_3$  en moyenne), ne contient aucune teneur en  $TiO_2$  décelable à l'analyse. Par contre, la silice et l'alumine sont assez bien représentées ainsi que le fer : la somme  $Fe_2O_3 + FeO$  atteint 1,57 % en 03. Dans cet échantillon, le titre en FeO est le plus élevé du gisement. On y observe également la seule teneur en MnO décelable et le plus fort titre en bore (13 p. p. m.).

- Bajocien de la région de Pouilly-en-Auxois (25)

C'est une roche qui contient  $CaCO_3$  en quantités remarquablement homogènes (de l'ordre de 94 % en moyenne) malgré une faible variation verticale de faciès observable en lame mince ; cette variation n'est d'ailleurs marquée que par une légère diminution de  $SiO_2$  ainsi que par une augmentation du nickel. Le titre moyen du bore est le plus élevé après 0217, soit 13 p. p. m. en moyenne. Le strontium, stable, oscille faiblement autour de 200 p. p. m. On remarquera l'absence de  $TiO_2$  et de  $P_2O_5$  et surtout les variations latérales des teneurs en MgO qui titrent jusqu'à 1,20 % en 02 (0,80 % en 01 sur la même verticale), faisant de 02 un calcaire magnésien mais indécelable 60 m plus à l'E (MgO < 0,01 %). Les variations d'aucun autre élément ne semblent vouloir se rattacher à ce phénomène vraisemblablement d'origine purement secondaire.

- Bajocien de la région de May-sur-Orne (26)

Dans les deux échantillons analysés, le seul véritable élément d'hétérogénéité est le titre en  $P_2O_5$  qui atteint 0,18 % (le plus élevé de la série) dans 01.

La silice n'est pas uniquement sous forme de minéraux argileux (on rencontre quelques quartz) et surtout il y a plus d' $Al_2O_3$  que de  $SiO_2$ . Etant donné la faible fraction du matériel détritique,  $Al_2O_3$  a pu cristalliser en gibbsite (G. Millot, 1964).  $K_2O$  est peu représenté et le rapport  $Na_2O/K_2O$  tend vers 1. On n'observe ni MgO, ni  $TiO_2$  (malgré 1,50 % de  $Al_2O_3$ ). La teneur en bore atteint 13 p. p. m.. Le rapport Sr/1 000 Ca descend à 0,16. Les teneurs importantes en fer ferrique (jusqu'à 1,67 % de  $Fe_2O_3$ ) sont dues à la proximité

immédiate de l'oolite ferrugineuse (J<sub>IVb</sub>).

- Argovien de la région de Commercy (27)

Tableau 27

Compositions chimiques moyennes des calcaires crinoïdiques

Réf.		04	23	24	25	26	27	72	74
		:	:	:	:	:	:	:	:
		:	:	:	:	:	:	:	:
SiO <sub>2</sub>	%	0,41:	1,13:	1,32:	0,65:	1,12:	0,20:	0,47:	1,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,89:	1,58:	0,64:	1,57:	1,50:	1,08:	0,78:	2,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,28:	0,35:	1,17:	0,57:	1,51:	0,25:	0,52:	0,30
FeO		0,01:	0,05:	0,23:	0,08:	0,19:	0,02:	0,07:	0,33
CaO		54,43:	50,42:	52,65:	52,39:	52,64:	53,20:	53,80:	50,90
MgO		n. d.:	2,09:	0,29:	0,40:	n. d.:	0,02:	0,33:	0,62
Na <sub>2</sub> O		0,05:	0,06:	0,05:	0,09:	0,08:	0,08:	0,03:	0,04
K <sub>2</sub> O		0,02:	0,07:	0,12:	0,10:	0,09:	0,02:	0,07:	0,12
TiO <sub>2</sub>		n. d.:	0,01:	n. d.:	n. d.:	n. d.:	n. d.:	n. d.:	n. d.
MnO		n. d.:	0,01:	n. d.:	0,01:	0,03:	n. d.:	0,01:	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		n. d.:	n. d.:	0,01:	n. d.:	0,13:	n. d.:	0,01:	0,11
H <sub>2</sub> O		0,56:	0,40:	0,53:	0,41:	0,42:	0,40:	0,38:	0,46
CO <sub>2</sub>		43,82:	40,59:	40,20:	41,53:	40,58:	41,59:	40,45:	40,50
B p.p.m.		7	11	9	11	13	6	5	12
Pb		4	4	4	4	3	3	39	3
Sn		4	3	5	3	4	3	4	4
Ga		6	3	4	6	3	4	3	5
Cu		5	4	2	5	3	4	4	4
Ni		9	6	5	7	4	5	4	3
Sr		156	200	197	204	130	224	63	200
		:	:	:	:	:	:	:	:

n. d. = non déterminé

Cette roche relativement pure, (95 % de CaCO<sub>3</sub> en moyenne), ne contient aucune teneur en TiO<sub>2</sub>, MnO ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, décelable à l'analyse et ne recèle que des quantités très faibles de fer ferreux (0,02 % FeO). En lame mince, l'échantillonnage vertical de cette roche massive a montré de légères variations dans la quantité de substance micritique. On retrouve ces différences, marquées par les teneurs en silice et en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont les titres les plus faibles se

situent dans les roches les plus cristallines. Paradoxalement c'est aussi à cet endroit que s'observe un léger amoindrissement du CaO et l'apparition d'un peu de magnésie (0,40 %).

L'alumine dépasse largement les très faibles quantités de silice (il y a environ 5 fois plus d' $Al_2O_3$  que de  $SiO_2$ , pouvant atteindre 2,39 % en O5). La faiblesse de la fraction détritique argileuse se traduit par un rapport  $Na_2O/K_2O$  très élevé, supérieur à 4.  $K_2O$  est remarquablement constant dans tout le gisement, sur une même verticale (20 m) soit 0,02 %. Il en est de même du strontium qui titre 220 p. p. m. à l'exception de O5 (240 p. p. m.).

#### - Bajocien supérieur de la région d'Ornans (74)

Les deux échantillons contiennent un peu plus de 90 % de  $CaCO_3$  et de 1 à 2 % de silice.  $SiO_2/Al_2O_3$  paraît dispersé : supérieur à l'unité en O1, il devient < 1 en O2, où la concentration en  $Al_2O_3$  est assez élevée (2,34 %).

Compte tenu de MgO présent, la roche ne contient au maximum que 3 à 4 % de dolomite.  $Na_2O/K_2O$  demeure très inférieur à 1 (0,28 en moyenne), tandis que  $TiO_2$  ne se décèle dans aucun échantillon. Du point de vue des traces, on rencontre 200 p. p. m. de strontium, d'où un rapport Sr/1 000 Ca peu élevé (0,25). Le bore atteint 15 p. p. m. dans l'échantillon le plus siliceux, tandis que Ba ne dépasse pas 100 p. p. m.

### C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES

#### I. LES CORRELATIONS TOTALES

##### 1) Corrélations "majeurs-mineurs"

Dans l'ensemble des covariations relevées tableau 29, il apparaît que :

- MgO,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$  et surtout  $H_2O^-$  sont les moins actifs ;
- toutes les corrélations effectuées avec  $P_2O_5$  se trouvent améliorées par les liaisons "Log-Log" ou "semi-Log" du type  $(X - \ln P_2O_5)$ . Il est donc probable que  $P_2O_5$  possède ici une distribution lognormale. Le phénomène est également apparent avec  $CO_2$  dont 75 % des liaisons sont "semi-Log" :  $(X - \ln CO_2)$ . Cependant, l'amélioration constatée par comparaison avec les corrélations "normales" est très faible, de l'ordre de 2 à 3 % selon la valeur absolue des coefficients correspondants ;
- il faut envisager avec prudence la covariance (pourtant importante) de  $TiO_2$ . En effet, seulement 12 % des échantillons en possèdent des teneurs mesurables ;
- il existe une liaison positive avec  $CaCO_3$ . Elle intéresse l'élément en apparence

Tableau 28

Réf.	: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	: $\bar{m}_1$	: Sr/1000 Ca	: $\bar{m}_2$	: $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	: $\bar{m}_3$
04°	:	: 0,49	:	: 0,18	:	: 2,15
0217	:	4,18	:	2,19	:	0,88
0618	:	2,90	:	0,50	:	0,18
0123	:	0,48	:	0,28	:	0,45
0223	:	0,56	:	0,21	:	0,67
0323	:	0,71	: 0,89	0,25	: 0,25	3,00 : 1,37
0423	:	1,65	:	0,25	:	0,75
0523	:	1,05	:	0,27	:	2,00
0324	:	3,17	:	0,21	:	0,20
0424	:	2,70	: 2,39	0,22	: 0,24	0,77 : 0,43
0524	:	1,29	:	0,30	:	0,33
0125	:	0,81	:	0,24	:	0,83
0225	:	0,19	:	0,27	:	0,86
0325	:	0,34	: 0,42	0,27	: 0,25	1,00 : 1,02
0425	:	0,58	:	0,22	:	0,79
0525	:	0,19	:	0,24	:	1,60
0126	:	0,92	: 0,75	0,17	: 0,16	0,82 : 0,91
0226	:	0,57	:	0,15	:	1,00
0127	:	0,11	:	0,26	:	4,50
0227	:	0,32	:	0,27	:	4,00
0327	:	0,11	: 0,37	0,27	: 0,27	4,50 : 4,20
0427	:	1,16	:	0,26	:	4,00
0527	:	0,13	:	0,28	:	4,00
31°	:	: 1,89	:	: 0,30	:	: 0,26
0146°	:	: 0,88	:	: 0,17	:	: 1,33
72°	:	: 0,62	:	: 0,08	:	: 0,72
0174	:	1,06	:	0,28	: 0,25	0,36 : 0,28
0274	:	0,58	:	0,22	:	0,20

Tableau 28 (fin)

Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1000 Ca	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$
MOYENNE GENERALE	:	*	:	*	:	1,65
		0,96		0,24		

\* : à l'exception de 0217;

° : déjà détaillé dans un précédent chapitre.

le plus indépendant de la covariance générale, à savoir  $\text{H}_2\text{O}^-$ ; à ce propos, on peut effectivement considérer  $\text{H}_2\text{O}^-$  comme isolé de l'interdépendance des majeurs: en effet, ses liaisons avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont de signes contraires alors que la silice est positivement liée à  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  (tableau 31);

- des corrélations positives intenses sont à retenir, ce sont les liaisons entre les couples:

$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} = 0,82$  responsables de la dépendance ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ )

$\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} = 0,89$

et surtout  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,90$

## 2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"

Elles sont fortement dominées par les interdépendances entre les majeurs. La distribution du bore et du strontium est induite par la trilogie ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ ).

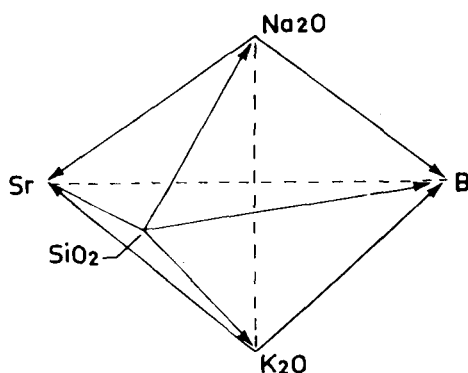


Fig. 7.- Interdépendance (B - Sr) induite par la trilogie ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ ) dans le faciès crinoïdique.

Toutes les corrélations obtenues dans le système schématisé (Fig. 7) sont maximales en utilisant uniquement les valeurs arithmétiques des teneurs, à l'instar des liaisons ( $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ) ou ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ). Il en est de même pour la dépendance (Sr - B) issue des précédentes relations et ceci malgré l'inclination habituelle du strontium pour des corrélations à caractère logarithmique ou semi-logarithmique. On remarquera d'ailleurs que la domination du logarithme s'affirme à nouveau dans toutes les autres dépendances du strontium, qu'elles soient positives ou négatives.

On notera l'intensité particulière des liaisons du strontium avec  $\text{SiO}_2$  et surtout  $\text{Na}_2\text{O}$ . B et Sr présentent bien entendu leurs corrélations les plus intenses avec ces deux oxydes.

La covariance du couple ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) subsiste jusque dans les liaisons des deux membres, non seulement avec B et Sr mais surtout avec Sn et Ni.

La distribution logarithmique de  $\text{P}_2\text{O}_5$  est confirmée dans ses liaisons avec les traces.

Si l'on considère maintenant l'activité des traces au sein de la covariance générale, on remarque que le bore, le nickel et le strontium présentent le plus de liaisons.

Le bore et le strontium suivent la distribution de  $\text{SiO}_2$ , le nickel et le vanadium celle de  $\text{CaO}$  mais surtout de  $\text{CO}_2$ , (les coefficients sont plus intenses avec ce dernier oxyde). Dans cette association, on peut ajouter le cuivre qui présente, dans les calcaires crinoïdiques, une covariation non négligeable. A ces trois éléments, dans les corrélations "traces-traces", se joint le gallium ; l'ensemble (Ga, V, Cu, Ni) forme une tétralogie hautement covariante où l'on reconnaît le groupement des éléments ayant des affinités pour la matière organique.

Le plomb paraît être indépendant du système chimique qui l'abrite. Il appartient déjà à cette catégorie dans le faciès récifal et à l'exception d'une faible relation négative avec Sr, il ne présente qu'une seule liaison avec le système chimique dans lequel il s'insère, par l'intermédiaire du moins covariant des mineurs, soit  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

Au terme de cette étude, il apparaît que les distributions de Sn, V, Cu et Ni sont à tendance lognormale ; celles de B et, ce qui est plus inattendu, de Sr sont à tendance arithmétique, tandis que Pb et Ga restent ambigus à ce propos.

## II. LES CORRELATIONS PARTIELLES

### 1) Corrélations partielles à trois variables (tableau 31)

Les liaisons entre majeurs tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne sont pas confirmées. Il en est de même de la plupart des corrélations avec  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{MnO}$ . Une seule relation est infirmée, il s'agit de celle du couple ( $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ). C'est également avec  $\text{MgO}$  qu'apparaît la seule relation non décelée par les corrélations totales soit ( $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (négative).

La seule dépendance positive de  $\text{CaO}$ , soit avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ , est confirmée avec un coefficient partiel supérieur au coefficient total.

Tableau 29

Les corrélations totales "majeurs-mineurs" dans les calcaires crinoïdiques

	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	: 0,57	: 0,65*	: -0,71	: -0,84a	: 0,36°	: 0,82	: 0,89	: 0,82°	: 0,52°	: 0,44*	: 0,40	: -0,71a
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,43a	: 0,36	: -0,61	:	: 0,47*	: 0,59	: 0,42	:	:	:	: -0,49*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	: 0,90	: -0,45	:	:	: 0,71*	: 0,60	: 0,67	: 0,60*	:	: -0,74a
FeO	:	:	:	: -0,66	: 0,47*	: 0,36	: 0,82	: 0,74	: 0,79	: 0,58a	:	: -0,78a
CaO	:	:	:	:	: -0,67	: -0,66°	: -0,85°	: -0,85*	: -0,54°	:	: 0,40	: 0,74a
MgO	:	:	:	:	:	:	: 0,36a	: 0,66a	: 0,35	:	:	: 0,48°
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	: 0,66	: 0,63	:	:	:	: 0,54a
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	: 0,75	: 0,63	: 0,55*	:	: -0,76a
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,66°	:	: -0,52a	: -0,71a
MnO	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,50a	: -0,38a	: -0,50a
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: -0,46°
H <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,42a
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : Liaisons "Log-Log"

Liaisons "semi-log", a : affecter du logarithme l'oxyde de la ligne supérieure ;

° : affecter du logarithme l'oxyde de la colonne de gauche.

Tableau 30

Corrélations "majeurs-mineurs-traces" dans les calcaires crinoïdiques

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
SiO <sub>2</sub>	0,65		0,50°		-0,47*		-0,45*	0,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39							0,53a
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46*		0,45a			-0,49*	-0,53a	
FeO	0,34		0,43	-0,34*	-0,48a		-0,63a	-0,47a
CaO	-0,57°				0,41a		0,43a	-0,72°
MgO	0,49*			-0,37°		0,37		0,72
Na <sub>2</sub> O	0,70							0,93
K <sub>2</sub> O	0,54		0,46		-0,47a		-0,60a	0,69
TiO <sub>2</sub>	0,53				-0,40*		-0,38*	0,72
MnO	0,40*		0,54*	-0,44*	-0,42*	-0,38*	-0,66a	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,44*		0,58*	-0,45a	-0,45°	-0,44a	-0,58°	
H <sub>2</sub> O		-0,46°						
CO <sub>2</sub>	-0,56°				0,56*	0,37a	0,64a	-0,62°
B								0,67
Pb								-0,42a
Sn				-0,36a			-0,44a	
Ga					0,63	0,39	0,62	0,35*
V						0,37*	0,68*	
Cu							0,53	

\*, a, ° : conventions habituelles (cf. tableau 29).





Tableau 31

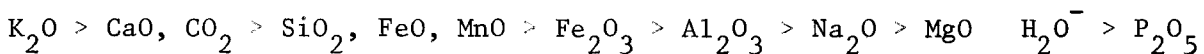
Corrélations partielles à trois variables dans les calcaires crinoïdiques

	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	:	-0,85	-0,45*	0,62	0,70	0,56	:	:	:	-0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	-0,47	:	0,44	0,54	0,38	:	:	:	-0,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87	-0,56*	-0,42	:	0,60	0,56	0,63	:	:	-0,67
FeO	:	-0,47	:	0,36	0,82	0,74	0,79	:	:	-0,59
CaO	:	:	-0,78*	:	-0,53	-0,51	:	:	0,48*	:
MgO	:	:	:	:	0,36	:	:	:	:	-0,58*
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	0,66	0,63	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	0,75	0,63	:	:	:	-0,49
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	0,55	:	-0,52	:	:
MnO	:	:	:	:	:	:	0,45	-0,40	0,45	:
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:	0,46*	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : coefficients en valeur absolue, supérieurs à ceux des corrélations totales.

Il est remarquable que les relations de l'ensemble FeO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> et MnO présentent des coefficients de corrélation partielle égaux aux coefficients de corrélation totale.

Si l'on considère l'activité des éléments "majeurs-mineurs" par l'intermédiaire de la fréquence de leur intervention dans les corrélations totales, confirmées par les corrélations partielles à trois variables, on peut écrire (en éliminant TiO<sub>2</sub> dont la covariance reste douteuse) :



Le potassium reste l'élément le plus actif. CaO et CO<sub>2</sub> sont logiquement regroupés, les deux oxydes devant se comporter comme CaCO<sub>3</sub>.

FeO et MnO, couple géochimique classique, interviennent au même degré et les oxydes participant le moins à l'édifice chimique général restent P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.

## 2) Corrélations partielles proprement dites (tableau 32)

### a) Corrélations "majeurs-mineurs"

Il n'apparaît que trois nouvelles relations non décelées par les corrélations totales : deux avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et une avec H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O n'ont qu'une

Tableau 32

Corrélations partielles "majeurs-mineurs" dans les calcaires crinoïdiques

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	0,36*	-0,36	-0,38*	-0,44	-0,44	0,70*	0,40*	0,58*		0,64*	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,48	-0,48*								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,73*			-0,57*				0,55*		-0,44*
FeO					-0,59	0,69*		0,55*	-0,51		
CaO				-0,79*			0,39				
MgO							0,66*	0,38*		0,41°	
Na <sub>2</sub> O							0,69*	0,45°	-0,38°		
K <sub>2</sub> O								-0,54	0,52*		
TiO <sub>2</sub>										-0,47*	
MnO									0,39*	-0,43*	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										0,43	

\* : coefficients confirmant les corrélations totales et partielles à trois variables.

° : relations décelées uniquement par les corrélations partielles.



seule liaison confirmée par les corrélations partielles. En particulier, il n'existe pas de corrélation significative entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ni entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De même, la relation positive entre  $\text{H}_2\text{O}^-$  et  $\text{CaCO}_3$  ne subsiste pas, il en est ainsi pour  $(\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O})$ , malgré son intensité (0,82), en corrélation totale.

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 33)

Les nombreuses liaisons décelées pour Cu et Ni en corrélations totales ne sont pas confirmées par les corrélations partielles et les relations observées pour ces éléments ne sont en fait que le résultat de l'interdépendance existant entre les majeurs.

Tableau 33

Corrélations "majeurs-mineurs-traces" dans les calcaires crinoïdiques

	B	Pb	Sn	Ga	Ni	Sr
$\text{SiO}_2$		0,40°		-0,58°		0,88*
$\text{Fe}_2\text{O}_3$						-0,55°
FeO			0,50*			0,50*
CaO		0,38°	0,41°			
MgO	0,40*					
$\text{Na}_2\text{O}$				-0,46°		0,69*
$\text{K}_2\text{O}$				0,65°		-0,80
MnO				0,37°		-0,58°
$\text{P}_2\text{O}_5$				-0,43*		0,42°
$\text{H}_2\text{O}^-$		-0,67*			-0,52°	-0,41°
$\text{CO}_2$	-0,37*					-0,37*
Pb					-0,38°	
Ga						0,65*

\* : coefficients confirmant les corrélations totales.

° : relations décelées uniquement par les corrélations partielles.

Cependant si V et Cu n'entrent pas dans des liaisons géochimiques vraies, l'interdépendance entre majeurs qui dirige leurs liaisons peut être caractéristique du milieu géochimique considéré.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  ne présentent à leur tour aucune corrélation partielle avec les éléments traces étudiés. Par ailleurs, malgré l'infirmité de la liaison  $(\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O})$ , les relations entre ces deux oxydes et Sr sont fortement

confirmées. A propos du strontium, on notera qu'il s'agit de l'élément trace supportant le plus de liaisons significatives confirmées et persistant dans son association positive avec les variations de la silice (phénomène observé dans les calcaires récifaux).

Aucune relation (CaO - traces) n'est confirmée par les corrélations partielles et l'on doit aux liaisons du bore et du strontium avec  $\text{CO}_2$  de pouvoir enregistrer d'une manière significative l'antagonisme de  $\text{CaCO}_3$  avec les éléments traces correspondants, à défaut de toute dépendance.

Il apparaît, avec les traces, beaucoup plus de liaisons nouvelles non décelées par les corrélations totales que dans l'ensemble "majeurs-mineurs", notamment avec Pb, Sn, Ga, Ni et Sr, tandis que le groupement ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) détermine simultanément avec Ga et Sr une série de liaisons partielles de signes contraires (tableau 36) où  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}$  agissent de la même manière mais à l'opposé du couple ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ). On remarquera d'ailleurs l'intense antagonisme partiel ( $\text{Sr} - \text{K}_2\text{O}$ ) (-0,80 pour une crédibilité de 99 %).

Enfin, si l'on considère les relations entre traces, il ne subsiste qu'une seule liaison significative, celle concernant le couple (Ga - Sr).

### III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES

Toutes les relations qui seront invoquées ci-dessous ont subi les tests habituels et correspondent à des corrélations totales confirmées par des corrélations partielles, les coefficients des deux types de corrélations étant significatifs au seuil 95 %.

Comme il existe un lien étroit et des analogies entre le développement des Coralliaires et celui des Crinoïdes (A. Carozzi, 1953), on trouvera dans cette étude de nombreuses relations communes avec le faciès récifal.

#### 1) Liaisons significatives avec $\text{SiO}_2$

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\ln\text{SiO}_2 - \ln\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 0,65	0,36	95 %	;	$\text{SiO}_2 - \ln\text{CaO}$	= -0,84	-0,38 95 %
$\ln\text{SiO}_2 - \ln\text{MnO}$	= 0,52	0,58	99 %	;	$\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$	= 0,89	0,70 99 %
$\ln\text{SiO}_2 - \ln\text{H}_2\text{O}^-$	= 0,40	0,64	99 %	;	$\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	= 0,82	0,40 95 %

De ces liaisons, seules les trois premières n'ont pas encore été rencontrées, confirmées par les corrélations partielles. Comme l'antagonisme général ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ), les dépendances de la silice et de  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{TiO}_2$  ont été décrites dans les calcaires oolitiques.

a)  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2 - \text{MnO}$  :

Ces liaisons simultanées peuvent être sans nul doute rapprochées des corrélations entre le silicium et le potassium ou le titane, à savoir l'existence de ces éléments au sein d'une même phase minéralogique qui ne peut correspondre qu'à la fraction argileuse. Gabis, (1963), dans son étude sur les sédiments lacustres du Velay, suppose d'ailleurs que toutes les corrélations qu'il observe peuvent s'expliquer par des rapports de concentration d'éléments, sensiblement constants, au sein des argiles.

La liaison ( $\text{SiO}_2 - \text{MnO}$ ) ne peut certainement pas passer par l'intermédiaire des hydroxydes car les comportements de  $\text{H}_2\text{O}^-$  vis à vis de ces deux oxydes sont de sens opposés.

b)  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}^-$ 

Dans son étude de l'environnement géochimique des vases marines, Debyser (1959) précise que de la silice, qu'il suppose en grande partie d'origine organique, se trouve concentrée dans l'eau intersticielle des sédiments. Etant donné la porosité relativement grande de certains calcaires crinoïdiques, considérés à l'origine comme une sorte de "gravier organique" (L. Cayeux 1935), il se pourrait qu'une partie de la silice ait cette origine et qu'elle ait par conséquent conservé de l'état oxydrylé président à sa solubilisation une relation avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Cette supposition peut être sensiblement corroborée par la présence de  $\text{SiO}_2$  (23 - 24) malgré l'"absence quasi-complète de minéraux clastiques" (A. Carozzi 1953).

2) Liaisons significatives avec FeO

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{FeO} - \text{K}_2\text{O}$	= 0,82	0,69	99 %	$\text{FeO} - \text{Sn}$	= 0,43	0,50	99 %
$\text{FeO} - \text{MnO}$	= 0,79	0,55	99 %	$\text{FeO} - \text{InSr}$	= 0,47	0,50	95 %

On ne reviendra pas sur les trois premières relations qui ont été décelées et interprétées dans le faciès récifal. On remarquera cependant qu'ici, la relation partielle ( $\text{FeO} - \text{Sn}$ ) est plus étroite que la relation totale ; ce fait tend à prouver que cette corrélation existe parce que certaines conditions de sédimentation des calcaires crinoïdiques tendent vers celles du faciès périrécifal et sous cet angle, certaines conditions de sédimentation de ce faciès tendent vers celles des calcaires crinoïdiques. En fait on observe là des tendances et non pas des limites.

FeO - Sr

Cette relation a été décelée par Atamh (1967), par l'intermédiaire des corrélations partielles.

Ce ne sont vraisemblablement pas des affinités chimiques communes qui lient le strontium (lithophile) et le fer ferreux (sidéro-chalcophile).  $Fe^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  ont des rayons ioniques, des potentiels ioniques, des électronégativités trop éloignés pour s'unir dans des remplacements diadochiques. Leur liaison positive est le fait d'un tiers facteur qui n'est pas simple à mettre en évidence car on n'observe pas de corrélations suffisamment significatives entre un élément ou un oxyde et simultanément Sr et FeO.

### 3) liaisons significatives avec MgO.

	Rt	Rp	CRp
MgO - $TiO_2$ =	0,66	0,66	99 %
$\ln MgO$ - $\ln B$ =	0,49	0,40	95 %
MgO - MnO =	0,35	0,38	"

De ces trois relations, la dernière est commune aux faciès récifal et crinoïdique. La corrélation partielle est légèrement supérieure à la corrélation totale, d'ailleurs voisine en intensité de ce qui se produit dans le faciès récifal (0,37). Selon les valeurs absolues des coefficients invoqués ci-dessus, le faciès crinoïdique tend à acquérir les propriétés du faciès récifal permettant ces relations. En fait, le facteur commun aux deux environnements n'est que leur tendance biochimique ou diagénétique à acquérir un peu de magnésium. Il s'en suit l'apparition simultanée des éléments diadochiquement liés à  $Mg^{2+}$  et l'augmentation de la fréquence des relations statistiques (MgO - X).

#### a) MgO - $TiO_2$

Ataman (1967) avait donné à cette liaison, décelée en corrélations totales, un caractère général particulièrement développé dans le faciès "dolomie". Cependant, pour cet auteur, la relation était de signe négatif.

Dans les calcaires crinoïdiques, la liaison est positive et la corrélation partielle trois fois plus intense. Pourtant, étant donné le faible pourcentage d'échantillons ayant une teneur décelable en  $TiO_2$ , il serait prématuré d'accorder une importance excessive à cette relation.

#### b) MgO - B

Une corrélation entre ces éléments a été interprétée par Ataman (1967) comme le résultat de l'interdépendance des majeurs, très exactement entre Al et Mg (antagonistes). De fait, on ne peut concevoir de liaison géochimique directe entre  $Mg^{2+}$  et  $B^{3+}$  dont les propriétés sont très différentes. Dans les sédiments que l'on considère présentement, c'est vraisemblablement l'antagonisme

commun de B et MgO avec  $\text{CaCO}_3$  qui les lie positivement.

#### 4) Liaisons significatives avec $\text{Na}_2\text{O}$

Elles sont fort peu nombreuses. Et l'on retiendra :

	Rt	Rp	CRp
$\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} =$	0,63	0,69	99 %
$\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr} =$	0,93	0,69	"

La première relation observée et détaillée dans le faciès oolitique permet de considérer que le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  reste sensiblement constant à l'intérieur d'un gisement (tableau 25) et qu'il peut servir à caractériser un calcaire crinoïdique donné. Il apparaît que la corrélation partielle est plus intense que la corrélation totale.

La liaison ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) de par son intensité est extrêmement intéressante. Elle pourrait résulter de l'interdépendance qui se produit entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  lors des corrélations totales. Non seulement Sr présente ses liaisons les plus intenses avec la silice et la soude, mais encore ces liaisons suivent toutes deux une loi normale : ceci est assez rare ; le strontium obéit en effet généralement à une distribution lognormale et ses liaisons sont logarithmiques ou semi-logarithmiques. Cependant, il faut rechercher la covariance observée, moins dans l'intervention de la silice, que dans les propriétés géochimiques communes de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$ . En effet, lors du cycle magmatique, le strontium suit le calcium et le sodium dans les plagioclases (P. Lapadu - Hargues, 1968). Pendant l'altération, leurs potentiels ioniques faibles en font des éléments facilement hydratés ayant tendance à rester le plus longtemps possible en solution. On sait que Na se sépare ainsi du potassium et Sr du baryum, K et Ba restant piégés, pour des raisons différentes, l'un dans les hydrolysats, l'autre dans les résistats (K. Rankama et al., 1950).

Ainsi, les destinées communes de Na et Sr expliquent la relation positive qui les lie. Ces éléments se trouvent, selon toute vraisemblance, proportionnellement réunis dans les sédiments carbonatés par des processus voisins, biogénétiques et de sorption (K.A. Vlasov, 1966).

En définitive, il est difficile de considérer le "triangle" étroitement covariant ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) seul comme une caractéristique du faciès étudié. En effet, il ne serait pas impossible qu'une corrélation, très importante en valeur absolue, entre le sodium et le strontium puisse être l'indice qu'une partie de la chaux des roches carbonatées correspondantes provienne de l'altération d'un massif de roches éruptives. Par conséquent, la triple covariation ci-dessus citée, serait observée dans une calcarénite feldspathique. Dès lors, il faut

associer à la trilogie ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) des quantités de  $\text{CaCO}_3$  élevées (de l'ordre de 90 %) pour qu'elle devienne spécifique d'un faciès carbonaté.

#### 5) Liaisons significatives avec $\text{P}_2\text{O}_5$

	Rt	Rp	CRp
$\ln\text{P}_2\text{O}_5 - \ln\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 0,55	0,60	99 %
$\ln\text{P}_2\text{O}_5 - \ln\text{K}_2\text{O}$	= 0,55	0,52	"
$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$	= 0,55	0,52	95 %
$\text{P}_2\text{O}_5 - \ln\text{Ga}$	= -0,45	-0,43	98 %

Seules les 2 premières relations sont nouvelles. La troisième a été décelée dans les calcaires récifaux et la quatrième dans les calcaires oolitiques. Il se pourrait que  $\text{P}^{3+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  soient en compétition pour une quelconque entrée diadochique (même électronégativité, potentiels d'ionisations très voisins : coefficient  $\phi$  d'Ahrens\* = 1,02), ce qui expliquerait leur antagonisme (E.A. Kostyuk et V.S. Sobolev, 1969).

Quant à la dépendance ( $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ ), on peut admettre qu'une partie du phosphore sous forme  $\text{P}^{5+}$  remplace  $\text{Si}^{4+}$  dans les minéraux argileux (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950) et par cela même se trouve liée au potassium. Cependant, l'indépendance réciproque de l'alumine et du phosphore semble devoir écarter cette solution. De même, il paraît délicat de vouloir interpréter la liaison ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ ) car l'absence d'hydroxyde (aucune liaison de  $\text{MnO}$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ ) ne permet pas d'invoquer l'absorption banale de l'ion  $(\text{PO}_4)^{3-}$  à la surface du gel d'hydroxyde ferrique.

#### 6) Liaisons significatives avec $\text{H}_2\text{O}^-$

A l'exception de la relation avec la silice, déjà citée, elles sont toutes négatives. Il s'agit de :

	Rt	Rp	CRp
$\ln\text{H}_2\text{O}^- - \text{TiO}_2$	= - 0,52	- 0,47	99 %
$\ln\text{H}_2\text{O}^- - \text{MnO}$	= - 0,38	- 0,43	98 %
$\ln\text{H}_2\text{O}^- - \text{Pb}$	= - 0,46	- 0,67	99 %

Vu la faible fréquence des teneurs en  $\text{TiO}_2$  mesurables, on peut admettre momentanément la liaison correspondante comme fortuite.

$\text{H}_2\text{O}^-$  présente une distribution lognormale et n'intervient que par son logarithme dans des relations d'ailleurs semi-logarithmiques.

---

\* $\phi$ : rapport des potentiels d'ionisation. Si  $\phi$  voisin de 1, les deux ions correspondants peuvent se substituer l'un à l'autre en suivant les règles classiques de la diadochie.



a)  $\ln H_2O^- - MnO$  :

Cet antagonisme, dont la corrélation partielle est supérieure à la corrélation totale, confirme bien la faiblesse du rôle que peuvent jouer les hydroxydes dans le faciès crinoïdique.

b)  $\ln H_2O^- - Pb$  :

La relation est importante pour la caractérisation de l'environnement étudié dans ce chapitre. C'est là la seule liaison significative confirmée dans laquelle s'inscrit le plomb qui, ne l'oublions pas, peut être extérieur au réseau non seulement des phyllosilicates (G. Ataman 1967) mais aussi des carbonates (indépendance CaO - Pb), du moins en apparence.

- Cette dépendance se trouve confirmée par l'existence simultanée, pour ces deux éléments, de corrélations partielles avec CaO et SiO<sub>2</sub>. Le fait que malgré l'intensité de l'antagonisme (CaO - SiO<sub>2</sub>) (qui domine la géochimie des carbonates), les liaisons invoquées soient positives, implique que la relation constatée entre le plomb et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> ne puisse pas être le résultat d'une interdépendance des majeurs.

7) Liaisons significatives avec CO<sub>2</sub>

	Rt	Rp	CRp
$\ln CO_2 - Fe_2O_3$ =	- 0,74	- 0,44	98 %
$\ln CO_2 - B$ =	- 0,56	- 0,37	95 %
$\ln CO_2 - Sr$ =	- 0,62	- 0,37	95 %

On remarque que CO<sub>2</sub> intervient dans toutes les relations par son logarithme. Cependant, les améliorations ainsi obtenues sont très faibles ou nulles (avec B).

La corrélation avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été observée et décrite dans les calcaires oolitiques. Quant aux corrélations avec le bore et le strontium, nul doute qu'elles ne dépendent de l'antagonisme (CaCO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>).

8) Autres relations significatives.

On considèrera tout d'abord la seule liaison hautement significative, existant entre les traces soit ( $\ln Sr - \ln Ga$ ) (Rt = 0,35 ; Rp = 0,65 ; CRp = 99 %). Elle est assez délicate à interpréter car on ne peut faire intervenir l'interdépendance entre les "majeurs - mineurs", toutes les liaisons de Ga et Sr avec l'un de ces éléments étant antagonistes. Par ailleurs il est impossible de penser à une correspondance diadochique vraie, car Sr<sup>2+</sup> et Ga<sup>3+</sup> n'ont pratiquement pas de point commun. S'ils participent (à des titres divers) à l'édification d'une même structure, ce ne peut-être la calcite étant donné l'antagonisme (CaO -

Sr). Il serait tout aussi vain d'invoquer une liaison par adsorption commune sur les minéraux argileux, car bien qu'Ataman (1967) ait observé une relation positive (Ga - phyllite) dans le faciès étudié présentement, Ga est antagoniste de la silice (du moins en corrélations partielles).

Les autres relations dont on peut faire état ont été relevées soit dans le faciès oolitique, soit dans le faciès récifal ; il s'agit de :

	Rt	Rp	CRp
CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	- 0,61	- 0,48	99 % (oolitique)
CaO - MgO =	- 0,67	- 0,79	99 % (récifal)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - FeO =	0,90	0,73	99 % (oolitique)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - InCO <sub>2</sub> =	- 0,74	- 0,44	98 % (oolitique)

On notera l'intensité de la dépendance du fer ferrique et du fer ferreux, le fer ayant selon toute probabilité une origine unique, vraisemblablement réduite (transport en présence de CO<sub>2</sub>), la différenciation des ions ferreux et ferriques s'effectuant au stade de la diagenèse.

#### D. CONCLUSIONS :

Au terme de cette étude détaillée des calcaires crinoïdiques, on peut constater que le domaine des propriétés chimiques de ces roches empiète largement sur celui des calcaires récifaux bien que la plupart des teneurs en éléments ou oxydes soient plus dispersées. On se souviendra que plusieurs prélèvements, par suite d'une ambiguïté de faciès, sont communs aux deux séries étudiées. Ceci est assez logique en soit, puisque Carozzi (1953) conclut en imputant certaines propriétés du milieu crinoïdique aux liens étroits et aux analogies existant entre le développement des coralliaires et celui des Crinoïdes.

#### I. COMPOSITION CHIMIQUE.

L'étude de la composition chimique globale nous indique une grande dispersion dans la distribution de la plupart des éléments, en particulier : SiO<sub>2</sub>, FeO, MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tableau 34). Les écarts les plus importants sont liés, pour la silice, principalement aux échantillons paléozoïques.

Si l'on veut caractériser les calcaires crinoïdiques par les éléments "majeurs-mineurs" dont les teneurs sont les moins dispersées (écarts relatifs < 20 %), on pourra écrire dans ces roches :

51 %	<	CaO	<	52,5 %
40,5 %	<	CO <sub>2</sub>	<	42 %
0,39 %	<	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	<	0,47 %

TABLEAU 34

## Composition chimique moyenne des calcaires crinoïdiques

: %	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma_m$	: Ecartis rela-
:	: sur 35 éch.	:	: $\sigma$	:	: tis en %
:SiO <sub>2</sub>	: 1,43	: 5,627	: 2,37	: 0,81	: 56
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,34	: 0,635	: 0,28	: 0,80	: 21
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,65	: 0,498	: 0,71	: 0,24	: 37
:FeO	: 0,12	: 0,028	: 0,17	: 0,06	: 50
:CaO	: 51,60	: 5,033	: 2,24	: 0,77	: 1
:MgO	: 0,70	: 1,186	: 1,09	: 0,37	: 53
:Na <sub>2</sub> O	: 0,08	: 0,005	: 0,07	: 0,02	: 25
:K <sub>2</sub> O	: 0,10	: 0,012	: 0,11	: 0,04	: 40
:TiO <sub>2</sub>	: 0,007	: 0,000	: 0,02	: 0,007	: 100
:MnO	: 0,01	: 0,000	: 0,02	: 0,007	: 70
:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,025	: 0,002	: 0,04	: 0,01	: 40
:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,43	: 0,011	: 0,11	: 0,04	: 9
:CO <sub>2</sub>	: 41,21	: 3,821;	: 1,95	: 0,67	: 2
:p.p.m.					
:B	: 9,27	: 17,667	: 4,20	: 1,44	: 16
:Pb*	: 3,89	: 1,485	: 1,22	: 0,43	: 11
:Sn	: 3,63	: 1,358	: 1,17	: 0,40	: 11
:Ga	: 4,37	: 1,358	: 1,17	: 0,40	: 9
:Cu	: 4,03	: 1,136	: 1,07	: 0,38	: 9
:Ni	: 5,57	: 6,371	: 2,52	: 0,87	: 16
:Sr	: 223,14	: 50204	: 224,05	: 77	: 35
:Ba	: <200	:			

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 % ( t = 2,034).

\* Exception faite pour 01 et 0372.

On peut ajouter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont l'écart relatif ne dépasse pas 21 %

1,06 % < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 1,62 %

Quant aux traces, Ga et Cu présentent des écarts relatifs < 10 %, soit :

4 p.p.m. < Ga < 5 p.p.m.

Cu = 4 p.p.m.

Les écarts relatifs sur les teneurs moyennes de Pb et Sn ne sont que 11 %

soit :

3 p.p.m. < Pb et Sn < 4 p.p.m.

Les limites de l'étain et de  $\text{CO}_2$  se superposent à celles du faciès récifal, tandis que  $\text{CaO}$  peut descendre légèrement au-dessous. On remarquera la stabilité des teneurs en cuivre. Les rapports  $\text{Pb/Sn}$  et  $\text{Ni/Cu}$  sont supérieurs à 1, mais seul  $\text{Ni/Cu}$  l'est avec certitude, le sens du rapport n'étant pas changé par les variations extrêmes de l'écart moyen.  $\text{Ga/Pb}$  et  $\text{Cu/Pb}$  sont supérieurs à 1 en restant soumis aux aléats résultant des variations de l'écart moyen. Quant à  $10^3\text{B/K}_2\text{O}$ , il est de l'ordre de 9 comme dans le faciès récifal.

Les titres en  $\text{MgO}$ , supposés élevés par Wolf (1967), présentent une valeur moyenne certes supérieure aux calcaires étudiés dans les précédents chapitres mais n'atteignant que 0,70 %.

Le bore fluctue entre 8 et 11 p.p.m.

Bien que le rapport des valeurs moyennes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  soit légèrement supérieur à 1, la valeur moyenne de ce rapport est de 0,95. Ceci indique une remarquable importance de l'aluminium vis à vis de  $\text{SiO}_2$  et confirme bien une certaine carence en éléments d'origine détritique, bien qu'il y ait eu phénomène de classement assez violent (A. Carozzi 1953).

La domination de la "lignée" chimique sur le "détritique" est corroborée par une teneur moyenne en  $\text{Na}_2\text{O}$  voisine de celle de  $\text{K}_2\text{O}$  et surtout un rapport moyen  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$  supérieur à 1, tandis que  $\text{TiO}_2$  devient pratiquement négligeable et  $\text{Ba}$  reste inférieur à 200 p.p.m.

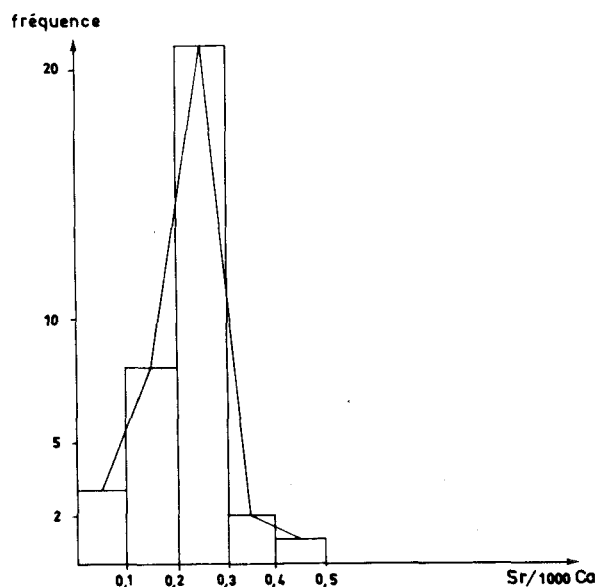


Fig. 8 - Fréquence des valeurs du rapport  $\text{Sr}/1000\text{Ca}$  dans le faciès crinofidique.

Les teneurs en strontium, du même ordre que celles des calcaires récifaux (146 p.p.m. < Sr < 300 p.p.m.), conduisent à un rapport moyen Sr/1000 Ca légèrement inférieur soit 0,24; cette valeur se trouve en accord parfait avec celle qu'ont déterminée Kulp et al. (1952) dans l'étude de la répartition du strontium dans les Echinodermes. Pour ces auteurs :  $0,21 < \text{Sr}/1000 \text{ Ca} < 0,22$ . L'histogramme figure 8, indique pour ce rapport une fréquence nettement plus accusée entre les limites 0,2 et 0,3, mode identique à celui des calcaires récifaux.

## II. CORRELATIONS.

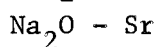
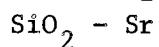
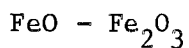
Avant toute chose, il faut préciser que  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaCO}_3$  sont les participants les plus actifs dans la covariance générale, tandis que  $\text{H}_2\text{O}^-$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  correspondent aux éléments apparemment les plus indépendants.

Dans les analogies avec le faciès récifal, il est d'ailleurs curieux de constater que du point de vue de la fréquence de leurs interventions dans la covariation chimique du milieu,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et  $\text{MgO}$  occupent exactement le même rang entre les deux faciès. De ce fait, il s'ensuit une série de liaisons très significatives, communes entre les deux types de roches, en particulier avec  $\text{FeO}$  et  $\text{MgO}$ .

On remarquera ainsi la relation ( $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ) positive en corrélation totale, infirmée simultanément dans les deux séries de gisements par les corrélations partielles. Cette intervention commune de la magnésie doit être notée, car elle est vraisemblablement due à un enrichissement, discret mais préférentiel, des carbonates récifaux et crinoïdiques : "Les tests des Crinoïdes semblent être parmi les plus riches en  $\text{MgO}$ " (L. Cayeux 1935).

L'étude des corrélations totales fait de plus apparaître les propriétés suivantes :

- Sn, V, Cu et Ni tendent vers une distribution lognormale, qui suit les variations de  $\text{CaO}$  (Corrélations positives) ;
- B et Sr, dont les distributions présentent une tendance nettement arithmétique suivent dans leur répartition les variations de  $\text{SiO}_2$  ;
- les distributions de Ga et Pb restent ambiguës. Dans son comportement, Pb est parfaitement indépendant de la covariance générale et l'on peut admettre qu'il se situe à l'extérieur du réseau soit des phyllosilicates (G. Ataman 1967), soit des carbonates ;
- les éléments du groupement ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ) induisent la distribution de B et Sr ;
- parmi les relations confirmées par les corrélations partielles, on retiendra particulièrement pour leur intensité, les liaisons entre les couples :

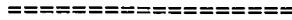


Les deux dernières relations sont principalement dues à l'influence du strontium, car la liaison du couple ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ) n'est pas confirmée par les corrélations partielles. Si elle est accompagnée de fortes teneurs en  $\text{CaCO}_3$ , la dépendance ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) peut être considérée comme une propriété de quelques faciès carbonatés (on retrouvera cette relation dans le faciès coquillier) ;

- enfin, les relations positives entre les couples ( $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}^-$ ) et ( $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) sont intéressantes à signaler, car elles ont le même signe, malgré l'antagonisme fondamental existant entre  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  dans les roches carbonatées. De plus, la deuxième liaison est la seule dépendance positive que présente  $\text{CaO}$  avec les "majeurs-mineurs".



C H A P I T R E V



LES CALCAIRES COQUILLIERS



C H A P I T R E V

=====

	pages
A. GENERALITES	122
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
- Frasnien du bord nord du synclinal de Dinant (0434)	123
- Muschelkalk de la région de Gerbéviller (36)	"
- Kimméridgien du Boulonnais (38)	"
- Givétien du bord sud du synclinal de Dinant (0245)	125
- Lutétien supérieur de l'Hérault (53)	"
- Barrémien du Lac de St-Point (0171)	"
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES LUMACHELLIQUES	"
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
1. Corrélations "majeurs-mineurs"	127
2. Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	129
1. Corrélations partielles à trois variables	"
2. Corrélations partielles proprement dites	130
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	133
1. Liaisons significatives avec $\text{SiO}_2$	"
a) Liaisons déjà observées	"
b) $\text{SiO}_2$ - B	"
2. Liaisons significatives avec $\text{Fe}_2\text{O}_3$	134
a) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - MgO	"
b) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Pb	"
3. Liaisons significatives avec FeO	135
a) FeO - $\text{Na}_2\text{O}$	"
b) FeO - $\text{K}_2\text{O}$	136
4. Liaisons significatives avec $\text{K}_2\text{O}$	"
5. Liaisons significatives avec MnO	"
a) MnO - CaO	"
b) MnO - Pb et MnO - Cu	137
c) MnO - $\text{TiO}_2$	"
6. Liaisons significatives avec les traces	"
a) V - Pb; V - Ga; Ga - Pb	138
b) Cu - V; Cu - Ni	"

7. Autres liaisons

138

D. CONCLUSIONS

139

I. COMPOSITION CHIMIQUE

"

II. CORRELATIONS

142

## A. GENERALITES

=====

On retrouvera dans le tableau 35, répertoire des roches dont la gène peut être attribuée à l'accumulation de tests de Lamellibranches ou de Brachiopodes, des échantillons déjà décrits dans de précédents faciès (09 - 25 - 46).

Ces prélèvements à caractère polyvalent sont généralement issus de l'environnement pérorécifal. On considère ainsi 29 échantillons provenant de 10 gisements différents. Il n'a pas été effectué de distinctions entre les lumachelles proprement dites (38, 53, 36) et les calcaires coquilliers.

Tableau 35

Réf. :	Localisation approchée	: Age en millions : d'années.
09	: Oxfordien moyen de Mortagne (Orne)	: 153
21	: Givétien supérieur de Couvin - Belgique -	: 361
25	: Bajocien de Pœuilly-en-Auxois (Côte d'Or)	: 171
34	: Givétien du Bord N du Synclinal de Dinant - Mazy - Belgique -	: 362
36	: Muschelkalk de la région de Gerbéviller (Meurthe et Moselle)	: 210
38	: Kimméridgien du Boulonnais (Pas-de-Calais)	: 151
45	: Givétien supérieur de Givet Bord S du Synclinal de Dinant (Ardennes)	: 361
46	: Viséen du Boulonnais (Pas-de-Calais)	: 330
53	: Lutétien supérieur de l'Hérault	: 49
71	: Barrémien du Lac de St-Point (Doubs)	: 118
:	:	:

## B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS

=====

Avant de considérer chaque gisement, on pourra remarquer que, dans l'ensemble, les teneurs en baryum restent systématiquement inférieures à 200 p. p. m. et que dans 80 % des échantillons,  $TiO_2$  n'est pas décelable à l'analyse ordinaire, donc inférieur à 0,01 %.

En ce qui concerne 09, 21 et 46, on se reportera au chapitre III et pour 25 au chapitre IV. On rappellera simplement à propos du gisement 25 que les échantillons correspondants, en même temps que coquilliers, sont les moins siliceux du faciès crinoïdique (25).

- Frasnien du bord nord du synclinal de Dinant (0434)

Soit un seul échantillon, 04, prélevé dans un banc lumachellique à *Spirifer* du Frasnien de Masy (Belgique). La teneur élevée en  $\text{SiO}_2$  (5,73 %) correspond à une notable quantité de minéraux argileux (les quartz sont très petits et rares). Ce fait est d'ailleurs corroboré par une importante teneur en potassium, un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très faible (0,08) et un titre en bore non négligeable (52 p. p. m.). L'échantillon, avec 5,50 % de dolomite, est un calcaire magnésien qui ne dépasse pas 85 % de  $\text{CaCO}_3$ . Il y a 400 p. p. m. de strontium et le rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  vaut 0,53 ; le baryum se situe entre 20 et 50 p. p. m. (semi-quantitative). On peut noter la présence d'un peu de cobalt.

- Muschelkalk de la région de Gerbéviller (36)

Ce calcaire lumachellique à Coenothyridés peut atteindre 95 % de  $\text{CaCO}_3$  dont la teneur est d'ailleurs très homogène. A ce propos on remarquera les variations simultanées de Sn et Cu, antagonistes de MnO. La totalité de la silice, d'ailleurs peu développée, est à l'état de minéraux argileux ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,20$ ).  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , fluctuant, oscille largement autour de la valeur moyenne 0,87. Il n'y a pas de  $\text{TiO}_2$  décelable à l'analyse mais par contre, 36 contient les plus importantes teneurs en phosphate de la série d'échantillons étudiés dans ce chapitre. On peut d'ailleurs se rappeler qu'en lame mince, on observe des quantités notables de collophanite et d'apatite secondaire.

Le bore reste très moyen (12 p. p. m.) ; il suit positivement et d'une façon fort rigoureuse les variations de  $\text{SiO}_2$ .

- Kimméridgien du Boulonnais (38)

Dans cette lumachelle à *Ecogyra virgula*, l'échantillon prélevé au Mt Lambert se distingue de ses homologues par de hautes teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , tandis que MgO n'y est pas déterminable par les moyens habituels. En lame mince, on s'aperçoit que 38 peut passer à une calcarénite lumachellique en 01 et 04 qui sont d'ailleurs les seuls échantillons où  $\text{TiO}_2$  a pu être déterminé.

En 02 et 04, la roche devaient nettement magnésienne, atteignant 11 % de dolomite.

On soulignera l'importance du fer, surtout ferrique, dont on ne trouve une équivalence de concentration qu'en (53).

Le plomb reste remarquablement stable, tandis que le bore présente des teneurs assez élevées ne suivant pas exactement les variations de  $\text{SiO}_2$ . On peut attribuer ce fait à une propriété qu'ont les huîtres de concentrer le bore dans leur coquille (K. K. Turékian, 1963).

Tableau 36

Composition chimique moyenne des  
gisements de calcaire lumachellique

Réf. en %	09	21	25	36	38	46	53
SiO <sub>2</sub>	1,47	1,18	0,35	1,17	9,87	0,43	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	0,92	1,50	1,10	2,26	0,54	0,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87	0,62	0,52	0,68	1,92	0,26	1,40
FeO	0,04	0,06	0,09	0,09	0,20	n. d.	0,02
CaO	52,88	53,26	52,45	53,06	46,69	54,04	52,64
MgO	0,18	0,30	0,40	0,55	1,12	0,35	0,27
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,03	0,07	0,09	0,11	0,05	0,08
K <sub>2</sub> O	0,12	0,16	0,07	0,10	0,28	0,04	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,01	n. d.	n. d.	n. d.	0,04	n. d.	n. d.
MnO	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,00	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,02	n. d.	0,20	0,10	0,01	0,01
H <sub>2</sub> O	0,42	0,29	0,35	0,33	0,45	0,32	0,56
CO <sub>2</sub>	40,30	40,55	41,70	40,63	33,50	43,65	40,24
en p.p.m.							
B	10	25	10	12	31	7	5
Pb	3	4	5	4	2	5	3
Sn	5	4	3	2	2	2	3
Ga	3	4	6	4	3	4	3
Cu	3	4	5	6	3	5	3
Ni	4	5	9	7	4	7	4
Sr	240	265	213	235	512	145	587
Ba	200	200	200	20 à 50	200	20 à 50	< 200
	:	:	:	:	:	:	:

n. d. : non déterminé

Le strontium atteint un titre assez important (plus de 600 p. p. m.) et surtout, il varie exactement dans le sens de CaO, induisant un rapport moyen Sr/1 000 Ca de l'ordre de 0,78. On retiendra également qu'une raie assez conséquente a été observée pour le molybdène dans le spectre de tous les échantillons.

Bien que les Huîtres aient la propriété d'enrichir leurs tissus en cuivre (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950), on ne constate pas d'accroissement notable du titre de cet élément.

- Givétien du bord sud du synclinal de Dinant (0245)

C'est un calcaire dolomitique (14 % de dolomite) très riche en minéraux argileux (9,12 % de  $\text{SiO}_2$  et pas de quartz). Ce fait se trouve corroboré par l'importante quantité de  $\text{K}_2\text{O}$  vis à vis de  $\text{Na}_2\text{O}$  entraînant un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très faible (0,09) voisin de celui de 0434 (dont il est stratigraphiquement homologue). Les teneurs en fer sont semblables à celles de (38) et (53), donc assez élevées.

0245 possède un titre en bore au-dessus de la moyenne (29 p. p. m.) ainsi que du cobalt et du molybdène. Cette roche procède d'une ancienne vase carbonatée réductrice (présence de sulfure). Elle est très riche en substances volatiles (perte au feu : 11,55 %, indépendamment du  $\text{CO}_2$ ).

- Lutétien supérieur de l'Hérault (53)

Ce calcaire lacustre lumachellic, à Planorbes, est caractérisé par une très faible participation de la silice. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est plutôt bas et dans 09 et 10 existe vraisemblablement de l'alumine non liée à  $\text{SiO}_2$ , dont la teneur maximale ne dépasse pas 0,22 %. Suite à ce faible apport détritique, il apparaît un très haut rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (6,33) et des teneurs en  $\text{TiO}_2$  non mesurables classiquement. Le strontium présente un titre assez élevé de l'ordre de 600 p. p. m. et il en résulte un rapport Sr/1 000 Ca voisin de celui de 38, soit de 0,70. On notera encore la présence de molybdène (c. f. 38) et l'importance du fer ferrique, vraisemblablement à l'origine de la pigmentation de la roche.

- Barrémien du lac de St-Point (0171)

Prélevé dans un calcaire à Rudistes, l'échantillon est surtout caractérisé par une très importante teneur en strontium (1 550 p. p. m.) qui élève le rapport Sr/1 000 Ca à une valeur de 1,84, la plus importante dans la série étudiée.

Très pauvre en  $\text{SiO}_2$ , la roche atteint 96 % en  $\text{CaCO}_3$ .

C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES LUMACHELLIQUES

I. LES CORRELATIONS TOTALES

Il apparaît un phénomène nouveau, en ce sens qu'à l'exception de sa dépendance avec  $\text{TiO}_2$ , toutes les relations de la silice sont améliorées par l'emploi des logarithmes des teneurs correspondantes. Encore faut-il préciser que l'intervention de  $\text{TiO}_2$  est sujette à caution car 21 % seulement de l'échantillonnage présente des concentrations en titane décelables à l'analyse chi-

Tableau 37

Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1 000Ca	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$
09*		1,90		0,29		0,29
21*		1,29		0,40		0,26
95*		0,32		0,24		1,08
0434	1,31		0,53		0,08	
0136	1,75		0,39		1,10	
0236	0,43		0,22		0,80	
0336	0,75	1,20	0,27	0,30	0,50	0,87
0436	1,45		0,26		1,09	
0138	8,67		0,53		0,15	
0238	2,05		0,77		0,81	
0338	1,86	3,53	0,79	0,68	1,10	0,71
0438	3,70		0,56		0,24	
0538	1,37		0,78		1,22	
0245	2,78		0,37		0,09	
46*		0,82		0,17		1,44
0853	1,57		0,72		8,00	
0953	0,29	0,69	0,70	0,70	8,00	6,33
1053	0,22		0,66		3,00	
0171	0,62		1,84		0,75	
Moyennes générales		1,57		0,40(!)		0,73°

\* : valeurs moyennes (échantillons déjà étudiés antérieurement)

(!) : sans 0171 (0,45 avec 0171)

° : à l'exclusion du calcaire lacustre de l'Hérault (53)

mique. Certaines relations de la silice, soit avec MgO ou Ga n'apparaissent que par l'utilisation du logarithme de  $\text{SiO}_2$  dans des relations de la forme  $(X - \ln\text{SiO}_2)$ .

On peut donc penser que dans l'ensemble des roches étudiées, la distribution de la silice a une tendance nettement logarithmique.

1) Corrélations "majeurs-mineurs"

On notera (tableau 38) que toutes les liaisons avec  $TiO_2$  s'effectuent par les teneurs arithmétiques des oxydes à l'exclusion de toute valeur logarithmique. Cette forme constante des relations permet peut-être d'affirmer que la distribution du titane est arithmétique, malgré sa faible représentativité.

Les "majeurs-mineurs" se scindent en deux groupes distincts, l'un entrant intensément dans la covariation de l'ensemble chimique considéré, l'autre essentiellement constitué de  $MnO$ ,  $H_2O^-$ ,  $Na_2O$  et  $P_2O_5$ , s'en écartant suffisamment pour que la limite entre les deux groupes précités devienne absolument tranchée lors des relations avec le bore.

$H_2O^-$  ne possède qu'une liaison, d'ailleurs très moyenne, avec  $Fe_2O_3$ .

Tableau 38

Corrélations totales "majeurs-mineurs"  
dans les calcaires lumachelliques

	: $SiO_2$	: $Al_2O_3$	: $Fe_2O_3$	: $FeO$	: $CaO$	: $MgO$	: $Na_2O$	: $K_2O$	: $TiO_2$
$Al_2O_3$	: 0,77a:	:	:	:	:	:	:	:	:
$Fe_2O_3$	: 0,56*	: 0,48°:	:	:	:	:	:	:	:
$FeO$	: 0,63a:	: 0,51 :	: 0,64*:	:	:	:	:	:	:
$CaO$	: -0,91°:	: -0,79 :	: +0,51 :	: -0,57 :	:	:	:	:	:
$MgO$	: 0,47°:	: 0,51 :	: 0,58 :	: 0,63 :	: -0,56 :	:	:	:	:
$Na_2O$	:	:	: 0,60 :	: 0,73 :	:	: 0,49 :	:	:	:
$K_2O$	: 0,88*:	: 0,89 :	: 0,45a:	: 0,58°:	: -0,78 :	: 0,64 :	:	:	:
$TiO_2$	: 0,78 :	: 0,87 :	: 0,43 :	: 0,48 :	: -0,86 :	: 0,53 :	:	: 0,87 :	:
$MnO$	:	:	: 0,55*:	:	: +0,50*:	:	:	:	: 0,38a
$P_2O_5$	: 0,42*:	:	:	: 0,37 :	:	: 0,54*:	: 0,51 :	:	:
$H_2O$	:	:	: 0,42 :	:	:	:	:	:	:
$CO_2$	: -0,91°:	: -0,79 :	: -0,70a:	: -0,68 :	: 0,92°:	: -0,52 :	: -0,41 :	: -0,73 :	: -0,81°
	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* corrélations "Log-Log"

corrélations "semi-Log", a : affecter du logarithme les oxydes de la ligne supérieure

° : affecter du logarithme les oxydes de la colonne de gauche

2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"(tableau 39)

On y distingue nettement la coupure présente ci-dessus au sein



des "majeurs-mineurs". Ce fait est mis en évidence à partir de deux éléments traces à destinées opposées : le bore et l'étain. D'une part, le bore est lié systématiquement avec tous les oxydes hautement covariants à l'exclusion de toute relation quelle qu'elle soit, avec  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ ; d'autre part, l'étain qui ne présente que deux relations avec les "majeurs-mineurs" se lie avec  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}$ .

D'une façon générale, les traces se scindent en deux groupes : les éléments à liaisons fréquentes, donc influencées par la distribution des majeurs tels que B, Pb, Ni et à l'opposé, des éléments pratiquement indépendants comme Sr, Sn ou V.

On peut observer que B suit la distribution de  $\text{SiO}_2$ , alors que Ni se plie aux variations de la chaux.

Tableau 39

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires lumachelliques

	: B	: Pb	: Sn	: Ga	: V	: Cu	: Ni	: Sr
$\text{SiO}_2$	: 0,86*	: -0,41*	:	: -0,40°	:	:	: -0,50	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 0,82	:	:	:	:	:	:	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 0,52°	: -0,70*	:	: -0,46°	:	: -0,46*	: -0,60*	: 0,62*
FeO	: 0,66*	:	:	:	:	:	:	:
CaO	: -0,69	:	:	:	:	:	: 0,41a	:
MgO	: 0,46*	:	:	:	: -0,38*	:	:	:
$\text{Na}_2\text{O}$	:	:	: -0,54°	:	:	:	:	: 0,42*
$\text{K}_2\text{O}$	: 0,84*	:	:	:	:	:	: -0,37a	:
$\text{TiO}_2$	: 0,75	:	:	:	:	:	: -0,44a	:
MnO	:	: -0,50a	: 0,51	:	:	: -0,45a	: -0,46a	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	:	: -0,39°	:	: -0,75°	: -0,71°	:	: -0,49°	:
$\text{H}_2\text{O}$	:	:	:	:	:	: -0,38a	:	:
$\text{CO}_2$	: -0,77	: 0,43a	:	:	:	:	: 0,57a	:
B	:	:	:	:	:	:	: -0,38a	:
Pb	:	:	:	: 0,70	: 0,52	: 0,66*	: 0,82°	: -0,47*
Ga	:	:	:	:	: 0,66	:	: 0,65	: -0,41*
V	:	:	:	:	:	: 0,37*	: 0,67	:
Cu	:	:	:	:	:	:	: 0,69*	: -0,38a
Ni	:	:	:	:	:	:	:	: -0,38a
	:	:	:	:	:	:	:	:

\*, a, °, : Conventions habituelles (c f. tableau 38)

Les éléments du couple ( $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), malgré une dépendance moyenne des deux termes, semblent avoir une action commune sur les traces, en particulier sur B, Pb, Ga et Ni. Paradoxalement, c'est  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui présente parmi les majeurs le plus de liaisons avec les traces.  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont également une action importante sur les éléments traces et s'ils agissent tous deux dans le même sens sur la distribution de Pb et Ni (liaisons négatives),  $\text{MnO}$  induit, lui, deux autres relations positives avec Sn et Cu, alors que  $\text{P}_2\text{O}_5$  présente un antagonisme assez considérable avec Ga et V.

Du point de vue des liaisons entre traces, apparaît l'antagonisme du groupement Pb, Ga, V, Cu, Ni avec le couple (B - Sr). Il existe en effet une interdépendance positive entre les 5 premiers éléments, interdépendance, semble-t-il, dirigée a priori par l'étroite cohésion entre Pb et Ni.

L'étain ne présente aucune liaison significative avec les éléments traces. Enfin, on peut considérer que dans cette série d'échantillons B, Ga et V ont une distribution à tendance arithmétique, tandis que Sr (dont toutes les liaisons sont logarithmiques), Pb, Cu et Ni ont une répartition lognormale. Il n'est pas possible de se prononcer sur le comportement de Sn dont les relations sont fort peu nombreuses.

## II. LES CORRELATIONS PARTIELLES

### 1) Corrélations partielles à trois variables (tableau 40)

Il n'y a pas de nouvelles liaisons décelées par ce type de corrélations qui confirment 52 % des corrélations totales et en particulier toutes les liaisons où participent  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

Aucune liaison de  $\text{MnO}$  avec les majeurs n'est confirmée, tandis que 30 % seulement des relations de la silice subsistent. On remarque que la seule corrélation totale infirmée est la liaison ( $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), toutes les corrélations partielles avec la silice étant négatives. L'antagonisme observé dans ce type d'étude entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a pas ici de signification suffisante ( $P < 95 \%$ ).

Si l'on considère la fréquence d'intervention des éléments "majeurs-mineurs" dans des corrélations totales, confirmées par les corrélations partielles, on peut écrire :

$$\text{CaO}, \text{CO}_2 > \text{FeO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{H}_2\text{O}^- > \text{MnO}$$

$\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  se situent logiquement au même rang et viennent en premier, indiquant par là l'influence prépondérante de  $\text{CaCO}_3$  sur la distribution

des majeurs.  $\text{SiO}_2$  est relégué au 10 ème rang après  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ . Par ailleurs on perçoit un net recul de l'activité de  $\text{K}_2\text{O}$ , habituellement au premier ou au second rang des interventions significatives. Ce fait pourrait être caractéristique du faciès étudié. On retrouve, comme prévu par l'étude des corrélations totales,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  et  $\text{MnO}$  dans les éléments pouvant être considérés comme non inscrits dans la covariance générale.

Tableau 40.

Corrélations partielles "à trois variables"  
entre les éléments "majeurs-mineurs" des calcaires lumachelliques

: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : FeO : CaO : MgO :  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{K}_2\text{O}$  :  $\text{TiO}_2$  :  $\text{P}_2\text{O}_5$  :  $\text{H}_2\text{O}^-$  :  $\text{CO}_2$

$\text{SiO}_2$	:-0,48*	:-0,77	:-0,67	:	:	:	:	:	:-0,74
$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	:-0,72	:	:	: 0,73	: 0,76	:	:	:-0,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	:	: 0,42	:-0,66	:	: 0,52	:	:	: 0,39	:-0,68
FeO	:	:-0,44	: 0,37	: 0,71	:	:	: 0,46	:	:-0,49
CaO	:	:	:	:	:-0,64	:-0,50	:	:	:
MgO	:	:	:	: 0,40	:	:	:	:	:-0,77
$\text{Na}_2\text{O}$	:	:	:	:	:	:	: 0,55	:	:
$\text{K}_2\text{O}$	:	:	:	:	:	: 0,83	:	:	:-0,65
$\text{TiO}_2$	:	:	:	:	:	:	:	:	:-0,51
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* coefficient infirmant la corrélation totale correspondante

## 2) Corrélations partielles proprement dites

Elles sont caractérisées par un développement plus grand du nombre des relations "partielles" par rapport aux corrélations totales, surtout en ce qui concerne les liaisons avec les traces.

### a) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 41)

La transition entre les groupes d'éléments précédemment distingués se trouve accentuée par les corrélations partielles. Elles font ainsi apparaître des relations non décelées par les corrélations totales, uniquement dans le groupement peu covariant, à savoir avec  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et en particulier  $\text{H}_2\text{O}^-$  dont toutes les relations sont alors nouvelles.

A l'exception de sa liaison avec  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  n'a que des dépendances partielles négatives.

Tableau 41

Corrélations partielles "majeurs-mineurs"  
dans les calcaires lumachelliques

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,40	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	-0,40	-0,43	:	:	:	:	:	:	:
CaO	-0,61	:	:	:	:	:	:	:	:
MgO	:	:	0,78	:	:	:	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	0,66	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	-0,70	:	:	-0,43	-0,74	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,77	:	:	:	:	:	:	:
MnO	:	-0,48*	:	:	0,38	-0,60*	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	-0,44*	0,55	-0,47*	0,77*	:
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-0,65*	-0,54*	:	-0,44*	:	:	-0,49*	:	:
CO <sub>2</sub>	-0,52	-0,79	:	-0,59	:	:	:	-0,38*	-0,55*
	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : liaisons non décelées par les corrélations partielles

H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> n'a plus aucune relation significative avec les "majeurs-mineurs", cependant; ses nombreux antagonismes partiels permettent de supposer que les hydroxydes ont un rôle nul ou négligeable dans le présent faciès. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'a plus qu'une seule liaison (avec Na<sub>2</sub>O); il en est de même pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO dont l'unique relation correspond à leur commune interdépendance. La seule corrélation positive décelée pour CaO (avec les majeurs-mineurs) est confirmée : soit (CaO - MnO).

#### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 42)

Comme il a été précisé plus haut, le caractère dominant de ces corrélations consiste en l'apparition d'une quantité très grande de relations, (65 % de l'ensemble), non décelées par les corrélations totales.

L'étain, le vanadium et le strontium ne présentent pratiquement que des liaisons de ce type. Donc, bien que l'antagonisme observé entre le groupement (Pb, Ga, V, Cu, Ni) et le couple (B - Sr) permettait de supposer que le strontium se rattachait à SiO<sub>2</sub> du point de vue de ses variations, il faut abandonner cette idée car en corrélation partielle, Sr est antagoniste de SiO<sub>2</sub> ainsi que de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O. Il n'est donc pas lié à la phase argileuse

ou détritique du sédiment. On ne peut, non plus, le rattacher à la calcite, étant donné son antagonisme avec  $\text{CO}_2$  et l'absence de toute corrélation significative avec  $\text{CaO}$ . Ce fait (!) n'est pas sans précédent, car Ataman (1967) signale que les relations "Sr - Phyllites" ou "Sr - Calcite" sont toutes deux négatives. On remarquera également les corrélations affectant le bore qui simultanément se trouve lié positivement avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$ . De plus, B se comporte vis à vis des autres éléments traces, comme V, Ga ou Sn vis à vis des majeurs, en ce sens que sa seule corrélation totale avec Ni n'est pas confirmée et qu'il présente cinq nouvelles relations en corrélations partielles.

Tableau 42

Corrélations partielles "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires lumachelliques

	: B	: Pb	: Sn	: Ga	: V	: Cu	: Ni	: Sr
$\text{SiO}_2$	: 0,48	:	: 0,50*	:	:	:	:	: -0,53*
$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	: -0,54*	:	:	: 0,72*	: -0,42*	:	: -0,46*
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	:	: -0,39*	:	:	:	:	:	:
FeO	:	:	: 0,40*	:	:	:	:	: -0,63*
CaO	: 0,77	: 0,57*	:	: -0,58*	: -0,47*	: 0,59*	:	:
MgO	:	: 0,63*	:	: -0,39*	:	:	:	:
$\text{Na}_2\text{O}$	:	:	:	: 0,48*	:	:	:	: 0,55
$\text{K}_2\text{O}$	: 0,81	:	: 0,51*	: -0,53*	:	: 0,65*	:	: -0,52*
$\text{TiO}_2$	:	: 0,40*	:	:	: -0,52*	:	:	: 0,42*
MnO	: -0,52*	: -0,72	:	: 0,71*	:	: -0,44	:	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,72*	: 0,73	:	: -0,86	: -0,44	: 0,59	:	: -0,45*
$\text{H}_2\text{O}$	:	:	:	:	: 0,41*	:	:	: -0,57*
$\text{CO}_2$	:	: -0,40	:	:	: 0,59*	: -0,38*	:	: -0,56*
B	:	: -0,57	:	: 0,72*	: 0,49*	: -0,71*	:	: 0,49*
Pb	:	:	:	: 0,83	: 0,52	: -0,46	:	:
Ga	:	:	:	:	: 0,51	:	:	: -0,44
V	:	:	:	:	:	: 0,49	:	:
Cu	:	:	:	:	:	:	: 0,41	:
	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : relations non décelées par l'étude des corrélations totales

(!) Le double antagonisme vis-à-vis des phases carbonatées et silicatées a déjà été perçu pour le gallium, dans le faciès crinoïdique.

Des nombreuses liaisons du nickel, il ne persiste que sa relation avec le cuivre.

On peut conclure en soulignant que le nickel et l'étain perdent toute dépendance vis-à-vis des majeurs et le bore vis-à-vis des traces.

### III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES

En définitive, nombreuses sont les liaisons qui conservent toute leur signification après l'étude des corrélations partielles, surtout en ce qui concerne les relations "traces-traces".

#### 1) Liaisons significatives avec SiO<sub>2</sub>

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
SiO <sub>2</sub> - lnCaO =	-0,91	-0,61	99 %	;	SiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> =	0,78	0,69 99 %
SiO <sub>2</sub> - lnCO <sub>2</sub> =	-0,91	-0,52	99 %	;	lnSiO <sub>2</sub> - lnB =	0,86	0,48 99 %

#### a) Liaisons déjà observées

Elles ont toutes une forte crédibilité. Les trois premières ont été décelées et décrites dans de précédents chapitres, notamment l'antagonisme (SiO<sub>2</sub> - CaO), liaison à caractère général et présente dans la plupart des gisements carbonatés.

Sans revenir longuement sur l'antagonisme de la silice et de la chaux, on peut toutefois noter que cette opposition ne s'effectue pas à proprement parler sur CaO, mais très exactement sur la calcite. En effet, les coefficients de corrélation totale sont les mêmes pour les couples (SiO<sub>2</sub> - CaO) et (SiO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>). La distribution de la silice est donc induite par 83 % de la chaux et du gaz carbonique présent, donc 83 % de la calcite présente.

Quant à la relation avec TiO<sub>2</sub>, il s'agit, on le rappellera simplement, de la seule dépendance arithmétique de SiO<sub>2</sub>.

#### b) SiO<sub>2</sub> - B

La relation positive entre SiO<sub>2</sub> et B, contrairement à ce que l'on constatait dans les précédents environnements, est cette fois fortement confirmée par les corrélations partielles. Ce fait, est d'autant plus étonnant que simultanément B et CaO ont également une corrélation partielle positive malgré l'antagonisme intense (SiO<sub>2</sub> - CaO).

Il se pourrait que la quantité de bore absorbée par les coquilles (K. K. Turekian, 1963 a) soit suffisante pour induire la liaison partielle

avec  $\text{CaCO}_3$ , puisque la majeure partie de la calcite est apportée par les tests de Mollusques. Néanmoins, il existe une quantité assez grande de bore liée à la fraction argileuse. On observe en effet, une corrélation totale intense avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'habituelle liaison (B -  $\text{K}_2\text{O}$ ) (C. T. Walker, 1963) due à l'absorption de B par les illites de la phase détritique.

Ataman (1967) signale une liaison étroite entre la distribution du quartz et celle du bore et l'on remarque, dans la série de sédiments présentement étudiés, des roches à caractère très détritique, notamment (38) où le quartz est bien représenté. Cependant, il est difficile de penser à une substitution de  $\text{Si}^{4+}$  dans l'édifice cristallin du quartz ; il est plus vraisemblable que la présence de ce minéral soit simplement significative de phase détritique et d'apports plus importants en minéraux argileux responsables de l'absorption du bore.

Remarque : Il est certain que si les liaisons observées entre B, CaO et  $\text{SiO}_2$  ne sont pas fortuites, leur originalité demande qu'on les fixe pour l'instant au cadre géochimique des calcaires coquilliers.

## 2) Liaisons significatives avec $\text{Fe}_2\text{O}_3$

	Rt	Rp	CRp
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	= 0,58	0,78	99 %
$\ln\text{Fe}_2\text{O}_3 - \ln\text{Pb}$	= -0,70	-0,39	95 %

### a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Le signe positif de cette corrélation est assez inattendu ; en effet, non seulement Ataman (1967) observe là un antagonisme dans le faciès "dolomie", mais encore, lorsque le fer présente une liaison avec le magnésium, c'est à l'état bivalent, du fait des remplacements diadochiques possibles entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . D'ailleurs, il existe une corrélation totale entre FeO et MgO plus intense qu'entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et MgO. Cependant, la première relation n'est pas confirmée par les corrélations partielles, tandis que la seconde l'est, avec en plus un coefficient partiel nettement supérieur au coefficient total. On se souviendra que Gabis (1963) avait observé une relation entre la totalité du fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et MgO dans divers sédiments lacustres. Mais il ne s'agissait que de corrélations totales dans lesquelles on constate généralement une liaison positive ( $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ) purement géochimique, ou induite par les interdépendances entre majeurs.

### b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Pb}$

Cette relation négative de deux éléments aux propriétés géochimiques

opposées n'est pas surprenante et suppose deux interprétations.

La première, la plus générale dans sa forme, est basée sur le fait que le plomb dans la zone supergène est stable sous la forme  $Pb^{2+}$  (P. Lapadur-Hargues, 1968). Il présente alors un caractère profondément chalcophile et se lie à la phase sulfurée, c'est-à-dire là où le fer ne peut être sous la forme ferrique. Pratiquement,  $Pb^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ne pourraient être rassemblés que par adsorption sur les hydroxydes ferriques. Or, les corrélations partielles montrent le rôle négligeable de cette phase, d'où la séparation des éléments considérés.

La seconde solution, plus restrictive, invoque le remplacement dia-dochique de  $Ca^{2+}$  par une partie du  $Pb^{2+}$ , dans la calcite (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950) ; dès lors,  $Pb^{2+}$  suit  $Ca^{2+}$  dans son comportement, d'où un antagonisme ( $Fe_2O_3 - Pb$ ) fortuit mais dû à l'interdépendance ( $CaO - Fe_2O_3$ ). A l'appui de cette deuxième raison, on observe une corrélation partielle positive entre Pb et CaO. Une chose est certaine : Pb ne se trouve pas dans la catégorie des éléments adsorbés à la surface des minéraux argileux, car il serait en relation positive avec l'ensemble de la phase détritique, en particulier avec  $Fe_2O_3$  présent dans les illites (V. Gabis, 1963),  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  etc... Cette hypothèse est hautement corroborée par sa distribution à tendance log-normale. Ataman (1967), en se basant sur cette distribution, avait déjà rangé Pb dans la catégorie des éléments existants en dehors des phyllites.

### 3) Liaisons significatives avec FeO

	Rt	Rp	CRp
$FeO - Na_2O =$	0,73	0,66	99 %
$FeO - CO_2 =$	-0,68	-0,59	99 %

a)  $FeO - Na_2O$   
 - - - - -

Il est assez difficile d'interpréter la relation existant entre FeO et  $Na_2O$ , car  $Fe^{2+}$  et  $Na^+$  ayant des potentiels ioniques nettement différents, lors des phénomènes d'altération sédimentaire, le premier est hydrolysable, tandis que le second reste solubilisé. Il est vrai que dans certaines conditions (carrence d'oxygène, saturation en  $CO_2$ ),  $Fe^{2+}$  peut subsister un peu plus longtemps en solution (K. Rankama et al., 1950). De plus, présentement, FeO montre une corrélation partielle négative avec  $K_2O$ ,  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ . Le fer ferreux n'a donc pas a priori de relation directe, ni avec la phase détritique, ni avec les carbonates. Il serait donc possible d'invoquer sa présence dans la phase intersticielle, là où justement se situe  $Na_2O$  (G. Millot, 1964).



b)  $\text{FeO} - \text{CO}_2$   
 - - - - -

La liaison observée entre  $\text{FeO}$  et  $\text{CO}_2$  s'inscrit naturellement dans l'antagonisme de  $\text{CaCO}_3$  et de tout ce qui ne participe pas directement à l'édition de la calcite. Si  $\text{FeO}$  rejoint la phase sulfurée observée dans plusieurs échantillons, l'antagonisme ( $\text{FeO} - \text{CO}_2$ ) est alors intuitif, d'autant qu'il est, bien entendu, corroboré par des corrélations totales et partielles (à trois variables) négatives avec  $\text{CaO}$ . De toute façon, cette liaison exclut toute apparition du fer sous forme de sidérose et cantonne  $\text{Fe}^{2+}$  au dehors de la phase carbonatée.

4) Liaisons significatives avec  $\text{K}_2\text{O}$

	Rt	Rp	CRp
$\text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$	= 0,78	0,74	99 %
$\ln\text{K}_2\text{O} - \ln\text{B}$	= 0,84	0,81	99 %

Il est inutile de s'étendre longuement sur ces deux liaisons intenses. La première provient de l'antagonisme des fractions argileuse, illitique et carbonatée. Quant à la seconde, déjà observée et précédemment décrite, elle est d'une intensité très forte, comparable à celle des calcaires oolitiques. Si l'on considère le carré de la valeur absolue du coefficient de corrélation, on peut affirmer qu'il y a 99 % de chances pour que 70 % du bore et de  $\text{K}_2\text{O}$  aient une destinée commune dans la roche (soient engagés dans la même structure). Ceci laisse de B, une quantité disponible pour expliquer la liaison partielle positive ( $\text{B} - \text{CaO}$ ) dans les coquilles).

5) Liaisons significatives avec  $\text{MnO}$

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\ln\text{MnO} - \ln\text{CaO}$	= 0,50	0,38	95 %	;	$\text{MnO} - \ln\text{Pb}$	= -0,50	-0,72 99 %
$\text{MnO} - \ln\text{TiO}_2$	= 0,38	0,61	99 %	;	$\text{MnO} - \text{Cu}$	= -0,45	-0,44 98 %

a)  $\text{MnO} - \text{CaO}$

La cause de certains enrichissements du manganèse dans les carbonates est le remplacement diadochique de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Mn}^{2+}$  dans la calcite. Cet échange s'effectue intensément dans la structure des coquilles, où Mn peut être absorbé selon un facteur très important (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950). Cette position du manganèse expliquerait ici le comportement un peu spécial de cet élément qui, ne l'oublions pas, permet au calcium sa seule liaison positive significative. Il

est vrai qu'Ataman (1967) obtient une relation de même signe pour l'ensemble des sédiments qu'il étudie et l'interprète en supposant soit le remplacement diadochique précité soit une précipitation simultanée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MnCO}_3$ .

Dans l'éventualité présente, il est évident que le manganèse ne peut se trouver sous forme de carbonate, étant donné l'antagonisme partiel ( $\text{MnO} - \text{CO}_2$ ). On retiendra donc la première solution en imputant à la présence de tests de Mollusques la responsabilité de la liaison positive observée, que l'on peut considérer comme caractéristique du faciès coquillier. Ceci exclut toute manifestation du manganèse sous la forme oxydée ou oxydylée.

b) MnO - Pb et MnO - Cu

$\text{MnO}$ ,  $\text{Cu}$  et  $\text{Pb}$  possèdent une corrélation partielle positive avec  $\text{CaO}$ . Mais en dehors de la présence de la chaux, cette liaison devient antagoniste. Il y a deux interprétations à ce fait. D'une part, on peut concevoir, avec Katchenkov (1967) qui a souligné l'importance de l'opposition entre le manganèse et le cuivre dans la plateforme russe, que le phénomène de séparation se produit à cause de la capacité plus grande de migration du manganèse.

D'autre part, il est vraisemblable que les antagonismes ( $\text{MnO} - \text{Cu}$ ) et ( $\text{MnO} - \text{Pb}$ ) sont dus au fait que  $\text{MnO}$  et la majeure partie de  $\text{Pb}$  et  $\text{Cu}$  se trouvent dans deux phases opposées, la quasi totalité du manganèse ayant rejoint la phase carbonatée par remplacement diadochique de  $\text{Ca}^{2+}$ .

c) MnO - TiO<sub>2</sub>

On ne peut accorder qu'une attention très prudente à la liaison positive du manganèse et du titane. On se souviendra que les teneurs mesurables en  $\text{TiO}_2$  ne dépassent pas 20 % de l'échantillonnage.  $\text{Mn}$  se trouve dans le cas présent en majeure partie dans la phase carbonatée. Apparemment donc,  $\text{Mn}$  devrait suivre le comportement antagoniste de  $\text{CaO}$  vis-à-vis des éléments de la phase détritique. La relation ( $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ ) est, selon toute vraisemblance, fortuite.

6) Liaisons significatives avec les traces

Elles sont nombreuses et correspondent à la covariance du groupement  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cu}$  et  $\text{Ni}$  mise en évidence dans l'étude des corrélations totales. Il vient :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
V - Pb	= 0,52	0,52	99 %	; Ga - Pb	= 0,70	0,83	99 %
V - Ga	= 0,66	0,51	99 %	; lnCu - lnNi	= 0,69	0,41	95 %
lnV - lnCu	= 0,37	0,49	99 %				

On remarquera, avant de poursuivre, que les liaisons où intervient Cu, se font uniquement par l'intermédiaire des logarithmes. L'ensemble des éléments participant aux liaisons décrites ci-dessus n'est pas parfaitement interdépendant en ce sens que Pb et Cu sont en définitive antagonistes en corrélation partielle et que des liaisons avec Ni, malgré des corrélations totales très intenses, ne subsiste que la relation avec Cu. La plupart de ces relations ont été observées par les auteurs à l'intérieur de divers faciès (notamment carbonatés).

a) V - Pb - V - Ga et Ga - Pb

D'après Jost (K. Rankama et T. G. Sahama, 1950) la présence de carbonate précipite les vanadates et les concentre dans la zone d'oxydation, avec en particulier Pb et Cu, ce qui expliquerait la liaison (V - Pb). En outre, Ataman (1967) a constaté que la relation statistique (Ga - V) avait un caractère général et une grande intensité, tandis que Moore et Henderson (1964) en relatent l'existence dans les argiles du Mississippi. La relation (Ga - Pb) ne serait autre qu'une dépendance corrélatrice des deux premières. Il n'est toutefois pas possible de supposer qu'actuellement V et Ga font partie de la même structure que Pb, car leurs relations partielles avec les majeurs, notamment avec CaO, sont antagonistes. Toutefois, il y a là une possibilité de caractériser la répartition des traces dans les calcaires coquilliers par l'intense covariation à l'intérieur de la trilogie (Ga - V - Pb).

b) Cu - V et Cu - Ni

Moore et Henderson (1964) remarquent dans les argiles du Mississippi une importante covariance entre (V - Cu - Ni) et de fortes liaisons (V - Cu), (Ni - Cu) dont la plus significative se situe (comme dans le cas présentement étudié) entre le nickel et le cuivre. De même, Leriche (1959) signale qu'une relation existe entre V, Cu, Ni d'une part et entre ces éléments et CaCO<sub>3</sub> d'autre part, apparaissant principalement si CaCO<sub>3</sub> se situe entre 20 et 50 %. Donc les dépendances à l'intérieur de la trilogie (V - Cu - Ni) ne sont certainement pas spécifiques du faciès considéré, ni même des carbonates, mais son apparition, en relation (par le vanadium) avec le précédent groupement, peut être spécifique.

7) Autres liaisons

Il s'agit essentiellement de relations observées dans des faciès précédemment étudiés. Ce sont :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 =$	0,87	0,77	99 %	;	$\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 =$	0,51	0,55 99 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 =$	-0,79	0,79	99 %	:	$\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr} =$	0,42	0,55 99 %
$\text{TiO}_2 - \text{CO}_2 =$	-0,80	0,74	99 %	;	$\text{InP}_2\text{O}_5 - \text{Ga} =$	-0,75	-0,86 99 %
					$\text{InP}_2\text{O}_5 - \text{V} =$	-0,71	-0,44 98 %

Les relations avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déjà décelées dans les calcaires oolitiques, sont caractéristiques de l'influence détritique, dans leur grandeur et leur signe. Il en est de même de la liaison ( $\text{TiO}_2 - \text{CO}_2$ ), seule corrélation nouvelle dans la série ci-dessus exposée, et qui découle tant de l'antagonisme des phases carbonatée et détritique que de l'interdépendance ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2$ ).

En ce qui concerne  $\text{Na}_2\text{O}$ , on remarquera que les corrélations partielles sont supérieures aux corrélations totales. La relation avec  $\text{P}_2\text{O}_5$  n'avait été jusqu'à présent observée que dans le faciès oolitique, tandis que ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) appartient également au faciès crinoïdique où le couple est étroitement lié dans la trilogie ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ). On constate qu'en fait, cette association triangulaire n'est que fortuite et que la liaison ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) a une réalité géochimique vraisemblablement d'ordre plus général, par suite des propriétés invoquées au précédent chapitre.

Enfin, on rappellera que la cohérence des teneurs du couple ( $\text{V} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) apparaît dans le faciès récifal, tandis que pour ( $\text{Ga} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) le signe, en général variable, est également négatif dans le faciès crinoïdique.

#### D. CONCLUSIONS

=====

Par suite de l'influence plus ou moins prononcée des apports de la lignée détritique, l'environnement géochimique des calcaires lumachelliques subit des variations assez importantes dans sa composition. La nature diversifiée des organismes constructeurs a, de plus, tendance à disperser les valeurs moyennes des éléments en traces (Pb, Sr), selon les propriétés absorbantes de leur structure cristalline.

#### I. COMPOSITIONS CHIMIQUES

Si l'on étudie les écarts relatifs correspondant à la composition chimique moyenne de l'ensemble des calcaires coquilliers échantillonnés, on s'aperçoit que les résultats sont presque aussi dispersés que ceux des calcaires crinoïdiques.

Tableau 43

## Composition chimique moyenne des calcaires coquilliers

%	Moyennes sur 29 éch.	Variances	Ecart types $\sigma$	$\sigma_{mt}$	Ecart relatifs en %
SiO <sub>2</sub>	2,82	31,024	5,57	2,12	75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38	1,025	1,01	0,38	28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97	0,384	0,62	0,24	25
FeO	0,07	0,007	0,08	0,03	43
CaO	51,32	20,483	4,53	1,72	3
MgO	0,60	0,553	0,74	0,28	47
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,001	0,03	0,01	14
K <sub>2</sub> O	0,17	0,054	0,23	0,09	53
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,001	0,03	0,01	100
MnO	0,03	0,000	0,02	0,01	33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,009	0,09	0,03	50
H <sub>2</sub> O	0,38	0,018	0,13	0,05	13
CO <sub>2</sub>	39,31	16,10	4,01	1,53	4
p.p.m.					
B	15,90	151,472	12,31	4,68	29
Pb	3,66	0,640	0,80	0,30	8
Sn	2,97	1,275	1,13	0,43	14
Ga	3,62	1,132	1,06	0,40	11
Cu	4,21	1,199	1,09	0,41	10
Ni	5,28	3,786	1,95	0,74	14
Sr	357,93	77499	278,39	105,87	30
Ba	200				

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 %,  $t = 2,048$

Après TiO<sub>2</sub>, c'est la silice qui présente les écarts les plus grands dans sa distribution. La valeur moyenne du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est supérieure à 1 (1,57).

Parmi les éléments "majeurs-mineurs" dont l'écart relatif sur la moyenne est  $\leq 20$  % et dont les teneurs pourraient éventuellement caractériser le faciès étudié, on retrouve CaO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ainsi que Na<sub>2</sub>O, à l'instar des calcaires récifaux. Et l'on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 49,5 \% < \text{CaO} < 53 \% \\
 37,5 \% < \text{CO}_2 < 41 \% \\
 0,33 \% < \text{H}_2\text{O}^- < 0,43 \% \\
 0,06 \% < \text{Na}_2\text{O} < 0,08 \%
 \end{aligned}$$

On remarquera que le phosphore, très dispersé, est plus concentré dans les sédiments où dominent les brachiopodes que là où les Lamellibranches sont plus développés, ce qui corrobore les estimations de Graf et Vinogradov (K.H. Wolf et al. 1967). Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  dans les sédiments d'origine marine (à l'exclusion de 53) est très nettement inférieur à 1. Ce fait confirme la présence active de la lignée détritique.

Le bore est également fluctuant (11 p.p.m. < B < 21 p.p.m.) non seulement en fonction des apports détritiques mais également suite à sa concentration possible dans les tests de Mollusques. Les variations de cette fraction "biogène" du bore sont alors fonction des capacités d'absorption des tests et du pourcentage relatif des coquilles dans l'édification de la roche.

Il en est de même pour le strontium dont on remarque des quantités importantes là où abondent les Lamellibranches (K.H. Wolf et al., 1967). De ce fait le faciès étudié possède la teneur moyenne la plus élevée rencontrée jusqu'à présent (358 p.p.m.). La concentration préférentielle de Sr dans les échantillons à Lamellibranches entraîne une répercussion très nette dans la dispersion du rapport Sr/1000 Ca, de valeur moyenne 0,40, mais ne se situe pas dans l'intervalle de plus grande fréquence.

En effet, l'histogramme (Fig. 19) présente deux pics nettement séparés par un intervalle (0,4 - 0,5) où l'on ne rencontre aucun échantillon.

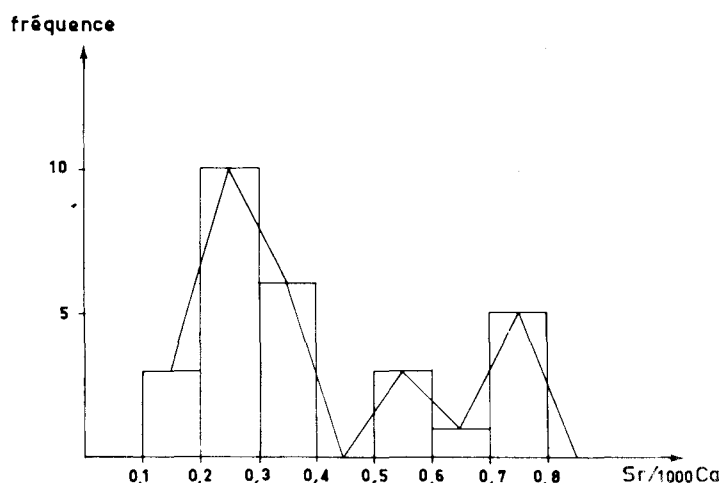


Fig. 10 - Fréquence des valeurs du rapport Sr/1000 Ca dans le faciès coquillier.

Les fréquences maximums du rapport Sr/1000 Ca s'observent donc entre les limites 0,2 - 0,3 et 0,7 - 0,8.

Si l'on considère les éléments traces dont les écarts relatifs sur la valeur moyenne sont inférieurs à 10 % il vient :

$$3 \text{ p.p.m.} < \text{Pb} < 4 \text{ p.p.m.}$$

$$4 \text{ p.p.m.} < \text{Cu} < 5 \text{ p.p.m.}$$

Le molybdène est aisément décelable dans la plupart des échantillons. Enfin les rapports Pb/Sn et Ni/Cu sont supérieurs à 1. Cu/Pb est inférieur à 1 et Ga/Pb de l'ordre de l'unité. L'ensemble de ces propriétés restant soumis aux fluctuations de l'écart moyen.  $10^3 \text{B/K}_2\text{O}$  est de l'ordre de 9, comme dans les faciès crinoïdiques et récifaux.

## II. CORRELATIONS.

Le caractère principal observé lors de l'étude des corrélations totales est la tendance logarithmique perceptible dans la distribution de la silice qui, en tant qu'élément majeur, suit habituellement une répartition normale. D'ailleurs,  $\text{SiO}_2$  ne joue qu'un rôle secondaire dans la covariance générale : lorsqu'on estime l'activité dans différents "majeurs-mineurs", la silice est, en effet, reléguée au 10ème rang.

Dans l'ensemble des éléments majeurs, on arrive à distinguer un groupement  $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  indépendant de la covariance générale. Au niveau des traces, il y a un antagonisme très net entre le couple (B - Sr) et le groupement (Pb, Ga - V - Cu - Ni). D'autre part, B, Pb, et Ni ont leur distribution influencée par les majeurs, tandis que Sn, V et Sr en sont pratiquement indépendants (en corrélations totales).

Du point de vue des affinités entre les phases carbonatée et détritique, lors des corrélations totales, seul Ni suit les variations de la chaux d'une manière significative, tandis que la distribution du bore se calque sur celle de la silice. A ce propos, il faut remarquer que cette liaison, habituellement infirmée, est ici confirmée par les corrélations partielles, tandis que les membres du couple (B - CaO), antagonistes en corrélations totales, ont une interdépendance positive en corrélations partielles.

On retiendra de cette distribution particulière un partage probable du bore entre la phase carbonatée (adsorption par les tests de mollusques) et la phase détritique.

Le strontium n'a pratiquement pas de liaisons significatives. Ses seules relations, déjà observées dans les calcaires crinoïdiques, se portent

négativement sur Ga et positivement sur  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sr n'est donc a priori associé ni aux phyllites, ni à la calcite. La seule explication possible de ce "désordre" apparent résiderait dans une absorption très variable dans les tests de Mollusques : on a vu les différences importantes apparaissant généralement entre les teneurs des sédiments riches en Lamellibranches et celles des sédiments riches en Brachiopodes. Il est vrai que la plupart des tests de Brachiopodes sont à l'origine calcitiques, tandis que ceux des Lamellibranches, aragonitiques (K.H.Wolf et al., 1967), facilitent l'entrée du strontium dont seule une partie plus ou moins importante est expulsée lors de la diagénèse (calcitisation de l'aragonite).

$\text{H}_2\text{O}^-$ , Ni et Sn n'ont en définitive aucune dépendance significative vis à vis des majeurs, tandis que le bore a le même comportement vis à vis des traces.

B, Ga et V ont une distribution à tendance arithmétique ; Pb, Cu, Ni et Sn, une distribution à tendance lognormale.

Il faut signaler que la seule liaison positive significative de CaO, correspondant au couple (CaO - MnO) explique la faible influence des hydroxydes, la quasi totalité de  $\text{Mn}^{2+}$  devant se trouver en remplacement diadochique de  $\text{Ca}^{2+}$ . Le fait doit correspondre, en grande partie, à une propriété qu'ont les test de Mollusques de fixer le manganèse à partir de l'eau de mer (K. RANKAMA et al., 1950).

Enfin, dans les liaisons significatives "traces-traces", on notera la covariation intense à travers les deux trilogies rattachées par le vanadium soit (Ga - Pb - V) et (V - Cu - Ni).





C H A P I T R E VI

=====

LES CALCAIRES A CARACTERE SAPROPELIFERE

C H A P I T R E VI  
=====

LES CALCAIRES A CARACTERE SAPROPELIFERE

	pages
A. GENERALITES	147
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
- Frasnien du bord nord du synclinal de Dinant (0334)	148
- Givétien du bord sud du synclinal de Dinant (0145)	150
- Frasnien moyen de la région de Namur (49)	"
- Viséens des régions de Dinant et de Basècles (50)	"
a) Composition chimique	151
b) Corrélations totales	"
- Virgulien de la région de Belley (52)	152
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	"
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES SAPROPELIFERES	155
I. CORRELATIONS TOTALES	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
II. CORRELATIONS PARTIELLES	158
a) Corrélations partielles à trois variables	"
b) Corrélations partielles proprement dites	"
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	160
1) Liaisons significatives avec $SiO_2$	"
2) Liaisons significatives avec $K_2O$	161
3) Liaisons significatives avec $MnO$	"
4) Liaisons significatives avec $CaO$	162
5) Liaisons significatives avec le bore	163
6) Liaisons significatives avec le gallium	164
7) Liaisons significatives avec le nickel	"
8) Autres liaisons significatives	165
E. CONCLUSIONS	166
I. PROPRIETES CHIMIQUES	167
II. CORRELATIONS	171

## A. GENERALITES.

"Il y a dans l'histoire des calcaires dits sapropéliens du Carbonifère,.. et des calcaires bitumineux du Jurassique une parenté des plus étroites qui est la raison même du groupement que j'en ai fait" (L. Cayeux, 1935). Ainsi dans ce chapitre sont rassemblées sous le vocable "calcaires à caractère sapropé-  
lifère" des roches dont le principal point commun réside dans l'intervention im-  
portante de la matière organique au cours de leur genèse.

On trouvera donc rassemblés, sans distinction fondamentale, des cal-  
caires proprement sapropéliens (21, 34, 40, 45, 49, 50) et des calcaires bitu-  
mineux (52,53).

"Dans la plupart des cas, les calcaires sapropéliens sont des sédi-  
ments lacustres, lagunaires ou de bassins intérieurs marins, où la putréfaction  
de la matière organique a eu lieu à l'abri de l'air" (A. Carozzi, 1953).

Ces roches correspondent donc à des conditions de sédimentation assez  
circonscrites mais surtout sont issues d'un environnement géochimique défini  
par la dominante organique. A ce propos, on peut objecter que la plupart des ro-  
ches bitumineuses ont subi une imprégnation secondaire et ne représentent plus les  
conditions initiales de dépôt et de formation du sédiment. Cependant, outre que  
la substance humique y est de toute façon présente et y apporte les éléments mi-  
néraux qui lui sont liés, on ne fera intervenir dans un souci d'homogénéité que  
deux calcaires bitumineux : le premier est bien dans la ligne des sédiments ti-  
rant des boues originelles tous les éléments de leur composition actuelle ; il  
s'agit du Virgulien de Belley dans l'Ain (L. Cayeux, 1935), dont l'imprégnation  
strictement sédimentaire est prouvée par sa rythmicité (A. Carozzi, 1953) ; Le  
second, dont la matière bitumineuse est d'origine moins certaine, a été choisi  
pour faire intervenir l'élément lacustre dans les corrélations. Il s'agit du  
Lutétien supérieur de l'Hérault.

Au total, on trouvera 34 échantillons répartis en 8 gisements diffé-  
rents. (tableau 44).

## B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENT (tableau 50).

Pour l'analyse de la composition chimique des échantillons 21 et 40,  
on se reportera au chapitre III, alors que les détails concernant 53 seront ex-  
posés dans le chapitre VIII réservé aux calcaires lacustres.

On notera immédiatement que les teneurs en strontium sont, d'une ma-  
nière générale, plus élevée que dans les sédiments étudiés jusqu'à présent. De

TABLEAU 44

: Réf. :	Etage et localisation approchée	: Age approché en millions d'années :
: 21 :	Givétien supérieur de Couvin - BELGIQUE	: 361 :
: 0334 :	Givétien de Mazy - BELGIQUE - (Bord nord du synclinal de Dinant)	: 365 :
: 0340 :	Givétien de Hon - Hergies (Nord)	: 365 :
: 0145 :	Givétien supérieur de la région de Givet (Nord) - (Bord sud du synclinal de Dinant):	: 361 :
: 49 :	Frasnien moyen de Golzennes - BELGIQUE -	: 356 :
:01 à 0550:	Viséen inférieur de Dinant - BELGIQUE -	: 335 :
:06 à 0950:	Viséen moyen de Basècles - BELGIQUE -	: 330 :
: 52 :	Kimmeridgien de Belley (Ain)	: 150 :
: 53 :	Lutétien supérieur de l'Hérault	: 49 :

même, le phosphore se décèle dans tous les échantillons, sans doute par suite de la formation de dérivés organophorés lors de la décomposition anaérobie des matières organiques (propriété intrinsèque du milieu). Les conditions réductrices s'affirment par la présence généralisée de sulfures. A priori, en examinant les analyses chimiques, la seule différence qui apparaît entre les calcaires bitumineux et sapropéliens réside dans la répartition du titane.

En effet, aucune teneur en  $TiO_2$  n'est mesurable dans les sédiments proprement bitumineux, tandis que cet oxyde est décelé (donc  $\geq 0,01$  %) dans 90 % des calcaires sapropéliens. La fraction détritique diminue fortement dans le sédiment lacustre, entraînant un abaissement important de la teneur en bore vis à vis des homologues marins.

- Frasnien du bord nord du synclinal de Dinant (0334).

Cette micrite sapropélifère, riche en minéraux argileux (les lames minces n'ont pas révélé de quartz), est en réalité un calcaire magnésien contenant environ 5,50 % de dolomite. La présence d'une phase argileuse assez considérable (7,26 %  $SiO_2$  pour 4,94 % de  $Al_2O_3$ ) entraîne une forte teneur en potassium (1,08 %  $K_2O$ ) et une quantité de bore non négligeable (57 p.p.m.). Le rapport  $Na_2O/K_2O$  est bien entendu très faible 0,07.

TABLEAU 45

=====

: Réf. :	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1000 Ca	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$	:
:	:	:	:	:	:	:	:
: 21 :	:	1,31	0,60	0,79	:	0,21	:
:	:	:	0,96	:	:	:	:
: 0334 :	1,47	:	0,55	:	0,07	:	:
: 0340 :	2,00	:	0,24	:	0,58	:	:
: 0145 :	2,43	:	0,30	:	0,43	:	:
: 0149 :	2,37	:	0,38	:	0,29	:	:
: 0249 :	3,05	2,37	0,38	0,39	0,29	0,27	:
: 0349 :	3,01	:	0,40	:	0,22	:	:
: 0449 :	1,04	:	0,38	:	0,29	:	:
: 0150 :	1,77	:	0,57	:	0,80	:	:
: 0250 :	1,97	:	0,54	:	0,31	:	:
: 0350 :	3,38	:	0,53	:	0,50	:	:
: 0450 :	3,42	2,99	0,60	0,61	0,41	0,41	:
: 0550 :	2,19	2,40	0,45	:	0,26	:	:
: 0650 :	7,73	(1)	0,74	:	0,50	:	:
: 0750 :	1,65	:	0,76	:	0,37	:	:
: 0850 :	2,73	:	0,59	:	0,40	:	:
: 0950 :	2,06	:	0,75	:	0,47	:	:
:	Moyenne des calcaires sapropéliens					0,35	:
: 0152 :	58,62	:	0,38	:	1,67	:	:
: 0252 :	1,07	:	0,76	:	1,17	:	:
: 0352 :	0,98	1,42	0,36	0,52	1,33	1,30	:
: 0452 :	1,63	(2)	0,57	:	0,83	:	:
: 0552 :	1,62	:	0,30	:	2,00	:	:
: 0652 :	1,83	:	0,76	:	0,80	:	:
: 53 :	:	0,30	:	0,69	:	5,28	:
: Moyenne générale :	1,52(2)		:	0,58	:	:	:

(1) à l'exception de 06

(2) à l'exception de 01

La quantité de phosphate est remarquable : le titre en  $P_2O_5$  (0,13 %) est quatre à cinq fois supérieur à ce qu'il est dans les autres gisements. Le strontium avec 400 p.p.m. permet un rapport Sr/1000 Ca de 0,55. Ajoutons que l'on rencontre un peu de cobalt. Si l'on compare cet échantillon avec celui étudié dans le faciès coquillier (0434), on peut dire que 03 est un peu moins carbonaté mais contient environ 2,5 fois plus de phosphate.

- Givétien du bord sud du synclinal de Dinant (0145)

Avec plus de 7 % de dolomite, cette roche peut être classée dans les calcaires magnésiens. Elle ne contient pas de MnO et sa teneur en strontium est peu élevée (240 p.p.m.) pour un rapport Sr/1000 Ca de 0,30. La présence de minéraux argileux est révélée par 2,53 % de  $SiO_2$  et un rapport  $Na_2O/K_2O$  inférieur à 1 (0,43).

Cet échantillon est moins riche en minéraux détritiques que son homologue coquillier (0245). Il recèle en effet moins de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  et B. Il est également moins magnésien, mais par contre possède 13,40 % de chaux en plus.

← Frasnien moyen de la région de Namur (49)

Ce qui caractérise cette roche, c'est son extrême homogénéité vis à vis des éléments à faible teneur et l'on remarque la haute stabilité de  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , MnO,  $P_2O_5$  et Sr. Ceci se retrouve dans le titre "horizontal" en chaux. En effet, 01 et 04 ont été échantillonnés dans le même banc, mais à une centaine de mètres d'intervalle et ils contiennent exactement la même quantité de CaO (50,40 %). Par contre, FeO et MgO accusent une très nette dispersion, le fer ferreux n'étant pas décelable en 01 et 02.

Etant donné MgO présent, ce calcaire est magnésien; il peut même devenir dolomitique en 03 avec plus 10 % de dolomite.

Le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est assez élevé : 2,37. Il est vrai que le "Noir de Golzinne" contient un peu de quartz finement dispersé et une quantité non négligeable de minéraux argileux ( $Na_2O/K_2O = 0,27$ ).

Par suite de l'homogénéité des teneurs en strontium (300 p.p.m. dans tous les échantillons), le rapport Sr/1000 Ca reste très stable (0,39).

On retiendra la présence de sulfure et de quelques traces de molybdène en 02.

← Viséen des régions de Dinant et de Basècles (50)\*

---

\* Les échantillons 06-07-08 ont été prélevés dans le banc 65 de la carrière de Basècles (Belgique).

a) Composition chimique.

Les échantillons choisis dans le Viséen inférieur (Dinant) et le Viséen moyen (Basècles) ne se différencient véritablement que par leurs teneurs en bore et en strontium, avec respectivement les moyennes suivantes : B = 16 et 38 p.p.m. et Sr = 428 et 558 p.p.m. Ceci dénote une plus grande salinité du milieu de sédimentation du Viséen moyen, corroboré d'ailleurs par des échantillons légèrement plus magnésiens à Basècles qu'à Dinant.

On notera au passage que Sr et B sont relativement bien représentés. Ainsi le rapport Sr/1000 Ca (plus élevé à Basècles) atteint la valeur moyenne de 0,61.

En l'absence de quartz, la réalité d'une phase argileuse est confirmée par la silice, l'alumine et la potasse présentes en quantités remarquables (plus de 5 % de SiO<sub>2</sub> en 05 et 08). Si l'on excepte 0650, le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2,40) est voisin de celui de 49 (Frasnien moyen de Golzennes, Belgique).

MgO, est présent dans tous les échantillons et certains d'entre eux tels 02,07 et 08, sont nettement magnésiens (plus de 7 % de dolomite en 08).

Le fer ferreux ne se décèle qu'en 06, là où a été observée, en lame mince, une petite quantité de sulfure à l'état diffus.

On signalera que tous les échantillons contiennent de faibles traces de molybdène.

b) Corrélations totales : (tableau 46).

Les relations très probables sont en réalité peu nombreuses et dominées par l'influence de la trilogie interdépendante (SiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O), antagoniste de CO<sub>2</sub> sans l'être de CaO (d'une manière significative). Ceci rend compte de l'importance du carbone d'origine organique auquel semble se lier le nickel.

Le bore se rattache à la phase silicatée et toutes ses liaisons sont améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs ; cependant, ce fait est plus vraisemblablement dû à l'interdépendance des majeurs plus qu'à sa distribution car toutes les liaisons internes du "triangle" (SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) possèdent systématiquement cette propriété.

On notera encore l'antagonisme (MgO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et parmi les liaisons entre traces, l'intensité de la dépendance (Cu - Ni), tandis que Pb, Sn et Sr ont des distributions a priori totalement indépendantes de l'environnement chimique\*.

---

\* En fait, parmi les traces, à l'exception du bore, ne participe à la covariance que le groupe des éléments habituellement absorbés par la matière organique : Ga, V, et Cu, Ni, dont les relations sont toutes positives.



TABLEAU 46

	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	B	Ga	V	Ni
:SiO <sub>2</sub>		0,93*	0,84a		-0,91	0,91*			
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,85	0,71	0,71						
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									-0,72*
:MgO				-0,82*			-0,76		
:Na <sub>2</sub> O			0,90a		-0,86*	0,89*			
:K <sub>2</sub> O					-0,92*	0,76*			
:TiO <sub>2</sub>				0,71*					
:CO <sub>2</sub>						-0,87*			0,75
:Pb							0,78		0,69a
:Ga								0,77*	0,72*
:Cu									0,82

\* Liaisons "Log-Log"

Liaisons "semi-Log", a : affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la ligne supérieure.

- Virgulien de la région de Belley (52).

a) Composition chimique.

Avec ces échantillons, on entre dans la catégorie des carbonates bitumineux. La substance organique se trouvant concentrée en zones finement stratifiées alterne avec les lits carbonatés. Il s'en suit une hétérogénéité dans la répartition de certains éléments.

En fait l'abondance relative du quartz et de la calcite varie le plus. Cette fluctuation se répercute principalement sur B et Sr (dont les teneurs peuvent atteindre respectivement 39 et 600 p.p.m.).

Les variations dans l'apport en silice s'effectuent bien sous forme de quartz : en effet O1, qui contient plus de 35 % de SiO<sub>2</sub>, conserve le titre en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des autres échantillons. FeO, TiO<sub>2</sub> et MnO ne peuvent être décelés à l'analyse. On note avec Rankama et al. (1950) que dans des conditions réductrices, l'hydroxyde de manganèse peut repasser en solution.

La présence constante de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, corrobore l'observation de collophanite.

b) Corrélations totales.

Elles se réduisent très exactement aux dépendances résultant de l'antagonisme intense SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> :

$$\text{SiO}_2 - \ln\text{CaO} = - 0,99$$

$$\ln \text{SiO}_2 - \ln \text{CO}_2 = -0,91$$

$$\text{CaO} - \ln \text{CO}_2 = 0,95$$

Les majeurs contrôlent les distributions, respectivement de B lié positivement à la silice et de Ga, Cu, Ni liés positivement à la chaux (Tableau 47).

TABLEAU 47

	B	Ca	Cu	Ni
SiO <sub>2</sub>	0,99	- 0,99*	- 0,95a	- 0,96a
CaO	- 0,99	0,98a	0,91*	0,94*
CO <sub>2</sub>	- 0,97a	0,92a	0,85*	0,93*
B		- 0,97a	- 0,92a	- 0,95a
Ca			0,91*	0,94*
Cu				0,98*

\* et a : conventions habituelles (c.f. tableau 46).

Du point de vue des traces, le phénomène est identique en ce sens que l'on observe un antagonisme intense entre le bore et la triade (Ca - Cu - Ni) dont la covariance induite par CaCO<sub>3</sub> est surtout le fait du couple (Cu - Ni) qui présente des teneurs pratiquement égales dans chaque échantillon : Cu/Ni = 1. Ceci se traduit par une identité parfaite des corrélations : que l'une soit logarithmique, l'autre l'est également ; l'une est semi-logarithmique, l'autre aussi.

Pb, Sn et Sr ne participent pas à cet ensemble de relations, mais on remarquera l'intensité de la liaison (K<sub>2</sub>O - Sr) = 0,87.

Note : Dans les corrélations, K<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne sont pas liés d'une manière significative à SiO<sub>2</sub>. Ceci provient du fait que Ol comporte un petit niveau "gréseux" sans minéraux argileux. Ce phénomène perturbateur n'est de fait qu'un apport de quartz, car le rapport Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O reste supérieur à 1, à l'intérieur des échantillons où la silice titre moins de 1 %. Il n'est pas impossible de penser que le quartz observé en Ol résulte d'une précipitation de la silice, dissoute dans l'eau de mer, par suite d'une variation pH due à la décomposition de la matière organique.

Plusieurs arguments viennent à l'appui de cette hypothèse, ce sont :  
- la taille et la disposition des cristaux de quartz (engrenés) ainsi que la

TABLEAU 48

Composition chimique moyenne détaillée  
des calcaires à caractère sapropélicifère

%	: 21	: 49	: 50	: 52	: 53
SiO <sub>2</sub>	: 2,77	: 3,32	: 4,01	: 6,69	: 0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,46	: 1,49	: 1,65	: 0,59	: 0,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,64	: 0,80	: 0,62	: 0,44	: 1,43
FeO	: 0,19	: 0,03	: 0,60	: n.d.	: 0,02
CaO	: 52,20	: 49,95	: 50,50	: 48,23	: 52,17
MgO	: 0,20	: 1,45	: 0,89	: 0,80	: 0,32
Na <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,07	: 0,06	: 0,05	: 0,07
K <sub>2</sub> O	: 0,26	: 0,26	: 0,16	: 0,04	: 0,02
TiO <sub>2</sub>	: 0,03	: 0,06	: 0,02	: n.d.	: n.d.
MnO	: n.d.	: 0,01	: 0,02	: n.d.	: 0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,01	: 0,02	: 0,02	: 0,02	: 0,02
H <sub>2</sub> O	: 0,22	: 0,43	: 0,35	: 0,40	: 0,07
CO <sub>2</sub>	: 38,75	: 39,17	: 39,58	: 36,59	: 39,86
<b>p.p.m.</b>					
B	: 20	: 11	: 26	: 13	: 5
Pb	: 3	: 3	: 2	: 3	: 3
Sn	: 5	: 4	: 2	: 3	: 2
Ga	: 4	: 4	: 4	: 3	: 3
Cu	: 4	: 4	: 3	: 4	: 4
Ni	: 3	: 2	: 3	: 4	: 4
Sr	: 640	: 300	: 486	: 397	: 566
Ba	:	:	: <200	:	:
n.d. : non déterminé .					

présence de calcédoine ;

- le mélange intime de la substance bitumineuse et d'amas "quartzitiques" dans le niveau considéré ;
- la pauvreté en minéraux argileux, corroborée par le rapport Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O élevé, le manque de TiO et les teneurs assez faibles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
- la probabilité d'importantes quantités de silice dissoute dans l'eau de mer, confirmée par la présence des radiolaires.

Ce sont là autant d'arguments positifs qui, dans le Kimméridgien de Belley, permettent de considérer la substance asphaltique contemporaine de la sédimentation (L. Cayeux, 1935).

### C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES SAPROPELIFÈRES.

#### I. CORRELATIONS TOTALES.

##### a) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 49).

En corrélations totales, tous les éléments "majeurs-mineurs" participent à la covariance générale. Mais ce qui caractérise nettement cette étude, c'est qu'en dehors de l'antagonisme avec  $\text{SiO}_2$  (certes très intense),  $\text{CaO}$  n'a aucune relation significative avec les "majeurs-mineurs". Toutes les liaisons auxquelles participent  $\text{SiO}_2$  ne sont significatives que par l'intervention des logarithmes, à l'exception de sa relation avec  $\text{CaCO}_3$ . Cette propriété subsiste dans la corrélation positive avec le bore où l'amélioration de la liaison atteint 30%. Une distribution logarithmique de la silice serait dans l'ensemble probable et rejoindrait en cela les observations faites à propos des calcaires coquilliers. En face de  $\text{CaCO}_3$  existent deux groupements covariants antagonistes, constitués d'une part d'oxydes se rattachant aux variations de  $\text{SiO}_2$ , soit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  et d'autre part par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Il se pourrait qu'une phase oxydrylée se manifeste ainsi en face des résistats et des hydrolysats, réunissant les éléments du premier groupement dans lequel, d'ailleurs, on perçoit une certaine hétérogénéité, induite par l'étroite cohésion de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  dont on observe les liaisons avec  $\text{P}_2\text{O}_5$ , toutes arithmétiques.

##### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 50).

Cette fois, la chaux possède de multiples relations qui ne sont cependant que le résultat de son antagonisme avec  $\text{SiO}_2$  dont elle calque très exactement toutes les liaisons, mais avec un signe contraire. Ainsi, le bore se rattachant à la silice, Ga, V, Cu, Ni, Sr, opposés à  $\text{SiO}_2$ , se lient positivement à  $\text{CaO}$ ;

Avec les traces soumises à l'influence de la distribution des majeurs on ne retrouve les différents groupements mis en évidence au paragraphe précédent que dans les liaisons avec le bore, positivement rattaché à  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et antagoniste non seulement de  $\text{CaCO}_3$  mais encore de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

L'ensemble des majeurs, dépendant a priori de la silice, éclate. En effet, contrairement à  $\text{SiO}_2$ , on voit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  présenter avec le gallium et le cuivre des liaisons positives.

TABLEAU 49

Corrélations totales "majeurs-mineurs"  
dans les calcaires sapropélicifères

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	0,50 <sup>*</sup>	-0,54 <sup>°</sup>		0,96a	0,52 <sup>*</sup>		0,77 <sup>*</sup>	0,72 <sup>*</sup>	-0,40 <sup>*</sup>		-0,58 <sup>°</sup>	-0,86a
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0,34	0,87	0,62 <sup>*</sup>		0,69		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					-0,38	0,49 <sup>*</sup>	-0,41a		0,71		0,56	
FeO							0,36 <sup>°</sup>					
CaO												0,90 <sup>*</sup>
MgO							0,55a	0,54a			-0,35	
Na <sub>2</sub> O									0,55			
K <sub>2</sub> O								0,80 <sup>*</sup>	-0,33 <sup>*</sup>	0,74	-0,48 <sup>°</sup>	
TiO <sub>2</sub>										0,40	-0,40 <sup>°</sup>	
MnO											0,41	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											0,38 <sup>*</sup>	-0,38 <sup>°</sup>

\* Liaisons "Log-Log".

Liaisons "Semi-Log", a : affecter du logarithme les oxydes de la ligne supérieure.

° : affecter du logarithme les oxydes de la colonne de gauche.

TABLEAU 50

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires sapropélifères.

	B	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
:SiO <sub>2</sub>	0,86*		- 0,63a	- 0,50	- 0,41a	- 0,62a	- 0,41a
:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69		0,36				
:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 0,37a						0,33
:FeO		0,50					
:CaO	- 0,54		0,62*	0,08a	0,36*	0,59*	0,37*
:MgO							- 0,59
:K <sub>2</sub> O	0,76*		0,47		0,47	- 0,34*	
:TiO <sub>2</sub>	0,64*		0,46	0,34*		- 0,43°	
:MnO		-0,39	0,33*				
:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,50				0,39	- 0,54°	0,33*
:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	- 0,50°						0,41a
:CO <sub>2</sub>	- 0,52		0,61*			0,55*	
:B				-0,48*		- 0,51*	
:Pb			0,55	0,35a	0,51	0,37*	
:Ga					0,53*	0,37*	
:V						0,62*	
:Cu						0,63*	

\* , a , ° , : conventions habituelles (tableau 49).

Na<sub>2</sub>O n'a aucune relation avec les traces.

Le plomb et l'étain ont une distribution qui ne dépend pas de la covariation des "majeurs-mineurs". Sn n'a que deux relations, d'ailleurs peu intenses, avec ses éléments par l'intermédiaire de FeO et MnO et il se trouve totalement en dehors de l'interdépendance entre traces.

Le plomb a un comportement inverse. Non affecté de liaisons avec les "majeurs-mineurs", il participe intensément à la covariation des traces liées positivement à CaO, à la manière de ce qui se produit dans le faciès coquillier. On résumera la forme des liaisons entre traces en invoquant l'antagonisme B - (Pb, V, Cu, Ni) et l'indépendance totale de Sn et Sr.

Enfin, on signalera que tous les éléments traces même le bore participant à la covariance générale ont une distribution à tendance lognormale. Il

n'est pas possible de se prononcer sur Pb et Sn qui n'interviennent qu'insuffisamment

## II. CORRELATIONS PARTIELLES.

### 1. Corrélations partielles à trois variables (tableau 51).

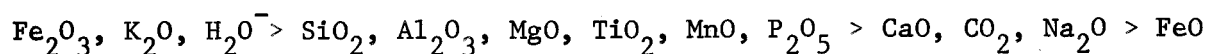
Elles confirment la réalité des groupements  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  d'une part et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) d'autre part.

TABLEAU 51

	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	-0,85							-0,45	-0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,86	0,52		0,68	0,51	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,38	0,44			0,72			
CaO									0,51
MgO				0,38				-0,38	
Na <sub>2</sub> O						0,55			
K <sub>2</sub> O					0,68		0,76		
TiO <sub>2</sub>							0,42		
MnO								0,47	

Les seules relations significatives que montre à présent SiO<sub>2</sub> ne sont plus que des antagonismes.

Si l'on détermine la fréquence d'intervention des différents oxydes, dans des relations confirmées par les corrélations partielles, on peut écrire :



On voit qu'avec K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (soit vraisemblablement Fe(OH)<sub>3</sub>) sont au premier rang de l'activité : CaO et CO<sub>2</sub> pour la première fois paraissent simultanément relégués parmi les éléments les moins actifs.

### 2. Corrélations partielles proprement dites (Tableau 52).

26 % seulement des liaisons déterminées en corrélations totales sont confirmées par les corrélations partielles. Ainsi, MgO et TiO<sub>2</sub> perdent toutes leurs relations avec les majeurs-mineurs et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CO<sub>2</sub> avec les traces parmi lesquelles Cu ne présente plus qu'une seule liaison : avec Ni.

TABLEAU 52

Corrélations partielles dans  
les calcaires à caractère sapropélicifère

	: CaO	: MgO	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	/ MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>	: B	: Pb	: Sn	: Ga	: V	: Ni	: Sr
SiO <sub>2</sub>	: -0,88	:	:	:	:	:	:	:	: 0,78	:	: *0,50	:	: *0,42	: *0,36	: - 0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: *0,54	: *0,54	: 0,52	: -0,34	:	:	:	: *0,62	:	:	:	:	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:	: *0,33	: *0,45	:	: *0,30	:	:	:	:	: *0,39	:	:	:
FeO	:	:	: 0,68	:	:	:	: *0,37	: *0,40	:	: *0,37	:	: *0,43	:	:	: * 0,67
CaO	:	: *0,74	:	:	:	:	: 0,51	: 0,62	:	:	: *0,48	:	: 0,49	:	:
MgO	:	:	:	:	:	:	:	: 0,43	:	:	:	:	: 0,39	:	: - 0,37
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	: 0,35	: *0,60	:	:	:	:	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	: 0,38	:	: *0,47	: 0,36	:	:	: 0,40	:	:	: * 0,62
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,48	:
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:	:	:	:	:	: *0,34	:	: *0,64	:	: *0,66	:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	: *0,43	:	: 0,54	: *0,58	:	: 0,51	: * 0,40
B	:	:	:	:	:	:	:	:	: *0,51	:	:	:	:	:	: * 0,54
Pb	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,68	:	:	: * 0,40
Ga	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: *0,34	:	:	: * 0,36
V	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,50	:
Cu	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,71	:

\* Liaisons non décelées par les corrélations totales.





Cependant, il apparaît de nombreuses nouvelles relations non décelées et constituant 60 % des corrélations partielles significatives. Elles s'observent surtout là où interviennent les traces. En particulier, Pb, Sn, Sr en sont affectés.

On remarquera que la liaison CaO-CO<sub>2</sub>, habituellement infirmée ou non significative en corrélations partielles, est cette fois confirmée.

SiO<sub>2</sub> n'a qu'une seule liaison avec les majeurs. En particulier, il n'a pas de relations significatives avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ni même l'antagonisme partiel très souvent observé, d'où le rôle restreint de la silice déjà retenu dans le cas des calcaires coquilliers.

Comme dans le faciès étudié au précédent chapitre, on voit se confirmer la liaison (B - SiO<sub>2</sub>) tandis que l'antagonisme (B - CaO) des relations totales est infirmé par une liaison partielle positive. Ces arguments statistiques, simultanés et étroits des environnements chimiques des calcaires coquilliers et sapropélifères sont à souligner. De toutes les traces reliées positivement à CaO par l'antagonisme (CaO - SiO<sub>2</sub>), seule la liaison avec le vanadium n'est pas due uniquement à l'interdépendance des majeurs et se trouve confirmée.

### III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES.

Environ 37 % des relations significatives confirmées par les corrélations partielles sont nouvelles et n'ont pas été décelées dans un précédent faciès. Parmi les autres corrélations, on signalera qu'un bon nombre d'entre elles ne sont pas sans rappeler les tendances qui s'étaient dégagées lors de l'examen statistique de l'environnement géochimique des calcaires coquilliers.

#### 1) Liaisons significatives avec SiO<sub>2</sub>

	Rt	Rp	CRp
SiO <sub>2</sub> - lnCaO =	- 0,96	- 0,88	99 %
SiO <sub>2</sub> - lnSr =	- 0,41	- 0,55	"

L'antagonisme SiO<sub>2</sub> - CaO appartient systématiquement à tous les faciès.

Il faut surtout insister sur la secondeliason. Les relations entre la silice et le strontium ont déjà été confirmées dans les calcaires récifaux et le faciès crinoïdique. On pouvait alors attribuer ce fait à une adsorption sur les minéraux argileux au cours de la diagenèse, après expulsion du strontium de l'aragonite. Dans les calcaires sapropélifères, c'est d'un antagonisme qu'il s'agit. La phase argileuse est pourtant mieux représentée ici que dans les faciès précités. De plus, il n'est pas possible d'invoquer pour le strontium une liaison

avec la phase carbonatée (la relation Sr - CaO n'est pas confirmée), ni avec le carbone organique (le couple Sr - CO<sub>2</sub> est antagoniste en corrélation partielle).

Il est donc délicat de vouloir affecter un comportement logique au strontium dans l'ensemble des échantillons étudiés. Il est néanmoins possible de supposer que la liaison observée, semble induite par les sédiments lacustres (53). En effet, le strontium ne présente aucune liaison significative dans l'étude des corrélations totales de 50 et 52. En outre, 53 offre, pour la plus faible moyenne en SiO<sub>2</sub>, les plus importantes teneurs en Sr observées dans l'ensemble étudié, sans pour cela donner lieu à une corrélation négative entre SiO<sub>2</sub> et Sr (*c.f.* chapitre VIII)...

### 2) Liaisons significatives avec K<sub>2</sub>O

	Rt	;	Rp	;	CRp
K <sub>2</sub> O - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,87	;	0,52	;	99 %
K <sub>2</sub> O - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	0,74	;	0,38	;	95 %
K <sub>2</sub> O - lnFeO =	0,36	;	0,68	;	99 %

Toutes ces liaisons ont été détaillées dans de précédents chapitres : la première dans les calcaires récifaux, la seconde dans les calcaires crinoïdiques et la troisième dans les faciès récifaux et crinoïdiques. Cependant, présentement, la relation partielle est plus étroite que la relation totale, et FeO ne possède pas de corrélation significative avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>.

### 3) Liaisons significatives avec MnO

	Rt	;	Rp	;	CRp
MnO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,71	;	0,46	;	99 %
MnO - Na <sub>2</sub> O =	0,55	;	0,35	;	95 %

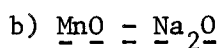
#### a) MnO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Une liaison entre le manganèse et le fer ferrique peut paraître a priori inhabituelle. Car, si le fer est en étroite cohésion avec Mn<sup>2+</sup>, c'est à l'état ferreux (P. Lapadu - Hargues, 1968). Cependant, il faut remarquer que dans les échantillons analysés, il y a en définitive très peu de FeO, ce qui ne concorde pas avec la qualité réductrice des milieux étudiés. On rappellera néanmoins qu'il est souvent possible d'observer des sulfures (notamment en 52) oxydés par les expositions à l'air des parois rocheuses échantillonnées. En fait, une grande partie du fer était fixée à l'origine sous forme de sulfure par suite de la présence de H<sub>2</sub>S, libéré lors de l'activité des bactéries anaérobies décomposant la matière organique entrant dans la genèse des roches étudiées. Cependant, la

plupart de ces minéraux, très sensibles à l'oxygène atmosphérique, ont été oxydés à l'affleurement. Ceci est parfaitement corroboré par les corrélations totales négatives ( $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou ( $\text{SiO}_2 - \text{MnO}$ ) prouvant que le fer et le manganèse qui ne sauraient participer ici à la phase carbonatée (corrélation négative), n'appartiennent pas non plus à la fraction détritique. Ces deux éléments sont donc communs à une troisième phase néoformée, qui ne peut être que celle des sulfures.  $\text{Fe}^{2+}$  primitivement en rapport géochimique avec  $\text{MnO}$  a disparu, mais  $\text{Fe}^{3+}$  apparu conserve l'empreinte de l'ancienne relation diagénétique.

Remarque : Il se peut que l'oxydation soit suffisamment poussée pour que de la limonite se soit formée dans la plupart des gisements, ce qui expliquerait l'apparition de la phase oxydylée mise en évidence dans les corrélations totales. En fait, cette phase n'appartient qu'à la "croûte" externe des gisements, soumise aux actions de l'oxygène atmosphérique.

Par ailleurs, si la liaison ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}^-$ ) se trouve moyennement confirmée par des corrélations partielles ( $R_p = 0,30$  ;  $\text{CRp} < 95\%$ ), la relation ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) ne l'est pas ; par conséquent, si  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  existe sous une forme ou une autre dans les échantillons étudiés, la liaison "totale" ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) ne peut être due qu'à l'interdépendance ( $\text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : il n'y a pas lieu d'invoquer  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ .



Négative dans les sédiments lacustres étudiés par Gabis (1963), cette dépendance positive dans le cas présent induit la corrélation totale ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ), non confirmée par les corrélations partielles. On a mis en évidence, par le truchement de la liaison précédente, que le manganèse avait rejoint la phase sulfurée lors de la diagenèse.  $\text{MnO}$  est donc antagoniste des phases détritique et surtout carbonatée (on sait que dans certains faciès, notamment coquilliers,  $\text{Mn}^{2+}$  peut remplacer  $\text{Ca}^{2+}$  par diadochie). Ce comportement du manganèse n'est pas sans rappeler celui du sodium qui s'écarte lui aussi des deux parties antagonistes (carbonatée et silicatée) et reste en solution dans les eaux connées.

Cependant, un comportement commun vis à vis de deux phases opposées n'est pas le seul mobile de la relation ( $\text{Mn} - \text{Na}$ ) qui doit avoir une logique plus étroite ; en effet, si les seules conditions précédemment invoquées suffisaient à leur liaison, la relation ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ) devrait, au même titre, se trouver confirmée par les corrélations partielles.

On considérera ce comportement simultané de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}$  comme une caractéristique des carbonates sapropélifères.

#### 4. Liaisons significatives avec CaO

	Rt	;	Rp	;	CRp	
$\ln \text{CaO} - \ln \text{CO}_2$	=	0,90	;	0,51	;	99 %
$\text{CaO} - \ln \text{V}$	=	0,38	;	0,49	;	"

a)  $\underline{\text{CaO}} = \underline{\text{CO}_2}$

Dans les faciès précédemment étudiés, si la corrélation totale était systématiquement positive et significative, la corrélation partielle n'avait pas de signification ou présentait une intensité faible et négative. Ceci pouvait s'expliquer en invoquant le fait que l'importance de la phase carbonatée et de l'antagonisme simultané de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CaO}$  pour tout ce qui n'est pas  $\text{CaCO}_3$  était telle que l'estimation du pourcentage des quantités de  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  n'ayant pas de relation avec les autres éléments, était nulle ou proche de zéro. Par conséquent les corrélations entre ces faibles pourcentages ne pouvaient être significatives.

C'est donc la première fois que cette relation se trouve confirmée en corrélation partielle et si elle n'est pas fortuite, on la supposera caractéristique du présent faciès.

b)  $\underline{\text{CaO}} = \underline{\text{V}}$

Généralement, en corrélation totale, le vanadium fait partie du groupement d'éléments traces (V, Cu, Ni) reliés positivement à la chaux. Ceci s'est produit successivement dans les faciès oolitiques, récifaux et crinoïdiques. (Gabis en 1963 avait également perçu dans divers sédiments lacustres une corrélation totale faible mais positive entre les éléments considérés). L'interprétation de cette relation est néanmoins délicate car le comportement du vanadium n'est pas très clair. En effet, on ne peut invoquer une absorption par la matière organique, le couple (V -  $\text{CO}_2$ ) étant antagoniste. Ainsi V présente des relations de même signe avec des "majeurs-mineurs" antagonistes : ( $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{CaO} - \text{MgO}$ ), mais des relations opposées avec des "majeurs-mineurs" directement dépendants : ( $\text{CaO} - \text{CO}_2$ ).

Remarque : Une relation négative entre la chaux et le vanadium fut relevée par Ataman (1967) dans le faciès "dolomie".

##### 5. Liaisons significatives avec le bore

	Rt	;	Rp	;	CRp	
$\ln \text{B} - \ln \text{SiO}_2$	=	0,86	;	0,78	;	99 %
$\ln \text{B} - \text{MgO}$	=	0,39	;	0,43	;	"
$\ln \text{B} - \ln \text{K}_2\text{O}$	=	0,67	;	0,36	;	95 %

Toutes ces relations ont déjà été observées, on rappellera simplement que par suite de l'absorption de B par les illites, B et  $\text{K}_2\text{O}$  se trouvent positi-

positivement liés dans tous les faciès, à l'exception du faciès crinoïdique, pauvre en minéraux détritiques. Par contre, la corrélation avec MgO n'avait jusqu'à présent été décelée que dans les calcaires à Entroques avec un coefficient "total" supérieur au coefficient "partiel".

On insistera sur la liaison positive du bore et de la silice, intensément confirmée par les corrélations partielles, et surtout sur le fait que cette relation rapproche le faciès étudié de certaines conditions géochimiques imputables aux calcaires coquilliers. Elle est en effet accompagnée, dans les deux cas, de liaisons particulières entre le bore et la chaux, antagonistes en corrélation totale, mais reliés positivement par les corrélations partielles.

Dans les calcaires lumachelliques, on avait invoqué la possibilité d'une absorption du bore par les coquilles. Mais présentement, étant donné la multiplication des origines possibles pour la matière humique pouvant être en grande partie planctonique (L. Cayeux, 1935), on attachera l'ensemble des relations observées entre des éléments des couples (B - SiO<sub>2</sub>) et (B - CaO) aux carbonates plus ou moins enrichis en substance organique. Ceci est souvent le cas des calcaires coquilliers, du moins à leur origine.

#### 6. Liaisons significatives avec le gallium

	Rt ;	Rp ;	CRp
Ga - K <sub>2</sub> O =	0,47 ;	0,40 ;	98 %
Ga - Pb =	0,55 ;	0,68 ;	99 %
lnGa - lnCO <sub>2</sub> =	0,61 ;	0,54 ;	"

Les deux premières relations ont déjà été décelées dans d'autres faciès, notamment (Ga - K<sub>2</sub>O) avec des signes différents dans les calcaires oolitiques (+) et récifaux (-), tandis que (Ga - Pb) est encore une liaison commune aux calcaires coquilliers.

Quant à la cohésion du couple (CO<sub>2</sub> - Ga), c'est une simple conséquence de l'absorption du gallium par la matière organique et de son introduction dans les roches carbonatées sous forme de porphyrines (K.A. Vlasov, 1966).

#### 7. Liaisons significatives avec le nickel

	Rt ;	Rp ;	CRp
Ni - lnTiO <sub>2</sub> =	- 0,43 ;	- 0,48 ;	99 %
lnNi - lnCO <sub>2</sub> ≠	0,55 ;	0,51 ;	"
lnNi - lnV =	0,62 ;	0,50 ;	"
lnNi - lnCu =	0,63 ;	0,71 ;	"

a)  $\underline{\text{Ni}} - \underline{\text{TiO}_2}$ 

L'antagonisme que l'on observe avec cette première relation est en définitive assez douteux, car aucune concentration en titane n'est décelable dans les calcaires proprement bitumineux. D'ailleurs, Ataman (1967) et Gabis (1963) ont décelé entre les éléments intéressés des dépendances faibles mais positives. Il est vraisemblable que l'observation présente n'est que le reflet d'une interdépendance des "majeurs-mineurs".

b)  $\underline{\text{Ni}} - \underline{\text{CO}_2}$ 

Cette relation peut être mise en parallèle avec la liaison (Ga -  $\text{CO}_2$ ). Elle fait partie du cadre des dépendances relatives à la présence de matière organique : des concentrations en Ni et autres éléments ayant pu être observés dans des sédiments riches en substances humiques (R.W. Fairbridge et al., 1967).

Sans vouloir considérer de véritable concentration de ces traces, ce qui n'existe apparemment pas dans les échantillons étudiés, on peut invoquer une localisation dans les matières humiques, due à une absorption préférentielle.

Remarque : Les deux dernières relations, associant le nickel à d'autres traces, ont été décelées dans les calcaires récifaux (Ni - V) et dans les calcaires coquilliers (Ni - Cu). On se souviendra que les solutions cuprifères et nickelifères, au contact de boues sapropéliques, précipitent des sulfures de Ni et Cu (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950).

8. Autres liaisons significatives

Il s'agit uniquement de l'antagonisme (MgO - Sr) = Rt = -0,50 ; Rp = -0,37 CRp = 95 %. MgO et Sr sont implicitement liés dans les milieux à forte salinité (G.Muller et al., 1968), mais cette dépendance est alors positive ; Ataman (1967) a pu l'observer en étudiant les sédiments de la série triasique du Jura.

Cette salinité plus intense n'est pas en contradiction avec les conditions de dépôt des sédiments sapropélifères qui ont tendance à se former dans des bassins fermés (A. Carozzi, 1953). Ce phénomène est confirmé par une augmentation nette des teneurs en Sr et Mg (tableau 53) par rapport à ce que l'on peut observer dans les autres gisements. Notamment le titre moyen du magnésium est supérieur à celui des calcaires crinoïdiques. Le fait que la relation qui lie ces éléments soit un antagonisme peut s'interpréter : selon Murray (K.H. Wolf et al., 1967), la présence de Sr et Mg, favorise la formation d'aragonite au moment de la précipitation du carbonate de calcium. Au cours de la diagenèse, MgO par les légères dolomitisations précédemment décrites, facilite la transformation de ce carbonate instable en dolomite avec expulsion du strontium de la phase

carbonatée (W.M. Baush, 1968).

### E. CONCLUSIONS :

Il ressort de l'étude de cette série d'échantillons qu'il existe quelques différences, parfois suffisamment prononcées, entre les calcaires sapropéliens et les calcaires bitumineux. On peut citer à l'appui de cette affirmation les critères les plus nets.

a) Le cas du titane : présent dans pratiquement tous les calcaires sapropéliens, il ne se décèle dans aucun carbonate bitumineux ;

b) le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  est en effet présent avec des concentrations tout à fait comparables dans tous les échantillons, cependant par suite d'une réduction de la phase détritique,  $\text{K}_2\text{O}$  diminue notablement dans les calcaires bitumineux. De ce fait, le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  qui restait inférieur à 1 dans les calcaires sapropéliens (0,35) devient très supérieur à l'unité dans les calcaires bitumineux. Du point de vue des éléments majeurs, cette distinction se traduit également au niveau des teneurs respectives en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et le diagramme correspondant (Fig. 10) sépare assez nettement la majorité des échantillons bitumineux marins, des calcaires sapropéliens.

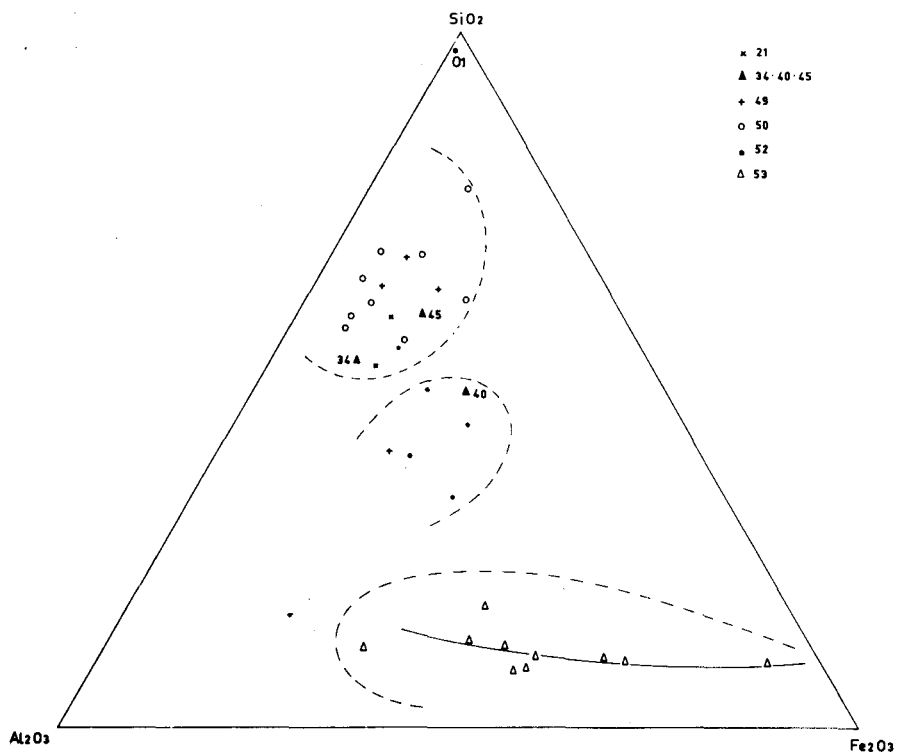


Fig.-10. Diagramme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans le faciès sapropélifère.

c) On remarquera également des distinctions flagrantes entre les dépôts marins et lacustres. En effet, alors que dans les faciès marins la lignée détritique est parfaitement représentée, cette phase devient si faible dans le Lutétien lacustre de l'Hérault que les teneurs en  $Al_2O_3$  et surtout en  $Fe_2O_3$  sont systématiquement très supérieures à  $SiO_2$  ( $SiO_2/Al_2O_3 = 0,30$  en moyenne). Ceci se traduit dans le diagramme  $SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3$  (fig. 10) par une séparation très nette des calcaires lacustres vis à vis de leurs homologues marins. Il est vrai que l'absence de phase détritique n'est pas spécifique aux sédiments lacustres d'origine sapropélique ; en effet, une grande partie des calcaires lacustres est essentiellement d'origine chimique (A. Carozzi, 1953).

On retiendra le titre nettement plus élevé en fer des sédiments lacustres. Bien entendu, compte tenu de leurs teneurs faibles en éléments clastiques, donc en minéraux argileux, les calcaires lacustres sont les plus pauvres en bore et de fort loin, avec une teneur moyenne de 5 p.p.m. (tableau 48). Déjà Gulièva (1942) avait remarqué qu'il existait plus de bore dans les sapropèles marins que dans les sapropèles d'eau douce.

Indépendamment des quelques différences, ainsi mises en évidence, les calcaires à caractère sapropélicifère ont de nombreux points communs quelle que soit leur origine.

#### I. PROPRIETES CHIMIQUES : (tableau 53).

On retiendra surtout la présence permanente et l'augmentation légère de trois éléments :

- le phosphore constamment décelé par suite du développement des dérivés organophosphatés, synthétisés lors de la décomposition des matières organiques par les bactéries ;
- Le magnésium et le strontium, très sensiblement accrus par rapport aux gisements précédemment étudiés, doivent leurs concentrations à une augmentation systématique de la salinité des milieux de sédimentation sapropélicifère, généralement représentatifs de bassins fermés.

On remarque que les rapports Sr/1000 Ca sont ainsi plus élevés (valeur moyenne 0,58). L'histogramme des fréquences (fig.11) présente trois pics, successivement pour les intervalles (0,3 - 0,4) (0,5 - 0,6) et (0,7 - 0,8). Ces trois pics sont sensiblement égaux, si l'on excepte la participation lacustre. Dans ces conditions, le mode se situe dans l'intervalle (0,3 - 0,4).

Si l'on fait intervenir le Lutétien de l'Hérault, une fréquence nettement plus importante se dégage cette fois pour des valeurs doubles des précédentes



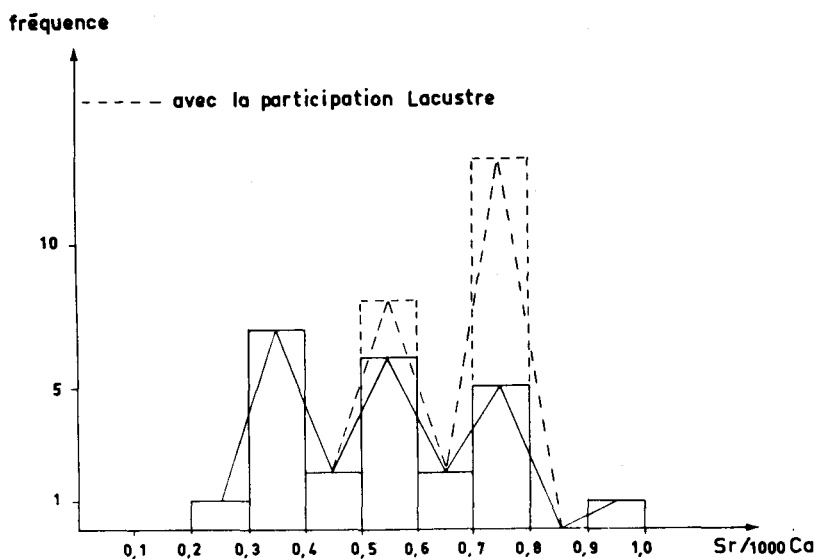


Fig. 11- Fréquence des valeurs du rapport Sr/1000 Ca dans le faciès sapropélicifère.

soit pour l'intervalle (0,7 - 0,8).

Du point de vue de l'homogénéité de leur répartition, si l'on considère les éléments dont les concentrations ont un écart relatif qui reste inférieur à 20 %, on peut écrire pour les majeurs :

49,5 %	<	CaO	<	52 %
38 %	<	CO <sub>2</sub>	<	40 %
0,71 %	<	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<	1,03 %
0,05 %	<	Na <sub>2</sub> O	<	0,07 %
0,38 %	<	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	<	0,52 %

On remarque en particulier que les teneurs moyennes en fer sont les plus élevées que l'on ait pu observer dans les différents faciès étudiés jusqu'à présent.

Quant aux traces dont la distribution offre un écart relatif < 10 % on trouve :

3 p.p.m. < Ga < 4 p.p.m.

ainsi que Pb et Cu dont les faibles concentrations accusent une grande stabilité avec respectivement 3 et 4 p.p.m. On pourrait ajouter à cet ensemble stable le strontium, offrant un écart relatif sur sa teneur moyenne de 11 % :

413 p.p.m. < Sr < 512 p.p.m.

TABLEAU 53

Composition chimique moyenne des  
calcaires à caractère sapropélifère

%	: Moyennes	:	: Variances	:	: Ecart types	:	: $\sigma_m$	:	: écarts rela-
	: sur 34 éch.	:		:	$\sigma$	:		:	tifs en %
SiO <sub>2</sub>	: 3,19	:	35,94	:	5,99	:	2,09	:	66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,25	:	0,79	:	0,89	:	0,31	:	25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,87	:	0,22	:	0,47	:	0,16	:	18
FeO	: 0,02	:	0,003	:	0,06	:	0,02	:	100
CaO	: 50,59	:	11,59	:	3,40	:	1,19	:	2
MgO	: 0,78	:	0,25	:	0,50	:	0,17	:	22
Na <sub>2</sub> O	: 0,06	:	0,0003	:	0,016	:	0,006	:	10
K <sub>2</sub> O	: 0,14	:	0,04	:	0,19	:	0,07	:	50
TiO <sub>2</sub>	: 0,02	:	0,0007	:	0,026	:	0,009	:	45
MnO	: 0,01	:	0,0002	:	0,014	:	0,005	:	50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,02	:	0,0005	:	0,022	:	0,008	:	40
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,45	:	0,04	:	0,21	:	0,07	:	16
CO <sub>2</sub>	: 39,00	:	9,13	:	3,02	:	1,05	:	3
p.p.m.	:	:	:	:	:	:	:	:	:
B	: 15,38	:	193,88	:	13,92	:	4,86	:	32
Pb	: 2,85	:	19,50	:	0,77	:	0,27	:	9
Sn	: 2,53	:	1,25	:	1,12	:	0,39	:	15
Ga	: 3,44	:	0,60	:	0,77	:	0,27	:	8
Cu	: 3,91	:	1,02	:	1,01	:	0,35	:	9
Ni	: 3,56	:	1,89	:	1,38	:	0,48	:	13
Sr	: 462;65	:	20,190	:	142,09	:	49,62	:	11
Ba	: <200	:		:		:		:	

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 %,  $t = 2,036$ .

On remarquera également le bore, d'un titre moyen fluctuant entre 11 et 20 p.p.m. Il n'a pas été observé d'augmentation par rapport aux autres faciès dans les concentrations en Pb, V, Cu, Ni supposées par certains auteurs, grâce à une absorption intense par les substances humiques (R.W. Fairbridge et al., 1967, H.H. Leriche, 1950), ou par un enrichissement des sulfures (E.T. Degens, 1965).

Il semblerait que ce phénomène soit beaucoup plus net dans les

schistes sapropélicifères, c'est-à-dire dans les roches qui, même indépendamment de la matière organique, peuvent concentrer les métaux précités par suite des propriétés absorbantes de leurs principaux constituants, à savoir les minéraux argileux. A plus forte raison, la conjugaison des pouvoirs absorbants des argiles et des matières humiques accroît encore l'enrichissement des pélites sapropéliennes. Il n'est pas impossible de penser que la décomposition anaérobie des substances humiques, puisse jouer un rôle de catalyseur auprès des minéraux argileux et en augmenter le pouvoir absorbant, ne serait-ce qu'en faisant varier la distance interréticulaire par  $\Delta pH$  du milieu (R.E. Grim., 1968).

A titre de comparaison, quelques analyses spectrochimiques ont été effectuées sur les calcschistes ampéliteux du Gothlandien de Feugueroles (Calvados); si les teneurs en nickel restent voisines de ce que l'on rencontre dans les roches carbonatées, on peut effectivement y observer des concentrations en Pb et Sn quatre fois plus élevées et en Ga, V, et Cu, dix à vingt fois plus fortes que dans n'importe lequel des carbonates sapropélicifères étudiés.

En plus des teneurs différentes en substances absorbantes des deux types de roches ainsi comparées, il est évident que l'on peut faire intervenir d'autres paramètres :

a) l'éloignement de la zone d'alimentation, souvent plus important pour les roches carbonatées. Dans ce cas, le milieu aqueux présente une concentration moins élevée (les différents ions métalliques ayant bénéficié d'un temps plus considérable pour être précipités ou absorbés).

b) Si le premier facteur n'intervient pas, il faut considérer la capacité de mise en solution des différents éléments devant être transportés sous forme d'ions jusque dans les milieux de sédimentation carbonatée. Les conditions sédimentologiques leur imposent une extraction à partir de leurs porteurs détritiques.

Dans un cas comme dans d'autre, on aboutit à des accumulations plus douteuses et en toute logique, il ne peut y avoir concentrations d'éléments que "là où il y a quelque chose à concentrer".

On rappellera que si le fer que l'on met en évidence à l'analyse chimique se trouve en grande partie oxydé (ce qui ne concorde pas avec le caractère réducteur du milieu), c'est à cause de la fragilité des sulfures et de leur importante sensibilité à l'oxygène atmosphérique (la plupart des échantillons ont dû être prélevés à l'affleurement, dans des carrières désaffectées depuis longtemps.)

Enfin, il apparaît que les rapports Ga/Pb et Cu/Pb sont strictement supérieurs à l'unité, tandis que  $10^3 B/K_2O$  atteint la valeur de 11 à l'instar des

calcaires oolitiques.

## II. LES CORRELATIONS :

L'environnement géochimique des calcaires sapropélifères est caractérisé par le fait qu'en dehors de l'antagonisme avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  n'a aucune relation significative avec les "majeurs-mineurs" et se trouve relégué à l'avant dernier rang des fréquences d'intervention dans les corrélations.

Au vu des relations, on peut mettre en évidence la série des propriétés suivantes, plus ou moins spécifiques, ou communes avec les faciès antérieurement étudiés.

$\text{SiO}_2$  semble présenter une distribution lognormale mais la fréquence des relations logarithmiques peut être induite par les différences importantes qui existent du point de vue de la phase détritique, entre les sédiments marins et lacustres.

De l'ensemble des covariations et de l'inactivité de  $\text{CaO}$ , se dégagent deux groupements antagonistes, l'un, comprenant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ , correspond à l'intervention de la fraction argileuse ; l'autre, comprenant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ , rappelle l'influence de l'ancienne phase sulfurée actuellement oxydée. En effet, l'oxydation des sulfures de fer en limonite ne parvient pas à masquer l'ancienne liaison géochimique du fer ferreux et du manganèse.  $\text{Mn}^{2+}$  est en effet concentré dans les pyrites sédimentaires par suite de ses propriétés diadochiques avec  $\text{Fe}^{2+}$  (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950).

A ce propos, les relations actuellement observées avec les éléments du couple ( $\text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pourraient vraisemblablement être considérées comme caractéristiques de l'oxydation post-diagénétique d'un sédiment qui se serait déposé en milieu réducteur. En effet, si le sédiment s'était formé en milieu oxydant, on devrait normalement retrouver une étroite dépendance entre  $\text{MnO}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  par suite de la coprécipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ .

De plus,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  ayant le caractère acide, donc chargé négativement, absorbe les cations, et l'on noterait d'étroites relations entre les traces métalliques et  $\text{MnO}$ . En particulier, ceci ne se produit pas dans le milieu sapropélien.

Au terme de l'étude des corrélations totales, on constate que B se rattache à  $\text{SiO}_2$ , tandis que Ga, V, Ni et Sr suivent les variations de  $\text{CaO}$ . Il en résulte dans les liaisons "traces-traces" un antagonisme prononcé entre B et le groupement (Pb-V-Cu-Ni).

Sn et Pb, indépendants de la covariation générale, n'interviennent que

faiblement et l'on ne peut se prononcer sur la forme de leurs distributions, bien qu'elles semblent lognormales pour l'ensemble des traces (même B).

Au terme des corrélations partielles, on constate que  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ , et  $H_2O^-$  ne présentent aucune liaison significative confirmée avec les traces ; en particulier,  $Na_2O$  n'en a aucune, (ni totale, ni partielle). Le même phénomène peut s'observer entre  $MgO$ ,  $TiO_2$  et les "majeurs-mineurs".

Enfin quelques relations particulières sont mises en évidence : telles la liaison du couple ( $MnO - Na_2O$ ) et surtout la confirmation d'une dépendance partielle positive entre  $CaO$  et  $CO_2$  ainsi que les étroites dépendances positives ( $CO_2 - Ga$ ), ( $CO_2 - Ni$ ).

#### REMARQUES.

Un aspect important de ce chapitre réside dans la mise en évidence des analogies que l'on peut relever entre l'environnement géochimique des calcaires coquilliers et celui des faciès sapropélifères. Cette parenté est vraisemblablement causée par l'importance du rôle de la substance d'origine organique, lors de la diagenèse.

Si l'on énumère les principales propriétés communes aux deux faciès, il vient :

- l'identité des concentrations en  $CaCO_3$  et B ;
- l'analogie entre les concentrations en fer ferrique qui sont simultanément les plus élevées de tous les faciès étudiés ( $Fe_2O_3$  vaut en moyenne respectivement 0,87 % dans les calcaires sapropélifères et 0,97 % dans les calcaires lumacheliques) ;
- l'augmentation des teneurs en strontium et surtout la forme de l'histogramme des fréquences du rapport  $Sr/1000 Ca$  qui présente trois pics, en particulier dans les intervalles (0,5 - 0,6) et (0,7 - 0,8), tandis que l'on observe simultanément, les minimums de fréquence dans les intervalles (0,4 - 0,5), (0,6 - 0,7).

Du point de vue des corrélations, on remarquera :

- le développement des relations "partielles" par rapport aux relations "totales" significatives ;
- les liaisons identiques telles que celles observées dans la covariation du plomb avec Ga, V, Cu et Ni, l'antagonisme de B avec le groupement des éléments précités et surtout le comportement ubiquiste du bore, quant à ses relations avec  $CaO$  et  $SiO_2$ .

CHAPITRE VII

=====

LES CALCAIRES A FORAMINIFERES

C H A P I T R E VII  
=====

LES CALCAIRES A FORAMINIFERES

	pages
A. GENERALITES	175
B. CALCAIRES A FORAMINIFERES BENTHONIQUES	"
I. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES	"
- Lutétien supérieur de la région de Vigny (11)	176
- Paléocène de l'anticlinal de Plagne (12)	"
- Lutétien de la région de St-Gobain (16)	177
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	178
II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES A FORAMINIFERES BENTHONIQUES	182
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
b) Corrélations "traces-traces"	184
2) Corrélations partielles à trois variables	"
a) Liaisons significatives avec CaCO <sub>3</sub>	185
b) Liaisons significatives avec MgO	"
c) Autres liaisons	186
III. CONCLUSIONS	"
1) Compositions chimiques	188
2) Corrélations	189
C. CALCAIRES A FORAMINIFERES PLANCTONIQUES (la craie sénonienne du Nord de la France)	"
I. DETAIL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	190
II. LES CORRELATIONS DANS LA CRAIE SENONIENNE	193
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
2) Corrélations partielles à trois variables	194
a) Liaisons SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"
b) Liaisons significatives avec MnO	"
c) Liaisons significatives avec P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	195
III. CONCLUSIONS	"

## A. GENERALITES.

Dans ce chapitre, on isolera deux parties bien distinctes, En effet, si l'accumulation de tests de foraminifères d'un genre déterminé peut faire acquérir à la roche qu'elle constitue quelques propriétés chimiques caractéristiques, il est bien difficile de considérer des échantillons monogénésiques : "Le complexe des calcaires à Foraminifères se prête à des développements sans fin" (L. Cayeux, 1935).

On étudiera donc successivement des calcaires à grands Rhizopodes, à test épais, (Miliolidès, Nummulitidés), puis distinctement quelques échantillons résultant de l'accumulation de Foraminifères "pélagiques".

En d'autres termes, on séparera les roches dont l'origine réside dans l'accumulation de foraminifères planctoniques.

## B. CALCAIRES A FORAMINIFERES BENTHONIQUES.

Comme exemples de carbonates résultant de l'accumulation de Foraminifères à test épais, on a été choisis dans quatre gisements, 19 prélèvements cénozoïques.

Le détail de l'échantillonnage est résumé ci-dessous.

TABLEAU 54

Références	: Etage et localisation approchée	: Organisme biogène	: Age en millions d'années
11	: Lutétien supérieur de Vigny : (S. et O.)	: MILIOLES : ORBITOLITES	: 47
0112 à 0512	: Paléocène de l'anticlinal de	: MILIOLES,	: 60
0612 à 0812	: Plagne (Haute-Garonne)	: OPERCULINES	: 58
16	: Lutétien inférieur de la région : de St Gobain (Aisne)	: NUMMULITES	: 51

## I. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES.

D'une manière générale, il y a un élément de contradiction entre l'importance de la place prise par la lignée détritique et l'absence de titane. MnO en outre n'est déterminable dans aucun échantillon. On note également que les teneurs en strontium sont systématiquement plus élevées dans les calcaires à



Milioles, où les moyennes varient entre 450 et 690 p.p.m. et le rapport Sr/1000 Ca de 0,57 à 0,82. L'inverse se produit en considérant le bore, plus riche dans les sédiments nummulitiques. Aucune teneur en baryum supérieure à 200 p.p.m. n'a pu être relevée dans cet ensemble d'échantillons.

- Lutétien supérieur de la région de Vigny (11).

Le lutétien supérieur de Vigny, par suite de sa richesse en quartz détritique, présente un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé : 5,53 (tableau 57). Mais le bore reste faible, ce qui prouve le manque de développement de la phase argileuse.  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  procéderaient en grande partie des feldspaths détritiques observés en lame mince. De même <sup>que</sup>  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  est pratiquement absent de ce sédiment.

$\text{FeO}$  n'est pas observable en 01 et 02, mais il suit directement les variations de la silice qui doit atteindre 5 % (04) pour que  $\text{FeO}$  devienne mesurable.  $\text{MgO}$  reste faible, et indéterminable en 02, tandis que le strontium présente des teneurs assez importantes, atteignant 600 p.p.m. en 03. On signalera la présence de molybdène dans tous les échantillons.

- Paléocène de l'anticlinal de Plagne (12).

Il est nécessaire de considérer séparément les échantillons thanétiens de ceux du Montien. En effet, quoique tous deux des calcaires à Milioles et Operculines, le Montien est plus détritique et surtout contient de la glauconie.

Le Thanétien est pauvre en minéraux argileux, ce qui se traduit par de faibles teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très supérieur à 1 et une absence totale de  $\text{TiO}_2$ .

Du point de vue des traces, la roche est très homogène ( $\text{Sr} = 700$  p.p.m.  $\text{B} = 5$  p.p.m.) et le rapport Sr/1000 Ca reste remarquablement constant et élevé 0,82 (tableau 55).

Le Montien, plus riche en éléments détritiques et surtout en glauconie, présente des teneurs 6 fois plus importantes en  $\text{K}_2\text{O}$ . Bien entendu, le paramètre  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  s'y inverse par rapport à celui du Thanétien, devenant inférieur à 1 (soit 0,76) bien que les concentrations en  $\text{Na}_2\text{O}$  soient du même ordre dans les deux gisements (respectivement 0,08 et 0,09 %). En concomitance avec l'augmentation de la phase détritique, apparaît  $\text{TiO}_2$ , ainsi qu'un peu plus de bore. On remarquera que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suit les variations du titane, ce qui permet de supposer l'existence d'un peu d'ilménite détritique.

Les teneurs en Sr et par suite les rapports Sr/1000 Ca sont légèrement inférieurs à leurs homologues du Thanétien.

Il existe un peu de molybdène dans les échantillons 02, 03, 06, 07 et 08.

- Lutétien de la région de St Gobain (16),

a) Composition chimique.

Le Lutétien inférieure de St Gobain représente un faciès peu profond, extrêmement détritique, pétri de Nummulites. Très riche en quartz, le sédiment a une teneur moyenne en silice de 21,72 % pouvant atteindre plus de 37 % en 03. Cependant, un peu moins de 50 % de cette silice est apportée par la glauconie observée en lame mince en quantité notable. On remarquera d'ailleurs ultérieurement que les quantités de fer ferrique sont étroitement liées à  $\text{SiO}_2$  et qu'en 03 elles atteignent 2,23 %. C'est la glauconie qui vraisemblablement est responsable du léger accroissement en nickel par rapport aux autres gisements (P. Lapadu Hargues, 1968).

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  déjà de l'ordre de 9 dans la glauconie, devient très élevé, par suite d'une importante quantité de silice complémentaire apportée sous forme de quartz détritique. Avec la présence conjuguée de la glauconie et de l'orthose, le potassium est bien représenté (0,27 %  $\text{K}_2\text{O}$ ), tandis que le sodium reste comparable à ce que l'on rencontre dans les autres gisements : l'oligo-clase, décelé en lame mince, se trouve donc finalement en quantité négligeable. Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est évidemment caractéristique des sédiments détritiques donc nettement inférieur à 1 (valeur moyenne 0,44).

Il n'y a pas de manganèse décelable à l'analyse ; de même, suite au degré d'oxydation relativement intense présidant aux conditions de sédimentation, plus de 50 % des échantillons sont dépourvus de fer ferreux.

Le magnésium, en faibles quantités, se situe dans les échantillons les plus calciques, donc les plus riches en Nummulites.

Paradoxalement, malgré le caractère détritique intense, le titane est peu fréquent et ne se décèle que dans 05. Il est vrai que  $\text{TiO}_2$  est rarement présent, plus qu'en trace dans les glauconies (W.A. Deer et al., 1963a). C'est également dans 05 qu'apparaît la plus forte teneur en phosphate : 0,11 % (d'où la corrélation positive que l'on observera ultérieurement entre  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Le bore présente un titre moyen élevé, 25 p.p.m. en rapport avec les variations de la silice. Il peut atteindre 59 p.p.m. en 03. Le strontium, moyennement représenté (223 p.p.m.) induit un rapport  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  de 0,35, assez stable.

La collecte des Nummulites extraites des différents prélèvements

TABLEAU 55

Réf.	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> †	$\bar{m}_1$	Sr/1000 Ca	$\bar{m}_2$	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	$\bar{m}_3$
0111	4,45		0,52		0,21	
0211	5,60	5,53	0,52	0,57	0,60	0,72
0311	7,40		0,77		0,84	
0411	4,67		0,48		1,20	
0112	5,65		0,81		3,00	
0212	1,79		0,83		4,00	
0312	1,46	2,35	0,83	0,82	5,00	4,60
0412	1,75		0,85		5,00	
0512	1,11		0,80		6,00	
0612	8,01		0,65		0,40	
0712	2,74	4,43	0,83	0,69	0,67	0,76
0812	2,53		0,60		1,20	
0116	11,02		0,50		0,18	
0216	22,73		0,26		0,67	
0316	27,34		0,35		0,13	
0416	21,94	22,54	0,34	0,35	0,73	0,44
0516	42,18		0,38		0,41	
0616	11,44		0,32		0,50	
0716	21,14		0,33		0,50	

constitue l'échantillon 07. Bien entendu, il lui correspond la plus grande quantité de chaux, mais la silice reste importante (12,05 %) par suite des silicifications développées à l'intérieur des loges de ces Foraminifères. Ce fait, observé en lame mince, fut signalé par Cayeux (1935).

En comparant la composition chimique de 07 avec celle des autres échantillons, on peut constater que les Nummulites ont tendance à enrichir légèrement leur test en plomb, en gallium et surtout en vanadium, dont la teneur approchée de 9 p.p.m., obtenue par la technique analytique utilisée dans le cas présent, est assez peu courante parmi l'ensemble des roches étudiées au cours de ce travail. Le cobalt et le molybdène sont décelables dans tous les spectres.

#### b) Corrélations totales.

Elles sont en partie influencées par la présence des éléments constitutifs de la glauconie (tableau 56).

Si l'on considère les "majeurs-mineurs", de nombreux oxydes ne participent

pas à la covariance de l'ensemble chimique. Ce sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MnO}$ . Ce fait est normal pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$ , puisque dans la plupart des échantillons, leurs teneurs ne sont pas décelables. Cependant, le fait que l'alumine n'ait aucune liaison significative avec les éléments présents dans la glauconie, permet de penser que ce minéral est ici surtout ferrifère : ce qui est d'ailleurs corroboré par la covariance intense de l'ensemble ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ) et des teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , parfois supérieures à celles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Il y a cependant une quantité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  non négligeable dont l'absence de corrélation vis à vis des majeurs est vraisemblablement due à son partage entre les différents alumino-silicates observés en lame mince (feldspath, glauconie, muscovite). La présence de gibbsite de néoformation n'est peut être pas non plus à négliger car la seule liaison significative de l'alumine s'effectue avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

Il faut signaler l'antagonisme  $(\ln\text{FeO} - \ln\text{P}_2\text{O}_5) = -0,99$  qui n'intervient pas dans la covariance imposée par la glauconie et son opposition avec la phase carbonatée. Cette liaison doit avoir une logique assez rigoureuse, car il n'apparaît des teneurs en  $\text{FeO}$  mesurables que là où il n'y a pas de phosphate et vice-versa :

Réf	: 01	: 02	: 03	: 04	: 05	: 06	: 07	:
FeO	: 0,04	: 0,00	: 0,07	: 0,00	: 0,00	: 0,00	: 0,03	
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,00	: 0,01	: 0,00	: 0,01	: 0,11	: 0,04	: 0,00	

Quant aux relations où interviennent les traces, à l'exception du bore, elles sont toutes améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs.

La distribution des majeurs influence la répartition de B, Pb, Ga, V, Cu, Ni, en ce sens que le bore est très étroitement lié à la glauconie, tandis que les autres traces rejoignent la phase carbonatée. On a vu par l'intermédiaire de 07 que les Nummulites concentraient Pb, Ca et V. On peut maintenant y ajouter Cu. Pour le nickel, jusqu'à présent lié à la chaux, on n'observe pas de relation directe avec  $\text{CaO}$ . Ceci est une raison de plus d'invoquer l'intervention de la glauconie dans la concentration d'au moins une partie de cet élément.

Le bore présente une distribution normale, preuve supplémentaire de son inclusion dans la phase argileuse (G. Ataman, 1967); et sa liaison avec le potassium, particulièrement étroite, est pratiquement linéaire. Comme l'avait remarqué Walker (1963), on note qu'une faible partie du bore reste néanmoins en dehors du matériel argileux. En effet (figure 12), lorsque  $\text{K}_2\text{O} = 0$ , B peut encore atteindre 5 à 6 p.p.m., fait corroboré par la position

TABLEAU 56

Corrélations "majeurs-minors-traces" dans le  
Lutétien inférieur de St Gobain

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	B	Pb	Ga	V	Cu	Ni
SiO <sub>2</sub>	0,92		-0,99a	-0,99a	0,78	-0,96	0,93	-0,99*	-0,99a	-0,92	-0,86*	-0,76a
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,78							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,88	-0,95a	0,97		-0,94a	0,97	-0,81a	-0,88a			
FeO			-0,76a	0,86	0,88*		0,92					
CaO				-0,99*		0,96°	0,95°	0,95a	0,98a	0,87*	0,89*	
Na <sub>2</sub> O										-0,85°	-0,82°	
K <sub>2</sub> O						-0,97a	0,99	-0,95*	-0,99*	-0,89*	-0,81*	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-0,99*			-0,89*							
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>							0,80*					
CO <sub>2</sub>							-0,93	-0,93a	0,94a	0,85a	0,83a	0,84
B								-0,83*	-0,92*	-0,79*		
Pb								-0,98a	0,92*	0,86*		
Ga										0,95a	0,86*	
V											0,97	
Cu												0,86°

\* = Liaisons "Log-Log".

Liaisons "Semi-Log", a : Affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la ligne supérieure.  
o : Affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la colonne de gauche.

excentrique de 07.

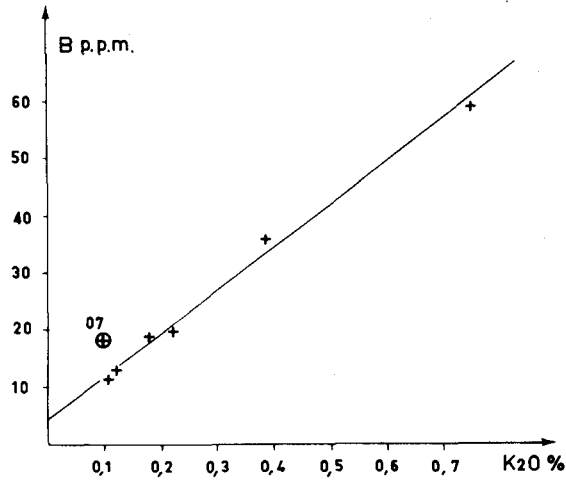


Fig.12 -  $B = f(K_2O)$  dans le faciès à Foraminifères benthoniques.

L'antagonisme avec la silice résultant de la concentration de certains éléments par les Nummulites peut être assez rigoureux. Il en est ainsi pour le plomb et le gallium (Fig.13) dont les teneurs pour une quantité donnée de silice sont voisines ou identiques ( $Pb/Ga = 1$ ).

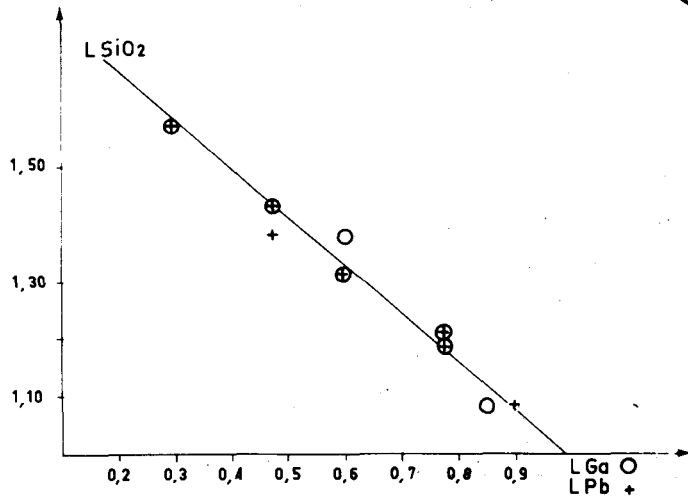


Fig.13 -  $\ln SiO = f(\ln Ga)$  et  $f(\ln Pb)$  dans le faciès à Foraminifères benthoniques.

Le sodium, indépendant des majeurs, présente deux antagonismes avec les traces : Cu et V.

On remarque l'absence complète de liaison entre  $Al_2O_3$  ou MgO et les

éléments traces, ainsi que l'indépendance totale du strontium et de l'étain, dont la faible teneur reste constante (2 p.p.m.).

TABLEAU 57

Composition chimique moyenne  
des calcaires à Foraminifères benthoniques.

Réf.	11	12		16
:	:	01 à 05	06 -08	:
SiO <sub>2</sub>	4,89	0,94	4,64	21,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,51	1,13	1,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,69	0,58	0,98
FeO	0,02	0,04	0,22	0,02
CaO	51,10	53,65	50,59	40,77
MgO	0,30	0,40	0,67	0,23
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,08	0,09	0,08
K <sub>2</sub> O	0,10	0,02	0,13	0,27
TiO <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	0,01	0,01
MnO	"	"	n.d.	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	"	0,01	0,02
H <sub>2</sub> O	0,43	0,34	0,57	0,40
CO <sub>2</sub>	39,27	41,49	39,22	32,21
B	7	5	9	25
Pb	2	3	2	5
Sn	3	2	1	2
Ga	3	3	3	5
Cu	2	4	4	3
Ni	3	4	4	5
Sr	455	692	547	223
Ba	<200			
n.d.	: non déterminé.			

## II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES A FORAMINIFERES BENTHONIQUES.

### 1. Corrélations totales

Elles se caractérisent par une large indépendance des traces, vis à vis des "majeurs-mineurs".

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 58)

TABLEAU 58

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57*								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62°								
CaO	-0,99	-0,60	-0,66*						
MgO			-0,65a	0,61					
K <sub>2</sub> O	0,89*	0,65*	0,63a		-0,91a				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0,80		
H <sub>2</sub> O		0,47							
CO <sub>2</sub>	-0,99	-0,49	-0,64*		0,98	-0,89			
B	0,96°	0,61°	0,64a		-0,97°	0,97			-0,95°
V						-0,49°			
Sr	-0,99a			0,57a	0,83°	-0,80a			0,85°

\* , a , ° : Conventions habituelles (cf. tableau 56).

Participe surtout à la covariance, le groupe d'éléments constituant les minéraux argileux et principalement la glauconie. On trouve en antagonisme de l'association (CaCO<sub>3</sub>-Sr), un groupement composé de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O et B.

Tous les autres éléments étudiés n'interviennent pas dans la covariance, mais peuvent avoir entre eux de rares relations. C'est le cas des couples (FeO-MgO) et (TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Le premier correspond à une liaison géochimique banale, quant au second, vu la faible quantité de titane décelable dans les échantillons étudiés, il ne serait pas raisonnable de le retenir, la corrélation observée n'étant due en fait qu'à l'échantillon 0516.

On remarque encore que le fer ferrique dont toutes les liaisons sont améliorées par l'utilisation des relations logarithmiques ou "semi-Log" : (X-Log Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), doit offrir une distribution lognormale qui serait celle de la glauconie, à travers les quelques échantillons étudiés.

Na<sub>2</sub>O et MnO ne présentent aucune relation et leur indépendance vis à vis du milieu géochimique étudié semble totale.

Enfin, les teneurs en bore varient directement avec la phase silicatée, tandis que le strontium suit les fluctuations de la chaux, les tests des grands Foraminifères pouvant selon toute probabilité concentrer une partie de Sr.

A l'exception d'un antagonisme entre V et K<sub>2</sub>O (tout à fait fortuit), Pb, Sn, Ga, V, Cu et Ni sont indépendants des majeurs-mineurs et par cela même distincts de B et Sr.



b) Corrélations "traces-traces" (tableau 59)TABLEAU 59

	: Ga	: V	: Cu	: Ni	: Sr
B	:	:	:	:	: -0,83*
Pb	: 0,95	: 0,85	: 0,55	: 0,79*	: -0,49*
Sn	:	:	::-0,58a	:	:
Ga	:	: 0,87	: 0,58	: 0,72	:
V	:	:	: 0,77	: 0,71	:
Cu	:	:	:	: 0,66	:

\*, a : conventions habituelles (c f. tableau 58)

Elles sont assez nombreuses et intéressent surtout le groupement (Pb - Ga - V - Cu - Ni) déjà isolé dans les faciès coquilliers ou sapropélifères, mais cette fois dominé par la dépendance du couple (Ga - Pb) dont l'intense cohésion a été mise en évidence dans le Lutétien de St Gobain. Là encore, il semble que la concentration d'organismes vivants nécessaires à l'élaboration du faciès étudié soit à l'origine de ce regroupement.

Le bore, lié aux minéraux argileux, n'intervient pas dans les relations du groupe considéré, dont il est indépendant. Sa seule corrélation correspond à un antagonisme avec le strontium, lié à la phase carbonatée.

On remarque que l'étain est également en dehors de la covariance des traces, et ne présente qu'une relation négative avec Cu.

Enfin, on note que les distributions de B et Sr sont à tendance lognormale, tandis que les liaisons du groupement (Pb - Ga - V - Cu - Ni) ne sont généralement pas améliorées par l'emploi du logarithme des teneurs correspondantes ; il semblerait donc que la distribution de ces cinq éléments soit à tendance normale. Ceci est assez exceptionnel, surtout pour le cuivre et le nickel.

## 2. Corrélations partielles à trois variables.

Etant donné le nombre insuffisant d'échantillons collectés (inférieur à 21), seules les corrélations partielles à trois variables sont envisagées ci-après (tableau 60).

Toutes les relations qui apparaissent avec au moins 95 % de crédibilité sont négatives et les corrélations partielles limitent l'antagonisme de  $\text{CaCO}_3$  à la trilogie ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Cependant, les relations existant en

TABLEAU 60

	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: CaO	: MgO	: K <sub>2</sub> O	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	: -0,51	: -0,56	: -0,98	:	:	: -0,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	: -0,56	:	: 0,39*	: -0,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	: -0,62	: -0,55	:	: -0,61
FeO	:	:	:	: 0,44*	:	:
CaO	:	:	:	:	:	: -0,54

\* crédibilité inférieure à 95 %

corrélations totales à l'intérieur de ce groupement ne sont pas confirmées.

A l'instar de la plupart des faciès étudiés, la corrélation totale positive du couple (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>) est infirmée.

a) Liaisons significatives avec CaCO<sub>3</sub>

Elles ont été observées dans la plupart des faciès étudiés, sinon dans tous, et résultent de l'antagonisme des phases argileuses et carbonatées. Il vient :

	Rt ; Rp ; CRp		Rt ; Rp ; CRp
CaO - SiO <sub>2</sub>	= -0,99 ; -0,98 ; 99 %	CO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	= -0,99 ; -0,77 ; 99 %
CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= -0,60 ; -0,56 ; 98 %	CO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= -0,49 ; -0,57 ; 98 %
lnCaO - lnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= -0,66 ; -0,62 ; 99 %	lnCO <sub>2</sub> - lnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= -0,64 ; -0,61 ; 99 %

On signalera simplement que seul le couple (CO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) présente un coefficient de corrélation partielle supérieur au coefficient de corrélation totale.

b) Liaisons significatives avec MgO

	Rt ; Rp ; CRp
MgO - lnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= - 0,65 ; - 0,55 ; 98 %
MgO - FeO	= 0,61 ; 0,44 ; < 95 %

La première de ces relations fut observée par Ataman (1967) dans le faciès dolomitique, tandis qu'elle apparaît (chapitre V), avec un signe contraire, dans le faciès coquillier. Quant au couple (MgO - FeO), bien que la crédibilité de la liaison partielle soit inférieure à 95 %, on peut considérer qu'elle se trouve induite par les propriétés diadochiques assez voisines de Fe<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. En effet, on n'observe pas de relations entre les fers ferriques et ferreux.

c) Autres liaisons

On signalera simplement :

	Rt	;	Rp	;	CRp
$\ln Al_2O_3 - \ln K_2O =$	0,65	;	0,39	;	95 %
$P_2O_5 - TiO_2 =$	0,80	;	0,80	;	99 %

La première, d'une crédibilité peu sûre, mais déjà plusieurs fois observée, correspond aux liaisons chimiques des éléments de la phase argileuse ; quant à la seconde, résultant uniquement des effets conjugués de deux analyses (celles de 0712 et 0516) on la considèrera présentement comme fortuite.

Si l'on étudie le degré d'activité des différents "majeurs-mineurs" au sein de la covariance générale, en fonction du nombre de corrélations totales confirmées par les corrélations partielles, on peut écrire :

$CaO, CO_2, Fe_2O_3 > SiO_2, Al_2O_3 > FeO, MgO, TiO_2, P_2O_5 > Na_2O, K_2O, MnO, H_2O^-$   
ce qui rejette  $K_2O$  au dernier rang dans la participation à la covariance.

### III. CONCLUSION

Bien que les échantillons étudiés aient été choisis pétris de Foraminifères benthoniques (certains d'entre eux n'ayant pour éléments accessoires que le ciment remplissant les vides laissés par les tests accolés), il semble que dans ce cas, la faune subisse plus la géochimie du milieu qu'elle ne la transforme.

Cependant, on ne peut nier que certains Foraminifères agissent plus ou moins sur la concentration des traces, fait déjà décelé par Emiliani (1955). De fait, si les Nummulitidés ne semblent avoir aucune action sur le strontium, il est certain que les Miliolitidés le concentrent (la différence de teneurs des calcaires à Milioles et des calcaires à Nummulites varie du simple au triple) et l'on ne peut invoquer une augmentation de salinité des eaux dans lesquelles se sont développées les Milioles. En effet, à l'exception de 0712 où les maximums de Mg et B (indicateurs de salinité) correspondent à un maximum de Sr, le strontium n'a, dans tous les autres échantillons aucune <sup>liaison</sup> significative avec le magnésium et le bore, de concentrations d'ailleurs faibles ou nulles.

Prenons un exemple : l'accumulation du plomb, du gallium, du vanadium et du cuivre par le Nummulitidés, est un fait également incontestable. Cette faune élabore en effet la quasi totalité du  $CaCO_3$  du sédiment considéré et l'intensité des corrélations observées entre les éléments (cités précédemment) et  $CaO$  prouve que ces relations ne peuvent être fortuites.

On remarque encore que grâce aux vides des loges de leur test, les Foraminifères concentrent par précipitation ou néoformation *post mortem* des éléments majeurs comme la silice (sous forme de calcédoine) ou le cortège aluminopotassique de la glauconie.

TABLEAU 61

Composition chimique moyenne des calcaires à Foraminifères benthoniques étudiés

%	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma_m$ t	: Ecart-relatifs	:
:	: sur 19 éch.	:	: $\sigma$	:	: en %	:
SiO <sub>2</sub>	: 10,011	: 107,216	: 10,35	: 4,99	: 50	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,92	: 0,253	: 0,50	: 0,24	: 26	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,73	: 0,365	: 0,60	: 0,29	: 40	:
FeO	: 0,06	: 0,018	: 0,14	: 0,06	: 100	:
CaO	: 47,88	: 41,111	: 6,41	: 3,09	: 6	:
MgO	: 0,36	: 0,099	: 0,32	: 0,15	: 42	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,08	: 0,001	: 0,03	: 0,01	: 13	:
K <sub>2</sub> O	: 0,15	: 0,028	: 0,17	: 0,08	: 53	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,00	:	:	:	:	:
MnO	: 0,00	:	:	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,01	: 0,001	: 0,02	: 0,01	: 100	:
H <sub>2</sub> O	: 0,42	: 0,014	: 0,12	: 0,06	: 14	:
CO <sub>2</sub>	: 37,24	: 20,952	: 4,58	: 2,21	: 6	:
p.p.m.						:
B	: 13,58	: 172,033	: 13,12	: 6,32	: 47	:
Pb	: 3,16	: 2,765	: 1,66	: 0,80	: 25	:
Sn	: 2,00	: 0,32	: 0,56	: 0,27	: 14	:
Ga	: 3,63	: 1,706	: 1,31	: 0,63	: 17	:
Cu	: 3,32	: 0,847	: 0,92	: 0,44	: 13	:
Ni	: 4,21	: 1,429	: 1,20	: 0,58	: 14	:
Sr	: 446,32	: 38644	: 196,58	: 94,75	: 21	:
Ba	: <200	:	:	:	:	:

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 %, t = 2,101.

Enfin, l'accumulation biogénétique de quantités importantes de CaCO<sub>3</sub>, dans un milieu d'origine souvent plus détritique que chimique, fait naître quelques traits particuliers à la géochimie des sédiments correspondants.

1) Composition chimique

Le caractère détritique des sédiments étudiés (on se souviendra de la présence de minéraux quartzo-feldspathiques décrits en lame mince) disperse fortement la concentration de tous les éléments. L'écart relatif sur la valeur moyenne atteint 6 % pour  $\text{CaCO}_3$  et 50 % pour  $\text{SiO}_2$ . Aucun élément trace ne présente un tel écart sur sa teneur, inférieur à 10 %. En considérant les éléments "majeurs-mineurs" ayant un écart inférieur à 20 %, on peut écrire :

44,5 %	< CaO	< 51 %
35 %	< $\text{CO}_2$	< 39,50 %
0,75%	< $\text{Na}_2\text{O}$	< 0,09 %
0,36%	< $\text{H}_2\text{O}^-$	< 0,48 %

On voit que les concentrations en  $\text{CaCO}_3$  sont les plus faibles enregistrées dans l'ensemble des faciès étudiés jusqu'à présent.

On remarque encore que les moyennes relativement élevées des teneurs en bore et en strontium (respectivement 14 et 846 p.p.m.) sont comparables uniquement à celles du faciès sapropélifère. D'ailleurs, le rapport Sr/1 000 Ca est identique à celui de ce faciès (0,58). A ce propos, l'histogramme des fréquences (fig. 14) offre également trois pics qui se placent au niveau des intervalles (0,3-0,4), (0,5-0,6) et (0,8-0,9). La plus importante fréquence observée correspond à l'intervalle le plus élevé.

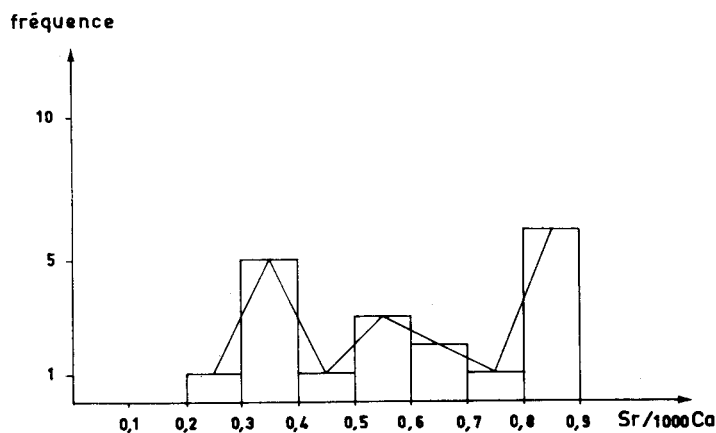


Fig. 14.- Fréquence des valeurs du rapport Sr/1 000 Ca dans le faciès à Foraminifères benthoniques.

Le rapport Pb/Sn reste supérieur à 1, quel que soit le sens donné aux valeurs des écarts relatifs portés simultanément sur Pb et Sn. Les rapports Ga/Pb, Cu/Pb ainsi que Ni/Cu sont également plus grands que 1, mais peuvent être inversés par le jeu des écarts relatifs.

Par suite de la présence simultanée de glauconie et de quartz détritique, le rapport moyen  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est le plus élevé que l'on ait pu observer, soit 10,79 ; il est pratiquement égal au rapport des valeurs moyennes (10,93).

Malgré le caractère nettement détritique de la quasi totalité des échantillons, le titane fait défaut, le manganèse également, ce qui semble en apparence contradiction avec le faciès du dépôt. En effet, les principales conditions de précipitation de Mn sont requises : haut potentiel d'oxydo-réduction (glauconie) et présence de  $\text{CaCO}_3$  solide (K. Rankama et al., 1950).

Le rapport  $10^3 \text{B}/\text{K}_2\text{O}$  est identique à celui des faciès récifaux crinoïdiques et coquilliers, soit 9.

## 2) Corrélations

Les dispersions des teneurs font que les majeurs sont faiblement covariants. En fait ils sont seuls à intervenir dans l'antagonisme ( $\text{CaCO}_3$ -phase argileuse) et présentent alors quelques liaisons. Il s'agit de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , (MgO). En conséquence, des oxydes tels que MnO ou  $\text{Na}_2\text{O}$ , sont en apparence totalement indépendants de leur environnement géochimique.

Les distributions des éléments-traces étudiés ne sont apparemment pas induites par les majeurs, à l'exception de celles du bore (lié à  $\text{SiO}_2$  par absorption par la phase argileuse) et du strontium (lié à CaO par concentration dans les tests de Miliolitidés). Cette indépendance n'est pas exactement caractéristique des calcaires à Foraminifères benthoniques, mais plutôt de l'hétérogénéité des milieux détritiques simultanément analysés. En effet, à l'origine, les "porteurs" de traces (colloïdes, minéraux en suspension, solutions), ont pu être différents pour un même élément (S. L. Genöler, 1963).

Inversement, l'ensemble des traces est intensément actif et l'on y distinguera B et Sr (dont la distribution est régie par les majeurs), du groupement (Pb, Ga, V, Cu, Ni), dont la forte covariance est, semble-t-il, induite par la liaison du couple (Ga-Pb), pratiquement linéaire dans le faciès à Nummulitidés.

On signalera enfin qu'exceptionnellement Cu et Ni semblent présenter une distribution normale.

### C. CALCAIRE A FORAMINIFERES PLANCTONIQUES (La craie sénonienne du Nord de la France-43)

=====

La craie sénonienne du Nord de la France constitue essentiellement l'exemple choisi pour refléter les carbonates dus à l'accumulation de Foramini-

fères à test mince. Plusieurs prélèvements de ce sédiment furent effectués à une centaine de kilomètres de l'échantillonnage principal.

Réf.	Etage et localisation approchée	Nombre	Age en millions d'années
:	:	d'éch.	d'années
01 à 04	Sénonien du Boulonnais (Pas-de-Calais)	4	86
05 à 19	Sénonien de la région de Lille (Nord)	15	"

### I. DETAIL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

La craie sénonienne du Nord de la France reste, dans son ensemble, une roche extrêmement homogène. Ainsi, malgré la distance qui sépare les échantillons du Boulonnais de ceux de la région lilloise, on peut constater (tableau 62) que la majorité des éléments étudiés ont des teneurs moyennes dont les écarts relatifs sont faibles. Dans les "majeurs-mineurs", MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O présentent des écarts tout au plus égaux à 20 %, tandis que ceux de CaO et CO<sub>2</sub> n'atteignent pas 1 %. (Il y a 95 % de CaCO<sub>3</sub> en moyenne).

Les traces : B, Ga, Cu, Ni et même Sr, offrent au maximum 10 % d'écart relatif sur leurs teneurs moyennes (8 % pour le strontium, ce qui est remarquable).

D'une manière générale, on note que la craie sénonienne, pauvre en éléments détritiques, ne présente qu'exceptionnellement des teneurs en SiO<sub>2</sub> supérieures à 1 % (abstraction faite, bien entendu, des cherts et silex, qui constituent une roche en eux-mêmes. Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieur à 1 dans 50 % des échantillons.

Vu la pauvreté en argile, donc la faiblesse en K<sub>2</sub>O, le rapport Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O reste égal ou supérieur à 1 (caractéristique de la lignée chimique ou biochimique) soit 1,48 en moyenne. Il est important de noter qu'une augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> (07-19) ne s'accompagne pas de celle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et s'effectue souvent à l'approche d'un accident siliceux (silex). Le quartz n'a pu être observé en lame mince, mais en 0743 (qui contient 3,1 % de SiO<sub>2</sub>), il existe un peu de calcédoine, de toute évidence néoformée, remplissant quelques loges isolées de Foraminifères.

On relèvera l'absence de TiO<sub>2</sub> en quantité mesurable, ce qui confirme la faible part prise par la lignée détritique dans la sédimentation. Inversement, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dont les teneurs sont remarquables (atteignant 0,24 % en 1543), est présent dans tous les échantillons, ainsi que le manganèse (0,03 %). Il est vrai que Mn<sup>2+</sup> peut être concentré, à partir de l'eau de mer, par les Foraminifères (K. Rankama et al., 1950).

Il faut signaler la faible participation du magnésium et la constance des teneurs en MgO (0,20 %). Le baryum reste inférieur à 200 p.p.m. et les rapports Ga/Pb, Pb/Sn, et Ni/Cu sont strictement plus grands que 1.

Le strontium, d'une concentration moyenne de 400 p.p.m., dépasse exceptionnellement 500 p.p.m. dans deux échantillons de la carrière d'Haubourdin. Il induit un rapport moyen Sr/1 000 Ca de 0,47.

Enfin, la concentration en bore reste inférieure ou égale à 10 p.p.m. mais étant donné la faiblesse des concentrations en potassium, B induit le rapport  $10^3 \text{B}/\text{K}_2\text{O}$  le plus élevé que l'on puisse relever dans les différents faciès étudiés, soit 18.

TABLEAU 62

Composition chimique moyenne du Sénonien du Nord de la France

%	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma_m$	: t	: Ecart-relatifs	:
	: sur 19 éch.:		: $\sigma$	:	:	: en %	:
SiO <sub>2</sub>	: 0,76	: 0,354	: 0,60	: 0,29	:	38	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,64	: 0,081	: 0,29	: 0,14	:	22	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,42	: 0,047	: 0,22	: 0,11	:	26	:
FeO	: 0,01	: 0,001	: 0,04	: 0,02	:	200	:
CaO	: 53,66	: 0,423	: 0,65	: 0,31	:	<1	:
MgO	: 0,22	: 0,004	: 0,06	: 0,03	:	14	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,000	: 0,01	: 0,004	:	8	:
K <sub>2</sub> O	: 0,04	: 0,000	: 0,01	: 0,004	:	10	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,00	: 0,00	: 0,00	: 0,00	:	0	:
MnO	: 0,02	: 0,000	: 0,01	: 0,004	:	20	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,15	: 0,009	: 0,09	: 0,04	:	27	:
H <sub>2</sub> O	: 0,33	: 0,021	: 0,15	: 0,07	:	21	:
CO <sub>2</sub>	: 41,44	: 0,271	: 0,52	: 0,25	:	<1	:
p.p.m.							:
B	: 7	: 2,34	: 1,53	: 0,74	:	10	:
Pb	: 4	: 1,08	: 1,04	: 0,50	:	13	:
Sn	: 2	: 0,798	: 0,89	: 0,43	:	22	:
Ga	: 5	: 0,693	: 0,83	: 0,40	:	8	:
Cu	: 4	: 0,216	: 0,46	: 0,22	:	6	:
Ni	: 6	: 1,207	: 1,10	: 0,53	:	9	:
Sr	: 397	: 4685	: 68,45	: 32,99	:	8	:
Ba	: <200	:	:	:	:	:	:

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 %, t = 2,101.



TABLEAU 63

Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1 000 Ca	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$
0143	1,30	:	0,49	:	1,33	:
0243	3,65	:	0,47	:	3,00	:
0343	3,45	:	0,48	:	1,20	:
0443	1,58	:	0,53	:	2,50	:
0543	1,70	:	0,47	:	1,26	:
0643	1,03	:	0,53	:	1,67	:
0743	15,50	:	0,50	:	1,50	:
0843	0,82	:	0,45	:	1,00	:
0943	0,71	:	0,40	:	1,67	:
1043	0,74	:	0,40	:	1,67	:
1143	0,60	1,25*	0,40	0,47	1,00	1,48
1243	0,62	:	0,38	:	1,00	:
1343	0,30	:	0,31	:	2,00	:
1443	1,52	:	0,35	:	1,67	:
1543	0,75	:	0,50	:	1,40	:
1643	0,61	:	0,55	:	0,83	:
1743	0,66	:	0,50	:	2,00	:
1843	0,79	:	0,62	:	0,75	:
1943	1,74	:	0,65	:	0,75	:

\* : Moyenne exceptée 0743.

Remarque : Parmi les faibles différences permettant de distinguer les échantillons du Boulonnais de ceux de la région lilloise, il faut citer surtout la présence de fer ferreux au cran d'Escalles, non décelé à Haubourdin. Il est vrai que  $\text{Fe}^{2+}$ , sous forme de marcassite, s'est activement développé dans les falaises littorales.

De plus, la craie d'Haubourdin est légèrement plus alumineuse, de telle sorte que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  s'y inverse et devient inférieur à 1 dans 66 % des cas alors que dans la craie du littoral, ce rapport est supérieur à l'unité.

On signalera encore une plus grande richesse en phosphate et en manganèse dans la région lilloise.

II. LES CORRELATIONS DANS LA CRAIE SENONIENNE1) Corrélations totales

Elles se caractérisent par une covariation relativement faible, surtout là où interviennent les traces.

a) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 64)TABLEAU 64

	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>	:
SiO <sub>2</sub>	: 0,84	:	: - 0,93	: 0,65	:	:	: -0,49°	: -0,56*	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: -0,74*	:	: - 0,58°	: 0,70°	: 0,65*	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: -0,47°	: - 0,76	:	:	:	:	:	:
FeO	:	:	:	:	: -0,57*	: -0,49*	:	:	:
CaO	:	:	:	: - 0,69°	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	: 0,52	:	:	:
MnO	:	:	:	:	:	: 0,72*	: 0,60	:	:

\*, °, : Conventions habituelles (cf. tableau 56)

On peut y observer une activité inhabituelle du couple (MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en relation suffisamment étroite avec l'alumine, pour participer à un antagonisme commun vis à vis de FeO.

On remarquera la faible covariance de CaCO<sub>3</sub>, surtout celle de CO<sub>2</sub> qui ne présente qu'une relation (avec la silice), d'intensité tout à fait moyenne.

Par ailleurs, il semble que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ait une distribution lognormale, tandis que Fe<sup>3+</sup> est étroitement lié à la silice.

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 65)TABLEAU 65

	: SiO <sub>2</sub>	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>	: Pb	: Sn	: Ga	:
B	:	:	: -0,56	:	:	:	:	:	:	:
Sn	: -0,50	:	:	:	:	: 0,60	:	:	:	:
Ga	:	:	:	: -0,50°	: 0,45°	: 0,49	:	:	:	:
Cu	:	:	:	:	:	:	: 0,65	:	:	:
Ni	:	: -0,48	:	:	:	:	: 0,54	:	:	:
Sr	:	:	:	:	: -0,46°	: 0,76	:	: -0,53	: -0,64	:

° : Conventions habituelles (cf. tableau 56).

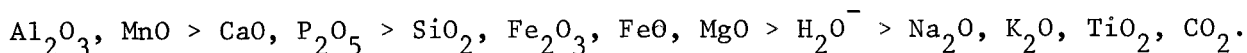
On soulignera la faible participation des traces dont la distribution ne semble pas franchement induite par l'une ou l'autre des phases majeures. Seul  $\text{CO}_2$  est positivement lié à Sn, Ga et Sr mais la chaux ne présente aucune relation significative avec ces éléments. On retiendra l'antagonisme ( $\text{SiO}_2$ -Sn) et la dépendance positive (Pb-Cu). Le vanadium présente une totale indépendance vis à vis de son environnement géochimique.

## 2) Corrélations partielles à 3 variables

La plupart des corrélations totales sont confirmées par les corrélations partielles, à l'exception de ( $\text{SiO}_2$ -MgO). Une seule relation nouvelle apparaît, il s'agit de l'antagonisme partiel maintenant banal, existant entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bien que confirmées, les relations décelées avec MgO ou FeO ne peuvent raisonnablement être prises en considération. En effet, MgO présente une teneur pratiquement constante, tandis que FeO ne peut être déterminé dans plus de 84 % des échantillons étudiés.

La fréquence d'intervention des éléments participant à des corrélations confirmées permet d'écrire :



En définitive, pour caractériser le faciès craie, on retiendra la covariation de la trilogie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO- $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et, entre les "majeurs-mineurs", l'association des relations suivantes :

Rt	:	Rp	:	CRp	:		:	Rt	:	Rp	:	CRp		
$\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	=	0,84	:	0,57	:	98 %	;	$\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$	=	0,52	:	0,53	:	95 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$	=	0,70	:	0,74	:	99 %	;	$\text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$	=	0,77	:	0,57	:	98 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$	=	0,65	:	0,47	:	95 %	;	$\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$	=	0,60	:	0,58	:	"

### a) Liaison ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Cette relation n'a été jusqu'à présent confirmée que dans le faciès crinoïdique où son interprétation faisait intervenir la présence de minéraux argileux. On peut néanmoins rappeler avec Millot (1964) que la faible fraction argileuse des craies est constituée par des minéraux néoformés du groupe montmorillonite-beidellite. Dans cette série, le fer ferrique peut remplacer Al d'une manière très sensible. La présence de ce minéral nettement ferrifère expliquerait les variations simultanées de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et, en lame mince, l'absence de silice "libre".

### b) Liaisons significatives avec MnO

Les deux relations positives du manganèse avec l'aluminium et  $H_2O^-$  n'ont pas encore été observées dans les faciès précédents.

La seconde relation pourrait s'expliquer par une précipitation du manganèse à l'état de  $Mn(OH)_4$ . En effet, dans le cycle sédimentaire, c'est l'ion  $Mn^{2+}$  qui s'avère le plus stable (P. Lapadu-Hargues, 1968). Quant à la liaison du couple (Al-Mn), il se pourrait qu'elle soit fortuite et résulte des interdépendances ( $Al_2O_3-P_2O_5$ ) et ( $MnO-P_2O_5$ ). En effet, Al et Mn n'ont pas de propriétés diadochiques communes et si Mn avait été absorbé à la surface des minéraux argileux, il se lierait avec  $SiO_2$  ou  $Fe_2O_3$ . Il est vrai que  $Al_2O_3$  n'a pas de liaison significative avec  $SiO_2$  ou le fer ferrique.

### c) Liaisons significatives avec $P_2O_5$

Les trois relations correspondantes ont déjà été précédemment relevées :

( $P_2O_5 - Al_2O_3$ ) dans les calcaires récifaux (donc en faciès également biochimique);  
 ( $P_2O_5 - K_2O$ ) dans les faciès récifaux et sapropélifères;  
 ( $P_2O_5 - MnO$ ) dans les faciès récifaux et crinoïdiques. Cette dernière liaison explique vraisemblablement l'interdépendance observée entre MnO et  $Al_2O_3$ .

### III. CONCLUSIONS

De même que pour les calcaires à Foraminifères benthoniques, il est difficile de déterminer exactement quel est le rôle de la faune, dans le jeu des corrélations géochimiques. Nul doute que les quelques propriétés observées soient dues surtout aux conditions bathymétriques de dépôts. Cependant, malgré sa pureté, le sédiment étudié conserve quelques traces d'une action organique. Ainsi, l'accumulation de phosphate dans tous les échantillons implique un processus biochimique, ainsi que la présence constante du manganèse. A ce propos, on rappellera que cet élément peut être concentré par certaines algues unicellulaires; or, comme les Foraminifères se nourrissent de ces algues, ils accumulent  $Mn^{2+}$  dans la calcite de leur test, par remplacement diadochique de  $Ca^{2+}$  (K. Rankama et al., 1950). Il est possible que la responsabilité de la concentration de cet élément soit le fait des Coccolithophoridés, qui, selon Wolf et al., (1967), peuvent concentrer également Ni, Co, et Cu.

#### Remarque 1

Les faiblesses conjuguées des teneurs en  $MgO$ ,  $Na_2O$ , B et Sr (dont la concentration moyenne n'atteint pas 400 p.p.m.) concourent à démontrer que la

salinité du milieu considéré n'a pu en aucun cas excéder la normale. Ceci exclut tout dépôt en bassin fermé et concorde parfaitement avec l'hypothèse d'une sédimentation de la craie en mer ouverte, épicontinentale, tempérée, de profondeur moyenne.

De plus, indépendamment de la faible participation argileuse vraisemblablement néoformée (G. Millot 1964), l'origine biochimique de la roche est fortement confirmée par les valeurs du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , toujours supérieures à 1.

### Remarque 2

Le diagramme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (fig. 15) sépare relativement bien les calcaires à Foraminifères en deux domaines. Dans le plus étroit, occupé par le faciès benthonique, on remarque que les points représentatifs des analyses correspondantes se disposent sensiblement sur une droite et à son voisinage immédiat. Cette droite passe par le pôle  $\text{SiO}_2$  et son équation approchée serait :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou encore, puisque la somme des pôles est égale à 100 :

$$\text{SiO}_2 = 100 - 1,4 \text{Al}_2\text{O}_3$$

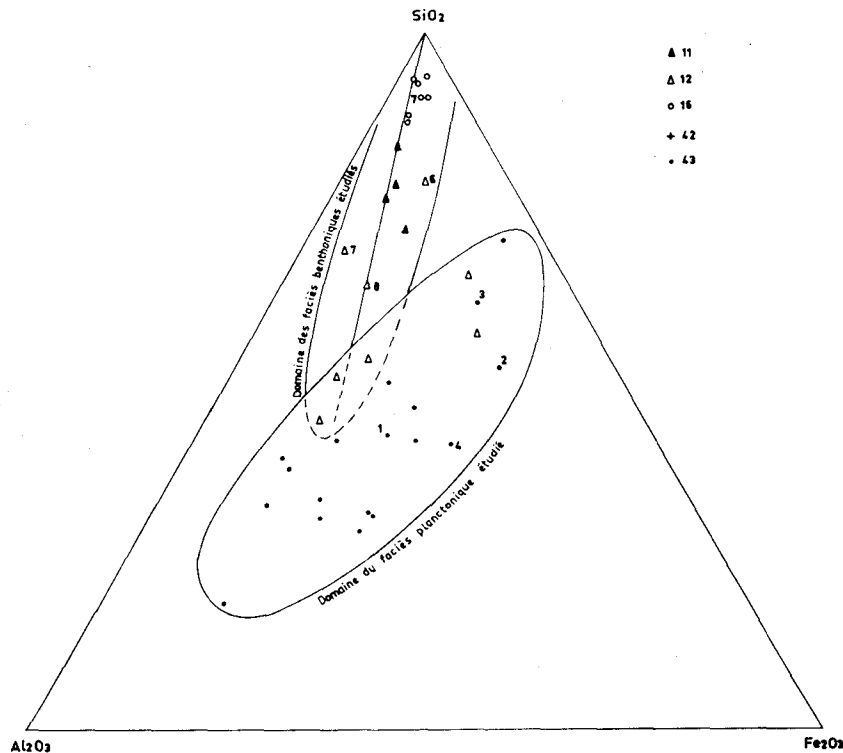
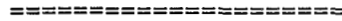


Fig. 15.- Diagramme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans les faciès à Foraminifères.

CHAPITRE VIII



LES CALCAIRES LACUSTRES

## C H A P I T R E VIII

=====

## LES CALCAIRES LACUSTRES

	pages
A. GENERALITES	200
B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
- Calcaire de Beauce (07)	201
- Lutétien supérieur de l'Hérault (53)	203
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	"
- Calcaire concrétionné de la Limagne (54)	204
- Calcaire de St-Ouen (55)	205
C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES LACUSTRES	207
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
1) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	208
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	210
1) Corrélations partielles à trois variables	"
2) Corrélations partielles proprement dites	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	211
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	213
1) Liaisons significatives avec $\text{SiO}_2$	"
a) $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	"
b) $\text{SiO}_2$ -traces	214
2) Liaisons significatives avec $\text{Al}_2\text{O}_3$	"
a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ -FeO	215
b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$	"
3) Liaisons significatives avec CaO	"
4) Liaisons significatives avec $\text{Na}_2\text{O}$	216
a) $\text{Na}_2\text{O}$ -MgO	"
b) $\text{Na}_2\text{O}$ -traces	"
5) Liaisons significatives avec $\text{K}_2\text{O}$	217
6) Liaisons significatives avec $\text{TiO}_2$	218
7) Liaisons significatives avec $\text{P}_2\text{O}_5$	"
a) $\text{P}_2\text{O}_5$ -MgO	"

pages

b) $P_2O_5-H_2O^-$	218
8) Liaisons significatives avec MnO	219
9) Liaisons significatives avec $CO_2$	"
10) Liaisons significatives avec les traces	"

D. CONCLUSIONS	220
----------------	-----

I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
-------------------------	---

II. CORRELATIONS	222
------------------	-----





## A. GENERALITES

=====

Les calcaires lacustres ont une extension peu considérable vis-à-vis de leurs homologues marins, mais leur intérêt vient de ce que leurs conditions de sédimentation, quoique particulières (en eau douce), sont très variées. En effet, le pH des solutions présidant aux dépôts pourra changer dans des proportions plus larges qu'en mer, de 5 à 7 selon Fairbridge et al. (1967). Ceci se traduira par des fluctuations sensibles dans le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des sédiments de la lignée chimique, l'alumine et la silice ayant des solubilités qui diffèrent en fonction du pH (G. Millot, 1964).

Si le bassin lacustre est fermé, il en découlera une augmentation de la salinité, d'où un accroissement des teneurs en Sr comme le constate O. Dum (1957 a), ou en bore, sans que ces éléments soient pour autant liés à une quelconque variation de la phase argileuse.

Enfin, l'intégrité géochimique des sédiments détritiques sera respectée étant donné la proximité du rivage et l'on verra ultérieurement que les teneurs en baryum prennent ici toute leur importance.

Les vingt huit échantillons analysés appartiennent à des sédiments cénozoïques. Le détail en est donné tableau 66.

Tableau 66

Réf.	Etage et localisation approchée	Age approché : en millions d'années
07	: Aquitanien de Beauce (Seine-et-Oise)	: 26
53	: Lutétien supérieur de l'Hérault	: 49
54	: Stampien concrétionné de la Limagne	: 27
55	: Bartonien de St-Ouen (Oise)	: 44
59	: Stampien de Chaptuzat (Puy-de-Dôme)	: 27
:	:	:

## B. DETAIL DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS (Tableau 67)

=====

Il faut immédiatement distinguer les calcaires lacustres dont l'origine est chimique de ceux dont la genèse présente un caractère détritique dominant.

Dans la première catégorie, on rangera l'Aquitanien de Beauce (07), le Lutétien supérieur de l'Hérault, le Bartonien de St-Ouen et les échantillons 01, 02, 05 du Stampien concrétionné de la Limagne.

Toutes ces roches sont caractérisées par des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  inférieurs à 1 (tableau 69), tandis que le sodium domine largement le potassium,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  étant compris entre 2 et 5. Par ailleurs, on y constatera l'absence de titane (sauf en 0254), ainsi que de faibles teneurs en bore. Si les concentrations en bore s'élèvent, ce n'est pas en fonction de la phase argileuse mais par suite d'un accroissement de la salinité du milieu de dépôt.

Inversement, appartiennent à la lignée détritique les échantillons du Stampien de Chaptuzat (déjà détaillés dans l'étude des calcaires oolitiques) ainsi que 03 et 0454, représentant le calcaire encaissant les concrétions élaborées par les Phryganes ou les Indusies (P. Raynal, 1953). Tous ces échantillons contiennent des quantités de silice qui peuvent être importantes et toujours supérieures à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De même, le potassium domine nettement le sodium et le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , inférieur à 1, est sensiblement le même dans les deux gisements. De plus, tous les échantillons contiennent du titane, tandis que les teneurs en bore y sont plus élevées et surtout en rapport avec les augmentations de  $\text{SiO}_2$ . Enfin, on note l'apparition de titres en baryum supérieurs à 200 p. p. m. dans les gisements 54 et 59.

Le trait le plus marquant, commun à l'ensemble des calcaires lacustres, est certainement la pauvreté en fer ferreux, car 25 % seulement des échantillons en possèdent; encore faut-il préciser que les valeurs absolues des teneurs correspondantes sont, sauf en 0753, inférieures à 0,1 %. Il est vrai que le haut potentiel oxydo-réducteur d'une part importante des milieux de sédimentation continentale empêche le fer de se maintenir à l'état réduit.

#### - Calcaire de Beauce (07)

D'une origine chimique certaine, ce calcaire très pur peut atteindre plus de 97 % de  $\text{CaCO}_3$ , en particulier au niveau du banc caverneux (03). Il est dépourvu de  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et seul le gros banc supérieur (échantillon 05) contient un peu de fer ferreux (0,03 %). C'est en même temps le plus siliceux (0,63 %). Ceci permet de juger de la rareté des quartz, pourtant présents puisqu'observés en lame mince. Inversement,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bien représenté, induit un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (à l'exception de 03) largement inférieur à 1 (moyenne 0,58), tandis que  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  demeure élevé (2,1).

Le bore faible est très constant (6 p. p. m.), tandis que les variations de Cu suivent strictement les fluctuations lithologiques.

Enfin, il faut souligner la rareté du strontium (66 p. p. m.) qui n'atteint qu'un maximum de 100 p. p. m. avec 05. De ce fait, le rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  est un des plus faibles observés (0,08, tableau 71). Cette pau-

vreté en Sr peut s'expliquer par un large exutoire du bassin de dépôt, le strontium soluble ne pouvant se concentrer. Cette hypothèse permettrait également de comprendre l'absence de manganèse et de phosphore.

Le nickel a une distribution très dispersée avec des concentrations variant de 4 à 30 p. p. m. Aucun échantillon ne présente de baryum en quantité supérieure à 200 p. p. m.

Tableau 67

Compositions chimiques moyennes  
des calcaires lacustres étudiés

%	:	07	:	53	:	54	:	55	:	59
SiO <sub>2</sub>	:	0,38	:	0,27	:	1,38	:	0,75	:	24,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0,94	:	0,87	:	0,93	:	1,05	:	4,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0,45	:	1,43	:	0,65	:	0,42	:	0,76
FeO	:	n. d.	:	0,02	:	n. d.	:	n. d.	:	0,01
CaO	:	53,98	:	52,17	:	52,68	:	53,49	:	36,42
MgO	:	n. d.	:	0,32	:	0,36	:	0,56	:	0,47
Na <sub>2</sub> O	:	0,05	:	0,07	:	0,05	:	0,12	:	0,72
K <sub>2</sub> O	:	0,02	:	0,02	:	0,18	:	0,03	:	2,05
TiO <sub>2</sub>	:	n. d.	:	n. d.	:	0,02	:	n. d.	:	0,02
MnO	:	n. d.	:	0,03	:	0,02	:	0,02	:	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	n. d.	:	0,02	:	0,05	:	0,02	:	0,08
H <sub>2</sub> O	:	0,52	:	0,67	:	0,94	:	0,45	:	0,56
CO <sub>2</sub>	:	40,92	:	39,86	:	40,45	:	40,25	:	29,57
p. p. m.										
B	:	6	:	5	:	13	:	11	:	48
Pb	:	4	:	3	:	5	:	3	:	7
Sn	:	2	:	2	:	2	:	3	:	4
Ga	:	4	:	3	:	4	:	3	:	5
Cu	:	6	:	4	:	4	:	4	:	3
Ni	:	14	:	4	:	4	:	5	:	2
Sr	:	66	:	566	:	1 100	:	784	:	1 070
Ba	:	< 200	:	< 200	:	116 à 275	:	< 200	:	813 à 880
	:		:		:		:		:	

n. d. : non déterminé

- Lutétien supérieur de l'Hérault (53)

a) Composition chimique

Les propriétés chimiques du Lutétien supérieur de l'Hérault ont déjà été utilisées au chapitre VI, par suite du caractère asphaltique très prononcé de cette roche. Indépendamment de la présence de substances organiques, ce calcaire présente une propriété particulière qui réside dans sa teneur élevée en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , supérieure dans 90 % des cas, à la somme des concentrations de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . C'est vraisemblablement cet oxyde qui communique au sédiment sa teinte rougeâtre et donne au gisement une position tout à fait particulière dans le diagramme  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (fig. 10).

D'origine chimique ou biochimique, la roche, pauvre en quartz, présente le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  le plus faible des calcaires lacustres étudiés (0,43), auquel s'oppose le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Le plus élevé (5,28) est dû aux concentrations exceptionnellement basses en  $\text{K}_2\text{O}$ . On remarquera que chimiquement, seul,  $\text{Na}_2\text{O}$  par son titre plus homogène et légèrement plus élevé permet de distinguer les échantillons de la base de l'affleurement de ceux prélevés plusieurs mètres au-dessus, dans les calcaires lumachelliques à Planorbis. On pourrait encore ajouter que la présence des coquilles de Lamellibranches élève tout au plus  $\text{CaO}$  de 0,5 %.

$\text{TiO}_2$  n'est pas décelable et  $\text{FeO}$  s'observe uniquement dans 30 % des prélèvements. Le strontium peut atteindre 600 p. p. m. (moyenne 566) et le rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  sensiblement constant, oscille faiblement autour de 0,69.

Certains échantillons (02 - 07) contiennent près de 1 % de  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Ces teneurs élevées, alliées à celles du fer ferrique, permettent de penser que  $\text{Fe}^{3+}$  est principalement distribué sous forme de limonite.

b) Corrélations totales

Faiblement cohérent, l'ensemble des "majeurs-mineurs" ne laisse même pas apparaître l'antagonisme classique ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  et  $\text{CO}_2$  n'interviennent pas dans la covariance des éléments du milieu chimique considéré (tableau 68). Parmi les traces, Ga, Cu et Ni sont également parfaitement indépendants de l'environnement chimique.

On remarque surtout l'antagonisme du manganèse et de la phase silicatée, ainsi que la dépendance directe du fer ferreux et de la chaux.

Si l'on considère les traces, le vanadium suit les variations de la silice, tandis que l'antagonisme (V - Pb) est induit par  $\text{SiO}_2$ .

L'étain est étroitement lié à  $\text{FeO}$  (propriétés diadochiques communes à  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ ), fait déjà observé dans les faciès crinoïdique et récifal.

On retiendra encore de Sn, son intense relation avec Sr, également reconnue dans le faciès récifal.

Tableau 68

	CaO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B	Pb	Sn	V	Sr
SiO <sub>2</sub>		-0,73*			-0,86		-0,78	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,64	-0,64						
FeO	0,70			-0,96		0,84°	0,66	
CaO			-0,71*	-0,65				
MgO			0,85a					
Na <sub>2</sub> O							-0,65*	
B							-0,75	
Pb							-0,82*	
Sn								0,91*

\* , a , ° : conventions habituelles (c f. tableau 56)

- Calcaire concrétionné de la Limagne (54)

Procédant d'une genèse mixte, cette roche présente un caractère assez particulier, car les échantillons prélevés dans les concrétions biochimiques, vont se distinguer très nettement de l'environnement à tendance détritique.

Ainsi, 03 - 04 (détritiques) sont moins riches en chaux, tandis que la silice s'y trouve largement représentée. De ce fait, le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inférieur à 1 dans les concrétions, s'y inverse. On y rencontre les concentrations les plus riches en bore (22 p. p. m.) et en strontium (1 220 p. p. m.). A ce propos, les hautes teneurs en Sr entraînent un rapport Sr/1 000 Ca très élevé (1,34) que l'on retrouvera dans les sédiments oolitiques du même âge de la région de Chaptuzat.

On pourrait penser que de telles concentrations sont dues à une augmentation de la salinité, mais cette interprétation ne peut être retenue, car outre que l'accroissement correspondant du bore n'est guère considérable, on ne constate pas de titres anormaux en MgO ou Na<sub>2</sub>O. Il est bien plus vraisemblable qu'à l'instar du Stampien oolitique de Chaptuzat, on perçoive l'influence du démantèlement des roches bordant les sédiments lacustres étudiés, à moins d'un kilomètre à l'W. Cette hypothèse est corroborée par l'apparition en 05 de 580 p. p. m. de baryum. On se souviendra (c f. descriptions pétrographiques) que de la barytine détritique a été décelée en 59. Ce minéral n'est pas observé

ici. Mais sa destruction n'a pu entraîner la disparition du baryum, qui, séparé de son porteur, ne peut parcourir que des distances très faibles, précipitant rapidement sous forme de sulfate.

D'ailleurs, P. Raynal (1953) suggère que les quelques traces de vanadium décelées proviennent également du socle voisin. A ce propos, on observe pour V des teneurs de 1 à 3 p. p. m. Etant donné la participation détritique,  $TiO_2$  peut être déterminé (sauf en O1 et O5). En O4 il y a 0,13 % de  $P_2O_5$  et, fait remarquable, 3,14 % de  $H_2O^-$ . Aucun échantillon ne présente de teneurs mesurables en FeO.

Remarque : Il faut signaler que les sédiments lacustres exploités dans les faubourgs de Gannat et leurs homologues stratigraphiques (59) situés à 8 km au S (environs de Venzat) peuvent entrer facilement en corrélation géochimique, malgré leurs faciès différents, ceci par le simple fait que les matériaux clastiques ayant alimenté les deux régions proviennent du même domaine. Il en résulte les exceptionnelles teneurs en strontium (supérieures à 900 p. p. m.), donc des rapports Sr/1 000 Ca supérieurs à 1 (1,34 en 54 et 1,88 en 59), ainsi que les concentrations moyennes pratiquement identiques (1 100 p. p. m. en 54 et 1 070 en 59).

Le baryum apparaît de même en quantité nettement supérieure à 200 p. p. m. Ce fait, précisons le, n'a été observé dans aucun des sédiments carbonatés étudiés jusqu'à présent.

#### - Calcaire de St-Ouen (55)

On se rappellera que le gisement échantillonné présente deux niveaux calcaires séparés par un niveau marneux. Le banc inférieur est plus pauvre en  $SiO_2$ , MgO,  $Na_2O$ , par contre, il contient deux à trois fois plus de manganèse que le banc supérieur.

D'origine à nette prédominance chimique, ce calcaire qui peut atteindre 95 % de  $CaCO_3$  en O3, est dépourvu de  $TiO_2$  et FeO. De plus, le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  y est inférieur à 1 (0,80), tandis que  $Na_2O/K_2O$  est très largement supérieur à 1. Il y a environ quatre fois plus de  $Na_2O$  que de  $K_2O$ .

L'origine chimique pressentie par l'étude des rapports, ci-dessus cités, est due à une précipitation en milieu fermé, à salinité anormale. On observe en effet un accroissement de la teneur en bore, non lié à celui de la silice, tandis que le strontium atteint une concentration moyenne élevée (784 p. p. m.) donnant un rapport Sr/1 000 Ca voisin de 1 (0,89). On peut ajouter que MgO n'est pas négligeable et que le banc supérieur compte plus de 3,5 % de dolomite (or MgO est éminemment soluble dans l'eau douce).

Tableau 69

	: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	: $\bar{m}_1$	: Sr/1 000Ca	: $\bar{m}_2$	: $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	: $\bar{m}_3$
0107	0,27	:	0,07	:	2,00	:
0207	0,26	:	0,06	:	2,00	:
0307	1,58	: 0,58	0,07	: 0,08	2,50	: 2,10
0407	0,24	:	0,07	:	2,50	:
0507	0,56	:	0,12	:	1,50	:
=====						
0153	0,22	:	0,72	:	5,00	:
0253	0,32	:	0,59	:	9,00	:
0353	0,22	:	0,73	:	6,00	:
0453	0,30	:	0,74	:	2,33	:
0553	0,37	: 0,43	0,59	: 0,69	6,00	: 5,28
0653	0,30	: 0,30*	0,71	:	3,50	:
0753	0,47	:	0,71	:	2,00	:
0853	1,57	:	0,72	:	8,00	:
0953	0,29	:	0,70	:	8,00	:
1053	0,22	:	0,71	:	3,00	:
=====						
0154	0,56	:	1,30	:	0,56	:
0254	0,73	:	1,27	:	0,60	:
0354	3,21	: 1,55	1,46	: 1,34	0,21	: 0,38
0454	2,55	:	1,53	:	0,18	:
0554	0,69	:	1,12	:	0,38	:
=====						
0155	0,33	:	0,71	:	4,00	:
0255	0,94	:	0,95	:	4,33	:
0355	0,67	: 0,80	1,05	: 0,89	2,50	: 3,52
0455	0,87	:	0,88	:	3,50	:
0555	1,21	:	0,88	:	3,25	:
=====						
0159	6,06	:	1,61	:	0,31	:
0259	4,96	: 5,95	2,00	: 1,88	0,36	: 0,35
0359	6,82	:	2,04	:	0,36	:
	:	:	:	:	:	:

\* sans 0853

Par ailleurs, la teneur moyenne en  $\text{Na}_2\text{O}$  dépasse 0,10 %, ce que n'atteint aucun des calcaires lacustres d'origine chimique étudiés dans ce chapitre (tableau 67).

Cette série d'observations vient parfaitement à l'appui de l'hypothèse paléontologique de Blondeau et al. (1967), supposant une influence lagunaire à partir de la présence de *Discorbis bractifera*.

Note : Le détail de la composition chimique des échantillons du Stampien de Chaptuzat peut être consulté chapitre II.

### C. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES LACUSTRES

#### I. LES CORRELATIONS TOTALES

##### 1) Corrélations "majeurs-mineurs"

Elles sont rassemblées dans le tableau 70 auquel il faut encore ajouter les liaisons :

$$\begin{aligned} \ln\text{Fe}_2\text{O}_3 - \ln\text{MgO} &= 0,38 \\ \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}^- &= 0,59 \end{aligned}$$

Tableau 70

	: $\text{Al}_2\text{O}_3$	: FeO	: CaO	: $\text{Na}_2\text{O}$	: $\text{K}_2\text{O}$	: $\text{TiO}_2$	: MnO	: $\text{P}_2\text{O}_5$	: $\text{CO}_2$
$\text{SiO}_2$	:	: 0,52a	: -0,98	: 0,97	: 0,99	: 0,81*	:	: 0,73°	: -0,97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 0,94	: 0,44a	: -0,94	: 0,93	: 0,94	: 0,58a	:	: 0,56	: -0,90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	:	:	:	:	:	:	: 0,51°	: 0,38*	:
FeO	:	:	: -0,50°	: 0,51°	: 0,51°	:	:	:	: -0,53°
CaO	:	:	:	: -0,96	: -0,98	: -0,67a	:	: -0,66	: 0,97
MgO	:	:	:	: 0,38a	:	:	: 0,99*	: 0,99*	:
$\text{Na}_2\text{O}$	:	:	:	:	: 0,98	: 0,61a	:	: 0,57	: -0,92
$\text{K}_2\text{O}$	:	:	:	:	:	: 0,85*	:	: 0,72°	: -0,94
$\text{TiO}_2$	:	:	:	:	:	:	:	: 0,68°	: -0,65°
MnO	:	:	:	:	:	:	:	: 0,98*	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	:	:	:	:	:	:	:	:	: -0,66
	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* , a , ° : conventions habituelles (c. f. tableau 56)



A  $\text{CaCO}_3$  va s'opposer directement un ensemble de quatre corps, comprenant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , constituants de la phase argileuse détritique des sédiments lacustres (G. Millot, 1964), soit à titre structural, soit par absorption entre les feuillets. Ce sont également, avec  $\text{TiO}_2$ , les constituants principaux de la phase détritique résultant du démantèlement du socle voisin des lacs stampiens de la Limagne.

L'ensemble des 5 constituants précités régit la distribution de la plus grande partie des traces, ainsi que de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{FeO}$ . Le couple ( $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ), semble-t-il, domine ce groupement avec une liaison atteignant 0,99 en valeur absolue (98 % du potassium se trouve lié au silicium).

Un autre groupe covariant, pratiquement indépendant du précédent, fait son apparition à ce stade : il s'agit de l'ensemble ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{MnO}$ ) coordonné par l'interdépendance du couple ( $\text{MgO} - \text{MnO}$ ), ( $R_t = 0,99$ ). Cependant, on insistera sans excès sur l'existence de cette trilogie, car l'intensité de la relation observée précédemment est vraisemblablement une conséquence des teneurs indéterminables dans le calcaire de Beauce (07). Le fait intéressant à noter réside dans les distributions des trois éléments correspondants. Elles sont lognormales, toutes leurs liaisons étant améliorées par l'emploi du logarithme de leurs teneurs.

On peut estimer que ce type de distribution s'applique également à  $\text{FeO}$  et surtout  $\text{TiO}_2$  dont les améliorations constatées vont du simple au double.

## 2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 71)

Malgré le peu d'échantillons qui contiennent du baryum (10 %) on conservera les relations observées avec Ba. Le faciès lacustre est, en effet, l'exception où l'on peut faire intervenir cet élément, grâce au caractère très détritique de certains échantillons du Stampien de la Limagne.

Parmi les "majeurs-mineurs", seul  $\text{H}_2\text{O}^-$  ne présente pas de liaison avec les traces dont les distributions sont largement commandées par l'interdépendance entre les majeurs.

Ainsi, on distinguera deux groupes parmi les éléments en traces. Le premier comprenant B, Pb, Ga, Sr et Ba suit le comportement de la silice. On peut lui rattacher Sn dont les relations ne sont ni nombreuses ni intenses et le comportement assez spécial en ce sens qu'il présente une corrélation avec le logarithme des teneurs des éléments avec lesquels il se lie. A l'exception de Sr, les distributions de tous les éléments liés à  $\text{SiO}_2$  sont normales. Ceci permet de conclure qu'ils occupent des positions stables à l'intérieur des silicates (G. Ataman, 1967).

## Corrélations "majeurs-mineurs-traces" dans les calcaires lacustres

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr	Ba
SiO <sub>2</sub>	0,96	0,74°	0,42°	0,52	-0,47a	-0,49a	-0,63a	0,61°	0,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	0,57		0,45	-0,39a	-0,48a	-0,57a		0,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					-0,45*				
FeO	0,42°						-0,41*		
CaO	-0,94	-0,62		-0,48	0,54a	0,54*	0,66a	-0,41	-0,73
MgO					-0,60°	-0,66°	-0,67°	0,96*	
Na <sub>2</sub> O	0,92	0,64	0,41°	0,49	-0,51a	-0,60*	-0,65*	0,46°	0,81
K <sub>2</sub> O	0,95	0,82°	0,38°	0,53	-0,51a	-0,49a	-0,62a	0,67°	0,80
TiO <sub>2</sub>	0,80*	0,70°		0,48	-0,46*		-0,53*	0,66°	0,47°
MnO					-0,62°	-0,67°	0,67°	0,95	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,75a	0,52	0,38		-0,61°	-0,65°	-0,69*	0,97*	0,45
CO <sub>2</sub>	-0,93	-0,57	-0,39	-0,45°	0,48a	0,51a	0,67a	-0,41	-0,63
B		0,75°	0,52°	0,47	-0,38a	-0,45a	-0,64a	0,62°	0,66
Pb				0,71				0,58	0,72
Ga									0,51
V						0,67	0,54*	-0,62a	-0,55°
Cu							0,74*	-0,65a	
Ni								-0,70*	-0,39°
Sr									

\* , a , ° : conventions habituelles, (c f. tableau 56)



A l'opposé, V, Cu et Ni, antagonistes du groupement précédent, sont étroitement liés à la chaux. Ils existent donc en dehors du réseau des silicates et l'on peut constater que leur distribution est lognormale, toutes leurs liaisons, à l'exception de celle du couple (V - Cu), étant améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs correspondantes.

## II. LES CORRELATIONS PARTIELLES

### 1) Corrélations partielles à trois variables

Un peu plus de 40 % des relations observées en corrélations totales sont confirmées par les corrélations partielles. Aucune n'est infirmée. Il n'apparaît que deux relations nouvelles. Il s'agit d'antagonismes intéressant uniquement le fer ferrique, respectivement avec la silice et  $\text{CO}_2$ . Ceci renforce bien l'idée d'un groupement indépendant des phases silicatées et carbonatées prévu par les corrélations totales.

Si l'on considère la fréquence d'intervention des éléments dans des corrélations confirmées, on peut écrire :

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2 > \text{CaO}, \text{CO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO} > \text{TiO}_2, \text{MnO}, \text{H}_2\text{O}^- > \text{FeO}$   
plaçant ainsi en tête les constituants des silicates alumino-potassiques (feldspaths ou illites).

Il faut signaler qu'il était jusqu'à présent très rare de pouvoir considérer  $\text{Na}_2\text{O}$  comme très actif dans la covariance. Ce fait n'a été observé que dans les calcaires oolitiques qui font intervenir également le Stampien de Chaptuzat. Il serait certainement prudent de penser que ces anomalies sont dues à cette roche détritique, qui, contenant des plagioclases, est responsable de la brutale élévation de la teneur en sodium, simultanément aux éléments du cortège alumino-potassique.

### 2) Corrélations partielles proprement dites

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 72)

Il est vraisemblable que l'association de roches d'origines très diverses et n'ayant en fait pour tout point commun que leur sédimentation en eau douce ou légèrement saumâtre, entraîne le comportement assez déconcertant de certains éléments "majeurs-mineurs". Ceci se produit notamment dans les relations entre  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  et la phase carbonatée. En effet, les estimations de la silice et de la chaux, non liées à l'ensemble de l'environnement géochimique, sont simultanément croissantes. C'est d'ailleurs le premier exemple qui met en défaut

l'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ). Pourtant, l'opposition ( $\text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ ) subsiste.

De plus, l'alumine, bien qu'en relation directe avec  $\text{SiO}_2$ , a un comportement inverse vis-à-vis de la phase carbonatée. Antagoniste de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  infirme son opposition à  $\text{CO}_2$  en corrélation partielle. Il semble en découler d'autres divergences entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , si l'on considère leurs relations avec  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et on le verra ultérieurement entre certaines traces, telles que Sn et Cu. Dans chacun de ces cas, les corrélations constatées sont de signes contraires.

Tableau 72

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,41	:	:	:	:	:	:	:	:	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$		-0,41*	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	-0,72°	0,43	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	0,56°	-0,68		0,58°	:	:	:	:	:	:
$\text{Na}_2\text{O}$	-0,59°	0,45		-0,49°	0,55°	0,41	:	:	:	:
$\text{K}_2\text{O}$	0,93	0,47°		0,79	-0,74		0,74	:	:	:
$\text{TiO}_2$			0,69*	:	:	:	:	:	:	:
MnO			0,54	:	:	:	:		- 60*	:
$\text{P}_2\text{O}_5$						0,65	:		0,39	:
$\text{H}_2\text{O}$		-0,40*		0,39*	:	:	:			0,53
$\text{CO}_2$	-0,95	0,45°		-0,76	0,58		-0,48	0,86°		:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : liaisons non décelées en corrélations totales,

° : infirmation d'une corrélation totale.

Le même phénomène se produit entre  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . En effet,  $\text{Na}_2\text{O}$  se lie positivement à CaO et  $\text{K}_2\text{O}$  à  $\text{CO}_2$ , les antagonismes ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ) et ( $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ ) étant conservés.

Il s'en suit que gardant entre eux leurs dépendances, les deux termes des couples ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ) ne présentent plus aucune liaison confirmée avec un même troisième. Ceci est certainement caractéristique de l'échantillonnage étudié et provient plus vraisemblablement de l'hétérogénéité des genèses que de la communauté d'origine lacustre.

#### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 73)

Le comportement antagoniste de l'aluminium et du silicium se poursuit dans leurs relations avec les traces, notamment en fonction de B, Sn et Cu. Il en est

de même pour  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  qui perdent leurs communes dépendances vis-à-vis de Pb, Sn et Ba. On peut imputer à ces oppositions entre majeurs le fait que 23 % seulement des relations mises en évidence par les corrélations totales sont maintenant confirmées. Ainsi, les relations entre  $\text{SiO}_2$  et Sr ou Ba disparaissent ; on rappellera qu'Ataman (1967) avait constaté que la liaison ( $\text{SiO}_2$  - Ba) était "une relation statistique négative dans le faciès calcaire".

Seuls Pb et Sn continuent à suivre les variations de la silice, indépendamment de l'environnement géochimique. De même, ne dépend plus de CaO que la seule distribution du cuivre.

On signalera que  $\text{MgO}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  ne présentent aucune liaison en corrélation partielle, tandis que V, FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et surtout  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'ont aucune de leurs corrélations totales confirmée.

Tableau 73

Corrélations partielles "majeurs-mi-neurs-traces"  
dans les calcaires lacustres

	: B	: Pb	: Sn	: Ga	: V	: Cu	: Ni	: Sr	: Ba
$\text{SiO}_2$	:-0,54	: 0,40	: 0,75	:	:	:	:	:	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	:	:-0,41*	:	:	: 0,44°	:	:	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	:	:	:	:-0,71*	:	: 0,51*	:-0,47*	:	:
FeO	:-0,76°	:	: 0,76*	:	: 0,47*	:	:	:	:-0,41*
CaO	: 0,41°	:-0,59	:	:	:-0,41°	: 0,58	:	: 0,38°	: 0,69°
$\text{Na}_2\text{O}$	:	: 0,39	: 0,44	:	:	:	:	:-0,68°	:
$\text{K}_2\text{O}$	: 0,61	:-0,50°	:-0,69°	:	:	:	:	: 0,58	: 0,64
$\text{TiO}_2$	:	: 0,46	:-0,46*	: 0,78	:	:-0,72*	: 0,63°	:	: 0,42°
MnO	:	: 0,49*	:	: 0,41*	:	:-0,70	: 0,39°	:	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	:	:	: 0,43	:	:	: 0,38°	:-0,42	:	:
$\text{CO}_2$	:-0,62	:	: 0,75°	:	:	:	:	:-0,41	:-0,38
B	:	:	:	: 0,61	: 0,71°	:	:	:	:-0,52°
Pb	:	:	:	:	:-0,43*	: 0,69*	:-0,49*	: 0,42	: 0,69
Sn	:	:	:	: 0,51*	:	:	: 0,41*	:	:
Ga	:	:	:	:	:	: 0,47*	:-0,45*	:-0,40*	:
V	:	:	:	:	:	: 0,76	:-0,49°	:	: 0,60°
Cu	:	:	:	:	:	:	: 0,66	:	:-0,64*
Ni	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,41°
	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : liaisons non décelées en corrélations totales,  
° : corrélations totales infirmées.

### III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES

Une partie importante des relations statistiques mises en évidence a déjà été perçue lors de l'étude des précédents faciès, tandis que d'autres, alors déterminées par les corrélations totales, sont maintenant confirmées par les corrélations partielles. Il semble qu'un certain nombre de relations non encore décelées soient imputables aux sédiments dans lesquels la lignée détritique a prédominé. Ceci est renforcé par le fait que plusieurs liaisons sont communes au faciès étudié et aux calcaires oolitiques, les deux ensembles étant reliés par l'intermédiaire de 59.

#### 1) Liaisons significatives avec SiO<sub>2</sub>

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp	
SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,94	0,41	95 %	;	lnSiO <sub>2</sub> - Pb =	0,74	0,40	95 %
SiO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> =	-0,97	-0,95	99 %	;	lnSiO <sub>2</sub> - Sn =	0,42	0,75	99 %
					SiO <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> O =	0,99	0,93	99 %

Il est inutile de revenir longuement sur les relations observées avec CO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O. La première, qui se retrouve dans la plupart des faciès, est due à l'antagonisme des phases carbonatée et silicatée.

La seconde, confirmée dans les faciès oolitiques et crinoïdiques, correspond à l'association du silicium et du potassium dans les silicates alumino-potassiques, détritiques ou néoformés.

#### a) SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La dépendance directe (SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pratiquement toujours décelée en corrélation totale, ne s'est jamais trouvée confirmée jusqu'à présent par les relations partielles. Une interprétation possible a été envisagée au chapitre II : ce phénomène est imputable à la fraction illitique des sédiments étudiés.

Manifestement, étant donné l'importance de l'accroissement des concentrations en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 59, la confirmation de la relation évoquée est due à ce sédiment. Il est logique de voir dans le feldspath détritique la cause de cet effet. Sans vouloir attacher la dépendance (SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aux calcaires lacustres, on peut y voir un indice qui, s'ajoutant à d'autres, permettrait d'introduire un cloisonnement dans les sédiments carbonatés, selon que leur genèse soit à dominance détritique (corrélations partielles positives), soit à dominance chimique (corrélations partielles négatives). Néanmoins, il vaut

mieux rester circ onspect à l'égard de cette possibilité, car le comportement de la silice est assez singulier, en ce sens que son antagonisme avec CaO est infirmé par les corrélations partielles.

b)  $\text{SiO}_2$  - traces  
 \_ \_ 2 \_ \_ \_ \_ \_

Le contrôle de la distribution du plomb et de l'étain par la silice, subsiste en corrélation partielle. Pb, ayant une distribution normale, possède un support minéralogique certain. Cela est moins évident pour l'étain, et de toute façon, les deux éléments traces ne font vraisemblablement pas partie de la même structure cristalline, car ils ne présentent pas entre eux de relations significatives.

La position du plomb est toute indiquée par les corrélations totales positives avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . En effet, dans les zones profondes, son oxyphilie le place dans les édifices silicatés riches en potassium (à cause de la forte dimension de l'ion  $\text{K}^+$ ), il fait donc naturellement partie du réseau des feldspaths potassiques (P. Lapadu-Hargues, 1968). Cette corrélation est, sans nul doute, influencée par les sédiments lacustres détritiques.

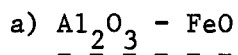
Quant à l'étain, l'interprétation de sa liaison est moins simple, car son oxyphilie dans les zones superficielles sous la forme  $\text{Sn}^{4+}$  ne peut expliquer sa relation avec  $\text{Si}^{4+}$ ; en effet, les deux ions ne présentent pas de propriétés diadochiques communes. On pourrait invoquer en 59 la présence de tourmaline, souvent stanifère (P. Lapadu-Hargues, 1968), mais outre que ce minéral est fort peu développé, les teneurs en étain du gisement correspondant ne sont guère plus élevées qu'ailleurs.

Remarques : A l'instar du faciès oolitique, la dépendance ( $\text{SiO}_2$  - B) est infirmée par les corrélations partielles; là encore, le fait peut être imputé à 59, terme de liaison entre les deux faciès.

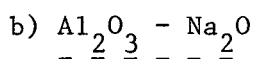
2) Liaisons significatives avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$

	Rt	Rp	CRp
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\ln\text{FeO}$ =	0,44	0,43	95 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\ln\text{CaO}$ =	-0,96	-0,68	99 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ =	0,93	0,45	98 %

La seconde de ces relations, correspondant à l'antagonisme des phases carbonatées et détritiques, a déjà été confirmée dans les calcaires oolitiques et à Foraminifères benthoniques. On soulignera qu'on la retrouve uniquement là où la lignée détritique se manifeste suffisamment.



Antagonisme dans le faciès planctonique, cette dépendance positive est assez inattendue, d'autant qu' $\text{Al}(\text{OH})_3$  ne précipite pas en même temps que  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  peu stable en solution (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950). Comme le fer ferreux ne se décèle que dans 25 % des échantillons, on considèrera cette relation comme fortuite ou résultant de l'interdépendance des majeurs.



Là encore, on perçoit l'importance de l'intervention de la lignée détritique. En effet, étant donné la quantité de sodium apparaissant en 59 et corroborant l'observation de plagioclases en lame mince, il est évident que l'intervention de ce minéral est responsable de la liaison constatée. Il est d'ailleurs possible d'observer une relation partielle positive entre  $\text{CaO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  ; une cohésion importante existe entre  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , résultant en 59 de l'association des feldspaths potassiques et calcosodiques.

### 3) Liaisons significatives avec CaO

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} =$	-0,98	-0,74	99 %	;	$\text{CaO} - \text{Pb} =$	-0,62	-0,59 99 %
$\text{CaO} - \text{CO}_2 =$	0,97	0,58	99 %	;	$\ln\text{CaO} - \ln\text{Cu} =$	0,54	0,58 99 %

Elles ont toutes une très forte crédibilité et seul l'antagonisme vis-à-vis du plomb est une relation nouvelle, présentant toutes les garanties de significativité suffisantes pour être retenue. En 1967, Ataman avait déjà relevé cet antagonisme qui n'est pas toujours de règle, notamment dans les calcaires métamorphiques (Debrabant, 1967). On rappellera simplement l'inclusion d'une bonne partie du plomb dans les silicates alumino-potassiques ; par suite, Pb ne saurait faire partie de la phase carbonatée.

Quant aux autres liaisons de la chaux, celle qui intéresse le potassium est un antagonisme déjà confirmé dans le faciès coquillier, tandis que pour le cuivre, l'analogie avec les calcaires oolitiques en rejette la responsabilité sur le Stampien de la Limagne (59). Enfin, la confirmation par les corrélations partielles de la dépendance ( $\text{CaO} - \text{CO}_2$ ) observée uniquement dans les calcaires sapropélifères fait vraisemblablement intervenir le carbone organique, qui enrichit fortement le Lutétien asphaltique de l'Hérault (53), commun aux deux faciès.



Remarque : A l'instar des calcaires sapropélicifères et coquilliers, l'antagonisme (CaO - B) est infirmé par les corrélations partielles indiquant qu'une partie du bore est également liée à la chaux. Ce fait est certainement en rapport avec l'augmentation de salinité observée dans le calcaire de St-Ouen (55).

#### 4) Liaisons significatives avec Na<sub>2</sub>O

Habituellement assez indépendant dans la covariance générale, Na<sub>2</sub>O se situe présentement au premier rang en ce qui concerne la fréquence d'activité des éléments. Ceci provient des conditions particulières de dépôts, sensibles aux variations de salinité et pouvant contenir des minéraux clastiques, sodiques, non encore altérés. On trouve ainsi :

Na <sub>2</sub> O - K <sub>2</sub> O	= 0,98	0,74	99 %	;	Na <sub>2</sub> O - Pb	= 0,64	0,39	95 %
Na <sub>2</sub> O - CO <sub>2</sub>	= -0,93	-0,48	98 %	;	lnNa <sub>2</sub> O - Sn	= 0,41	0,44	95 %
lnNa <sub>2</sub> O - MgO	= 0,38	0,41	95 %					

La première de ces relations, très intense, décelée dans les calcaires oolitiques et crinoïdiques, est ici le résultat de la présence détritique de minéraux sodi-potassiques incomplètement altérés : la séparation du potassium et du sodium n'a pu avoir lieu notamment en 59 et vraisemblablement en 55. A cette relation s'oppose, tout à fait normalement, l'antagonisme (Na<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>) non encore décelé, parce que dans tous les sédiments étudiés jusqu'à présent, Na<sub>2</sub>O n'intervenait pratiquement pas dans la covariance générale des "majeurs-mineurs".

##### a) Na<sub>2</sub>O - MgO

- 2 - - - -

C'est aux variations de salinité que l'on peut rattacher la dépendance directe du magnésium et du sodium. Cette relation doit être induite par les échantillons à dominance chimique et par ceux de 55 dans lesquels ont été perçues des influences lagunaires. Ce fait trouvera confirmation dans une étroite corrélation entre Na<sub>2</sub>O et B.

##### b) Na<sub>2</sub>O - traces

- 2 - - - - -

Il est difficile de penser à la liaison directe de Pb<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> par l'intermédiaire d'une même structure silicatée. Il est plus vraisemblable de voir dans la liaison (Pb - Na) le résultat de l'interdépendance (très étroite) existant entre K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O. Le sodium serait rattaché au plomb par l'intermédiaire du potassium, dont il ne dépend que parce qu'ils font partie, dans

des édifices minéralogiques différents, d'une même matrice rocheuse originelle.

Pour l'étain, dont les relations sont en définitive assez confuses, avec des coefficients de corrélations partielles toujours supérieurs à ceux des corrélations totales, la liaison avec  $\text{Na}_2\text{O}$  n'a pratiquement que deux interprétations possibles: ou il peut s'agir de quelque interdépendance fortuite entre les majeurs, ou il faut invoquer la présence de tourmaline en 59. Cette possibilité a déjà été envisagée avec circonspection pour  $(\text{SiO}_2 - \text{Sn})$ . Le seul argument en sa faveur réside dans une corrélation positive de l'étain et du bore.

#### 5) Liaisons significatives avec $\text{K}_2\text{O}$

Indépendamment des relations déjà citées avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$ , on retiendra :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{K}_2\text{O} - \ln\text{FeO}$	0,51	0,79	99 %	;	$\ln\text{K}_2\text{O} - \text{Sr}$	0,67	0,58 99 %
$\text{K}_2\text{O} - \text{B}$	0,95	0,61	99 %	;	$\text{K}_2\text{O} - \text{Ba}$	0,80	0,64 99 %

Les deux premières corrélations sont maintenant banales, la liaison avec le fer ferreux fait partie des faciès récifaux, crinoïdiques et sapropé-  
lifères, tandis que la dépendance ( $\text{B} - \text{K}_2\text{O}$ ) se retrouve dans pratiquement tous les faciès, la plupart des carbonates contenant une fraction argileuse à dominance illitique.

Des liaisons avec les alcalino-terreux à grands rayons ioniques, seule celle concernant le baryum est vraisemblablement directe. Elle est d'ailleurs la plus intense en valeur absolue et résulte de la fraction détritique feldspathique des dépôts étudiés. Chimiquement, Sr et Ba ont de grandes ressemblances, cependant la différence résidant dans leurs rayons ioniques (respectivement 1,27 et 1,43 Å) les sépare dans la phase magmatique (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950). Le strontium suit la géochimie du calcium et se trouve surtout en remplacement de  $\text{Ca}^{2+}$  dans les plagioclases, d'où la corrélation partielle positive observée avec  $\text{CaO}$  et la relation ( $\text{K}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) qui s'effectue indirectement par l'association des feldspaths alcalins et calcosodiques.

Le baryum, suivant la géochimie du potassium, est presque uniquement orthoclasique (P. Lapadu-Hargues, 1968) d'où sa liaison directe, intense, observée avec  $\text{K}_2\text{O}$ .

6) Liaisons significatives avec TiO<sub>2</sub>

Etant donné la faible participation du titane dont les teneurs ne sont décelables que dans les échantillons les plus détritiques (soit 21 % des prélèvements), on se limitera à citer les liaisons observées, soit :

	Rt	Rp	CRp
$\ln \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 = 0,68$	0,39	95 %	
$\ln \text{TiO}_2 - \text{Pb} = 0,70$	0,46	98 %	
$\text{TiO}_2 - \text{Ga} = 0,48$	0,78	99 %	

On rappellera que les calcaires à Foraminifères benthoniques laissaient apparaître la première de ces relations avec autant d'incertitude. Quant au gallium caractéristique des sédiments continentaux (G. Millot, 1964) il est normal de le voir associé au titane qui, selon Migdisov (1960), est indicateur de l'influence terrigène.

7) Liaisons significatives avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Indépendamment de l'apparente covariance avec le titane, il vient :

Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\ln \text{P}_2\text{O}_5 - \ln \text{MgO} = 0,99$	0,65	99 %	;	$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Sn} = 0,38$	0,43	95 %
$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}^- = 0,59$	0,53	99 %	;	$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Ni} = 0,69$	0,42	95 %

Les relations qui concernent les traces ont été relevées pour Sn dans le faciès récifal et l'antagonisme avec Ni dans les calcaires oolitiques.

a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - MgO

Sans argument complémentaire, on se gardera d'étendre cette relation à l'ensemble des calcaires lacustres. En effet, il semble que ce soit là un résultat de l'influence d'une propriété particulière du Lutétien supérieur de l'Hérault (53), renforcée par l'intervention des échantillons 07, où ni les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ni celles en MgO ne sont décelables et où elles ne se manifestent pas autrement que par une chute brutale et simultanée des concentrations correspondantes.

b) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>

On ne retiendra pas cette relation qui ne provient que de l'échantillon 0454, contenant une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quatre à cinq fois supérieure à celle des autres échantillons. On y trouve également 3,14 % de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, fait exceptionnel

et conséquence de l'état d'altération prononcée de l'échantillon (à moins qu'il ne faille suspecter l'analyse correspondante).

#### 8) Liaisons significatives avec MnO

	Rt	Rp	CRp
MnO - lnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 0,51	0,54	99 %
lnMnO - Cu	= 0,67	-0,70	99 %

On remarque que dans les deux cas le coefficient de corrélations partielles est supérieur au coefficient de corrélations totales.

La dépendance manganèse - fer ferrique, également commune au faciès sapropélifère, peut être due à une coprécipitation des hydroxydes de ces deux éléments. Les conditions de pH correspondantes se recouvrent assez largement. Fe(OH)<sub>3</sub>, à caractère basique, n'est pas encore totalement précipité à pH 7 ; Mn(OH)<sub>4</sub> a un caractère acide et la rencontre des deux hydroxydes annule les charges. Il se produit alors une floculation simultanée (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950).

L'antagonisme (MnO - Cu) fut mis en évidence dans le faciès coquillier.

#### 9) Liaisons significatives avec CO<sub>2</sub>

Il s'agit uniquement d'antagonismes avec des éléments extérieurs à la phase carbonatée. Indépendamment de SiO<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>O on peut écrire :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
CO <sub>2</sub> - lnFeO	= -0,53	-0,76	99 %	;	CO <sub>2</sub> - Sr	= -0,41	-0,41 95 %
CO <sub>2</sub> - B	= -0,93	-0,62	99 %	;	CO <sub>2</sub> - Ba	= -0,63	-0,38 95 %

On rappellera que la liaison avec le fer ferreux, antérieurement observée dans les calcaires coquilliers, n'intéresse présentement que 25 % des échantillons. L'antagonisme du strontium est également commun au faciès crinoïdique. Quant à B et Ba, appartenant le premier en grande partie aux minéraux argileux et le second aux feldspaths détritiques, ils sont situés en dehors de la phase carbonatée : d'où les antagonismes ci-dessus.

#### 10) Liaisons significatives entre les traces

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
B - Sn	= 0,52	0,61	99 %	;	V - Cu	= 0,67	0,76 99 %
Pb - Sr	= 0,58	0,42	95 %	;	lnCu - lnNi	= 0,74	0,66 99 %
Pb - Ba	= 0,72	0,69	99 %				

Les deux dernières relations ne sont pas nouvelles ; la cohésion du couple (V - Cu) est une relation des calcaires coquilliers, ainsi que celle du couple (Cu - Ni) qui se trouve également dans le faciès sapropélicifère. Le cuivre montre dans sa distribution de nombreux traits communs avec le nickel (F. Gordon-Smith, 1963).

La liaison du bore et de l'étain a déjà été invoquée plus haut, à l'appui de la relation ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sn}$ ). On se souviendra qu'à priori sa seule interprétation repose sur la présence de tourmaline en 59.

Quant au plomb, à l'état  $\text{Pb}^{2+}$ , il se rapprocherait des alcalino-terreux de masse moléculaire élevée, soit Sr et Ba (P. Lapadu-Hargues, 1968). Pb peut donc se trouver lié au strontium et au baryum dans les feldspaths correspondants.

#### D. CONCLUSIONS

=====

##### I. COMPOSITION CHIMIQUE

Du point de vue de la simple concentration en éléments, il est difficile d'observer un trait cohérent dans l'ensemble des échantillons étudiés. En effet, les différences d'origines ayant présidé aux dépôts de ces sédiments influent considérablement sur la concentration des éléments majeurs représentés par  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CaCO}_3$  et même sur certaines traces, en particulier B, Sr et Ba. Il serait donc vain, sur un ensemble d'échantillons aussi réduit (28) de rechercher pour ces corps une teneur moyenne. D'ailleurs, à l'exception de  $\text{CaCO}_3$ , aucun oxyde d'élément "majeur-mineur", ne présente un écart relatif inférieur à 20 % sur la valeur moyenne des teneurs.

On pourra néanmoins retenir que le fer ferreux demeure extrêmement rare et le titane reste cantonné aux sédiments essentiellement détritiques.

Le strontium peut atteindre des concentrations assez considérables en rapport avec une augmentation possible de la salinité (lac fermé), mais surtout à cause de la présence de porteurs clastiques, non altérés par suite de la proximité du lieu d'alimentation.

Pourtant, ces hautes concentrations ne sont pas une règle générale, comme le prouve l'Aquitainien de Beauce. En conséquence, on ne peut pas affirmer avec Wolf et al. (1967) que le rapport Sr/Ca dans les sédiments marins carbonatés

soit inférieur à celui des sédiments d'eau douce. Ce rapport couvre présentement l'intervalle des valeurs comprises entre 0,08 et 1,88. Il est donc éminemment variable et la seule affirmation que l'on puisse formuler est qu'il reste inférieur à 1 dans les sédiments d'origine chimique. Encore faut-il préciser que dans le faciès détritique à haut rapport, l'alimentation s'effectue à partir du démantèlement d'un socle éruptif. A ce propos, Muller (1968), étudiant des coquilles du Lac de Constance, suppose que les rapports élevés qu'il y observe ne sont vraisemblablement pas indicateurs de salinité mais dépendent de l'environnement géologique du lac.

De même, il est bon de rappeler que ce sont les seuls carbonates sédimentaires qui, à travers les différents faciès étudiés, offrent du baryum en quantité mesurable (supérieure à 200 p. p. m.). Donc la présence de cet élément dans les carbonates semble nécessiter un environnement direct du milieu de dépôt, par un socle plutonique acide situé à une distance faible. Ce fait est non seulement corroboré par les observations des lames minces, mais encore par les importantes quantités de sodium que l'on observe en 59. Les minéraux sodiques sont, en effet, les plus fragiles et les plus rapidement attaqués. Le sodium passant directement en solution dès que l'on s'écarte tant soit peu des milieux d'alimentation en minéraux clastiques, la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  du sédiment s'effondre. Le sodium que l'on y trouve ne subsiste que dans les eaux connées (G. Millot, 1964). On se souviendra d'ailleurs que Rankama et al. (1950) signalent que Ba, insoluble et fortement absorbé par les argiles, se trouve presque entièrement conservé dans les sédiments côtiers et que seule une partie négligeable est entraînée dans les océans.

Malgré les divergences d'origine, on constate néanmoins dans les sédiments lacustres quelques propriétés communes que l'on peut attribuer aux éléments mineurs ou aux traces. Ainsi, le titre en magnésium demeure toujours peu élevé, même lorsque l'influence lagunaire se fait sentir (55). En effet,  $\text{Mg}^{2+}$  est éminemment soluble dans l'eau douce où il excède tous les autres ions, d'où sa rareté dans les sédiments lacustres. Ceci entraîne, si l'on excepte la craie sénonienne (43), la teneur moyenne la plus basse pour l'ensemble des faciès étudiés, soit 0,37 %.

De même que dans la quasi totalité des autres faciès, les teneurs en Ga et Cu demeurent très stables et avec un écart relatif sur la valeur moyenne inférieure à 10 %, on peut écrire :

$$3 \text{ p. p. m. } < \text{Ga} < 5 \text{ p. p. m.}$$

$$3,5 \text{ p. p. m. } < \text{Cu} < 4,5 \text{ p. p. m.}$$

Les concentrations en gallium ne diffèrent pas de celles qui furent observées dans les sédiments marins. Et si Degens et al. (1957), en étudiant la fraction argileuse des sédiments carbonifères schisteux de Pennsylvanie, estiment que Ga se concentre dans les sédiments lacustres, il semble nécessaire de formuler quelques restrictions en ce qui concerne les dépôts carbonatés.

Dans tous les gisements, Sn/Pb est supérieur à 1. Il en est de même pour Ni/Ca à l'exception de 59. Inversement Ga/Pb est au plus égal à 1 (53 - 55). Le rapport des valeurs moyennes  $10^3 \text{ B/K}_2\text{O}$  est le plus faible qu'il soit possible d'observer (6).

Enfin, le rapport Cu/Pb est fluctuant : supérieur à 1 en 07, 53 et 55, il s'inverse en 54 et 59. Ce qui d'ailleurs est un argument supplémentaire dans la corrélation stratigraphique de ces sédiments.

## II. CORRELATIONS

Les deux points les plus importants dans l'étude des corrélations résultent de l'intervention du baryum et de la participation active du sodium.

- Ba, de par ses propriétés géochimiques, se trouve fortement lié au potassium et au plomb et demeure donc antagoniste de la phase carbonatée proprement dite.

- Na développe le nombre de ses relations à partir des apports de minéraux clastiques et calco-sodiques ainsi qu'à partir d'une légère augmentation de salinité, constatée à travers certains échantillons.

Indépendamment de ces propriétés, surtout imputables à la phase détritique, en relève :

- l'opposition des membres des deux termes des couples ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ) pour tout ce qui concerne leurs relations vis-à-vis d'un même troisième ;

- l'apparition parmi les "majeurs-mineurs" de deux groupements a priori indépendants : d'une part ( $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ) et d'autre part ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{MnO}$ ) dont la distribution de chacun des membres est à tendance lognormale ;

- la scission des traces en deux groupes antagonistes ; le premier rassemble autour des variations de  $\text{SiO}_2$  : B, Pb, Ga, Ba, Sr et tous les éléments qui le composent à l'exception de Sr, ont des distributions normales. A l'opposé, la chaux domine la répartition du second groupe : V, Cu, Ni dont les distributions sont à tendance lognormale .

Enfin, les relations de  $\text{SiO}_2$  avec Pb et Sn et <sup>de</sup> CaO avec Cu, subsistent en corrélations partielles.

C H A P I T R E I X

=====

COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS DANS  
L'ENSEMBLE DES SEDIMENTS CALCAIRES



## C H A P I T R E IX

=====

COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS DANS  
L'ENSEMBLE DES SEDIMENTS CALCAIRES

	pages
A. GENERALITES	226
B. COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS COMPLEMENTAIRES	227
- Viséen de la région de Namur (02)	"
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	228
- Couvinien de la région de Givet (17)	"
- Tuffeau de Touraine (30)	229
- Viséen de la région d'Avesnes (33)	230
- Frasnien du bord nord du synclinal de Dinant (34)	"
- Lutétien de la région de Creil (39)	232
- Tourtia cénomanien du Boulonnais (41)	"
- Cénomanien du Boulonnais (42)	235
- Calcaires micritiques du Jura (47)	236
- Tithonique de la région de Chambéry (48)	"
- Viséen de l'Avesnois (97)	237
a) Composition chimique	"
b) Corrélations totales	"
C. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES ROCHES SEDIMENTAIRES CALCAIRES	239
D. LES CORRELATIONS DANS LES SEDIMENTS CALCAIRES	243
I. LES CORRELATIONS TOTALES	"
1) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
II. LES CORRELATIONS PARTIELLES	246
1) Corrélations partielles à trois variables	"
2) Corrélations partielles proprement dites	248
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
III. INTERPRETATION DES LIAISONS OBSERVEES	"
E. CONCLUSIONS, COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIFFERENTS FACIES ETUDIES	253

	225
	pages
I. COMPOSITIONS CHIMIQUES	253
1) Les teneurs globales	"
2) La dispersion des concentrations	256
3) Les rapports de teneurs	263
II. CORRELATIONS	267
1) Les relations	268
2) Les distributions	274

## A. GENERALITES

=====

Après avoir essayé, en tenant largement compte du faciès (N. M. Strakhov, 1957), de déterminer si des roches carbonatées d'origines différentes manifestent leurs singularités à travers le comportement géochimique de leurs éléments, il reste à appliquer les mêmes principes d'étude à l'ensemble de la famille carbonatée, considérée comme une seule et même population. Il se dégage alors un aperçu général de la géochimie de ces roches sédimentaires que l'on peut opposer aux roches métamorphiques correspondantes de manière à distinguer si des transformations chimiques continues se produisent soit par association nouvelle des éléments (corrélations) soit par migrations exomorphes ou endomorphes (concentrations moyennes).

TABLEAU 74

Réf.	Etage et localisation approchée	Age
:	:	(en millions)
:	:	(d'années)
02	: Viséen de la région d'Andenne (Belgique)	330
17	: Couvinien de la région de Givet (Ardennes)	370
30	: Tuffeau de Touraine-Angoumien (Cher)	90
33	: Viséen d'Avesnes (Nord)	330
34	: Givétien du bord nord du synclinal de Dinant (Belgique)	365
39	: Lutétien de la région de Creil (Oise)	48
41	: Tourtia cénomanien du Boulonnais (Pas-de-Calais)	100
42	: Cénomanien supérieur du Boulonnais (Pas-de-Calais)	96
01-02-05	: Séquanien inférieur de Besançon (Doubs)	
<del>47</del> 03-04	: Kimméridgien des sources de la Loue (Doubs)	153
48	: Tithonique de la Montagne de l'Epine (Savoie)	146
01 à 10	: Viséen de Ferrière-la-Petite (Nord)	
97 17-18	: Viséen de St-Hilaire-sur-Helpe (Nord)	329

Dans cette étude globale, ont été englobés dans un même ensemble tous les échantillons étudiés jusqu'à présent, auxquels ont été ajoutés (pour accroître

l'échantillonnage) 49 prélèvements divers, jusqu'alors laissés pour compte par suite de l'ambiguïté de leur faciès. Le détail de cet échantillonnage complémentaire est rassemblé (tableau 74). A côté de prélèvements nouveaux, on y trouvera des échantillons provenant de gisements déjà invoqués lors de précédents chapitres.

C'est donc à partir de 286 échantillons de roches carbonatées d'origine et de structure très diverses et de répartition géographique assez large, qu'est tenté cet essai de généralisation.

## B. ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS COMPLEMENTAIRES

=====

Les analyses chimiques globales donnent des résultats assez variés, étant donné la diversité des provenances. L'ensemble est peu manganifère et peu titané. D'autre part, à la seule exception de 0117, tous les échantillons titrent moins de 200 p.p.m. de baryum.

### - Viséen de la région de Namur (02).

#### a) Composition chimique (tableau 75)

Ce calcaire très pur peut atteindre près de 98 % en  $\text{CaCO}_3$  (02). Bien que valant en moyenne 1,25 dans les deux tiers des échantillons, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur à 1 (tableau 76), tandis que  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  peut atteindre 3 (1,63 en moyenne). La prédominance chimique de l'origine ne fait pas de doute, d'autant qu'aucune teneur en  $\text{TiO}_2$  n'a pu être décelée. On signalera l'absence de  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , tandis que deux échantillons seulement présentent un peu de fer ferreux. A ce propos, la quantité totale de fer se révèle très stable, la somme des oxydes ferreux et ferrique oscille entre 0,27 et 0,34 %. L'absence de fer ferreux dans les échantillons doit résulter de l'oxydation totale de ce dernier en 03-04-05 et 06.

Le magnésium n'est bien représenté qu'en 01 où l'on peut trouver 4,5 % de dolomite.

Le strontium en assez faible quantité (167 p.p.m.) détermine un rapport  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  peu élevé : 0,20.

On remarque encore la présence d'un peu de cobalt dans tous les échantillons, tandis que le sulfure se détermine d'une manière assez discontinue en 01, 03, 04 et 05.

Il n'y a que peu de différence entre les échantillons récoltés aux environs d'Andenne et celui qui fut prélevé sous la citadelle de Dinant. On peut juste noter en 06 des titres très légèrement inférieurs en  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$

auquel correspond le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  le plus faible (0,33). Inversément, on note à Dinant un peu plus d'étain, tandis que 25 p. p. m. de chrome ont été déterminés en analyse semi-quantitative.

#### b) Corrélations totales

Un essai de corrélation totale confirme l'écrasement des éléments majeurs-mineurs par l'importante quantité de  $\text{CaCO}_3$  (N. M. Strakhov, 1957). Seul,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  montre un antagonisme significatif vis-à-vis de  $\text{CaCO}_3$ , avec un coefficient négatif identique pour  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  (-0,82).

De plus, une intense dépendance unit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ , ce qui permet de penser qu'étant donné la faible participation de  $\text{SiO}_2$ , une partie de l'alumine a précipité en gibbsite, la totalité n'ayant pu se fixer sous forme de minéraux argileux.

Enfin, l'antagonisme important du couple  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$  (-0,99) confirme la possibilité de l'oxydation quasi totale du fer ferreux dans les échantillons 03 à 06 (lorsque  $\text{FeO}$  disparaît,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s'accroît et ses teneurs deviennent alors constantes). La covariance des traces est plus intense et l'on relèvera les relations :

$\ln\text{SiO}_2 - \text{Sn} = -0,91$	$\ln\text{B} - \text{Sn} = -0,84$
$\ln\text{SiO}_2 - \text{Ga} = 0,89$	$\ln\text{B} - \text{Ga} = 0,86$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga} = 0,86$	$\text{Pb} - \ln\text{Cu} = 0,93$
$\text{Cu} - \text{Ni} = 0,84$	$\text{Pb} - \text{Sr} = -0,93$
	$\text{Sn} - \ln\text{Ga} = -0,90$

Les distributions de Sn et Ga sont dominées par les variations de  $\text{SiO}_2$  qui entraînent l'antagonisme de ces deux éléments, ainsi que leur comportement vis-à-vis du bore.

Les teneurs en Cu et Pb sont très étroitement liées ( $\text{Cu}/\text{Pb} \leq 1$ ). Quant à la dépendance  $\text{Cu} - \text{Ni}$ , elle semble à présent assez courante dans les roches carbonatées.

#### - Couvinien de la région de Givet (17)

Ce sont, avec les calcaires stampiens de la Limagne, les seuls échantillons laissant apparaître du baryum en quantité supérieure à 200 p. p. m., soit 400 p. p. m. en 01. Il est vrai qu'à l'instar de ses homologues lacustres du Tertiaire, cette calcarénite eifélienne contient tous les constituants minéralogiques d'un granite sodi-potassique et le baryum provient directement de l'orthose détritique.

En 01 les rapports  $\text{Ba}/1\ 000\ \text{Ca}$  et  $\text{Ba}/\text{Sr}$  valent respectivement 0,53 et 0,42.

La silice et l'alumine sont évidemment très bien représentées, par suite de la présence de nombreux quartz et feldspaths détritiques. Il y a d'ailleurs plus de  $\text{SiO}_2$  que de chaux en O1 (35,58 % de  $\text{SiO}_2$  contre 30,84 % en CaO). Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est élevé (6,00) mais très variable.

Directement injecté dans le sédiment par les plagioclases, le strontium présente des teneurs importantes et compte tenu du manque de CaO, le rapport Sr/1 000 Ca atteint 1,97 en O1 (tableau 76).

Le manganèse et le phosphore sont relativement abondants, ainsi que le titane qui corrobore l'observation du sphène en lame mince.

On note jusqu'à 57 p. p. m. de bore en O1; il est vrai que l'observation microscopique de cet échantillon permet de déceler une faible quantité de tourmaline.

Enfin, on remarque la présence de grosses quantités de sulfure ; le cobalt se détecte dans tous les échantillons, ainsi que le molybdène en O3. Il y aurait environ 140 p. p. m. de chrome en O1 (semi-quantitative).

On rappellera que les auteurs considèrent le Couvinien de Givet comme faisant partie du cortège périrécifal à cause de la présence de Polypiers isolés, *Calceola sandalina*. Cependant, on a évité d'introduire le sédiment 17 dans l'étude de ce faciès, où géochimiquement, il se comporte en élément perturbateur, ne présentant aucune parenté avec les 78 échantillons consacrés à ce chapitre.

Seul O217 a été utilisé dans le détail des faciès, mais en tant que calcaire crinoïdique (sa teneur en silice ne dépassant pas 14 %). De fait, le "détritique", supplante largement l'influence biochimique ayant participé à la genèse de ce sédiment. Rien ne s'oppose à ce que l'on considère les roches étudiées comme témoins d'une récurrence de l'érosion du massif éruptif, ayant présidé à l'établissement de l'arkose à tourmaline du Gédinien inférieur et des passées arkosiques observables dans les schistes d'Oignies (Gédinien supérieur) à moins qu'il ne s'agisse d'une remise en circulation des matériaux de ces sédiments (l'Emsien se termine par un faciès d'émersion dans le bord sud du synclinal de Dinant).

#### - Tuffeau de Touraine (30)

Très riche en quartz, le tuffeau de Touraine ne renferme comparativement que très peu d'alumine et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est un des plus hauts que l'on puisse observer dans les roches carbonatées (tableau 76). Ceci est sans nul doute caractéristique des sédiments détritiques contenant de la glauconie comme phase argileuse. En effet, ce minéral par sa seule présence élève le rapport précité à une valeur supérieure à 9 et l'on retrouve le phénomène

dans des roches telles que le tourtia cénomaniens, le Lutétien de St Gobain ou le Montien de l'anticlinal de Plagne.

Ainsi, le fer ferrique et le potassium sont bien représentés et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  demeure faible (0,22). Le bore, très stable atteint 30 p. p. m. du fait de son absorption par la glauconie (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950).

Vu la prédominance de la lignée détritique, le titane est présent dans tous les échantillons. On signalera l'absence de magnésium et de manganèse ainsi que les très faibles concentrations en  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et surtout en strontium (75 p. p. m.) attribuant au sédiment un rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  extrêmement faible (0,13). Sr suit très étroitement les variations de la chaux; il a vraisemblablement précipité en même temps que le  $\text{CaCO}_3$ , cimentant la fraction détritique. Ce sédiment met donc parfaitement en évidence la dualité de son origine, détritique et chimique ou biochimique (précipitation par les Algues ou les Bryozoaires du carbonate cimentant les minéraux clastiques).

Enfin, on rencontre un peu de cobalt en O1 et O2 et de molybdène en O1.

#### - Viséen de la région d'Avesnes (33)

L'échantillon fait partie d'un ensemble disparate mais se rapproche nettement du prélèvement oolitique (04) étudié dans le chapitre consacré à ce faciès. Très riche en chaux, il est dépourvu de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et surtout de fer ferrique, pour présenter au contraire, dans bien des échantillons, une certaine quantité de fer ferreux.  $\text{Fe}^{3+}$  a donc été réduit : le dépôt en milieu réducteur ne semble pas devoir être retenu étant donné le cadre paléontologique et surtout le fait que le phénomène se produit dans l'échantillon oolitique, indicateur d'un milieu de sédimentation à haut potentiel oxydo-réducteur.

Le caractère biochimique dominant est accusé par un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  très faible (0,13) et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  élevé (2,50). Les quantités de strontium, tout à fait moyennes, donnent lieu à un rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  identique à celui du faciès oolitique correspondant (0,27).

Remarque : Les échantillons O1 et O2 n'ont pas été utilisés à cause de leur dolomitisation prononcée (ce sont des dolomies franches ou calcarifères contenant 94 % et 66 % de dolomite). La moitié du strontium de ces échantillons a d'ailleurs été éliminée au cours de l'imprégnation magnésienne dont l'origine secondaire est ainsi confirmée.

#### - Frasnien du bord nord du synclinal de Dinant (34)

Aussi hétérogène que 33, l'échantillonnage 34 a déjà été utilisé dans les faciès coquillier (04) et sapropélifère (03). Pauvres en quartz mais riches en minéraux argileux, les deux échantillons complémentaires contiennent de 3 à

Tableau 75

Compositions chimiques moyennes  
des échantillons complémentaires\*

%	: 02	: 30	: 41	: 42	: 43°	: 47	: 48	: 97
SiO <sub>2</sub>	: 0,80	: 29,34	: 24,71	: 13,08	: 0,76	: 1,00	: 0,28	: 0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,79	: 1,74	: 3,75	: 2,74	: 0,64	: 0,72	: 0,66	: 0,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,29	: 0,80	: 5,26	: 1,27	: 0,42	: 0,17	: 0,36	: 0,25
FeO	: 0,02	: 0,01	: 0,69	: 0,09	: 0,01	: 0,04	: n. d.	: 0,03
CaO	: 54,04	: 35,63	: 31,55	: 44,26	: 53,66	: 53,50	: 53,87	: 53,75
MgO	: 0,64	: n. d.	: 1,67	: 0,30	: 0,22	: 0,16	: 0,04	: 1,22
Na <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,09	: 0,07	: 0,08	: 0,05	: 0,07	: 0,11	: 0,04
K <sub>2</sub> O	: 0,04	: 0,41	: 2,28	: 0,53	: 0,04	: 0,08	: 0,22	: 0,02
TiO <sub>2</sub>	: n. d.	: 0,06	: 0,06	: 0,09	: n. d.	: 0,02	: n. d.	: 0,01
MnO	: n. d.	: n. d.	: 0,06	: 0,03	: 0,02	: n. d.	: n. d.	: 0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: n. d.	: 0,01	: 0,57	: 0,07	: 0,15	: 0,01	: 0,02	: 0,01
H <sub>2</sub> O	: 0,34	: 1,01	: 1,38	: 1,31	: 0,33	: 0,31	: 0,32	: 0,40
CO <sub>2</sub>	: 43,13	: 28,00	: 24,41	: 32,59	: 41,44	: 42,8	: 42,95	: 42,56
p. p. m.								
B	: 6	: 28	: 123	: 43	: 7	: 10	: 5	: 5
Pb	: 5	: 3	: 5	: 5	: 4	: 4	: 3	: 4
Sn	: 2	: 2	: 3	: 4	: 2	: 2	: 2	: 3
Ga	: 5	: 2	: 7	: 5	: 5	: 3	: 2	: 4
Cu	: 4	: 2	: 6	: 5	: 4	: 3	: 4	: 4
Ni	: 6	: 2	: 14	: 7	: 6	: 4	: 3	: 4
Sr	: 167	: 75	: 407	: 630	: 397	: 100	: < 50	: 295
:	:	:	:	:	:	:	:	:

n. d. : non déterminé

\* : A l'exception de 41, seuls les gisements représentés par au moins 4 échantillons.

° : 43 est introduit dans ce tableau uniquement à titre comparatif (avec 41 et 42).

5 % de SiO<sub>2</sub> pour un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,47. Le titane est décelable et par suite de la présence de la phase argileuse, Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O reste faible (0,18). Pour les mêmes raisons, le bore atteint 43 p. p. m. en 02. On note également dans cet échantillon 1,20 % de MgO (à l'instar du calcaire lumachelique 03), ce qui le classe parmi les calcaires magnésiens avec plus de 5 % de dolomite. Le strontium, bien représenté, entraîne un rapport Sr/1 000 Ca de 0,62 qui permet



de distinguer 01 et 02 des deux autres échantillons moins riches en Sr.

Indépendamment des teneurs en Sr, 01 et 02 se distinguent de 03 et 04 par moins de silice, donc plus de chaux et surtout par l'absence de phosphate (apporté par les coquilles en 04 ou par les dérivés organophosphorés dans le faciès sapropélifère). On décèle un peu de molybdène dans tous les échantillons.

- Lutétien de la région de Creil (39)

Bien qu'ayant subi l'influence de la lignée détritique, cette roche présente une composition chimique cohérente. La concentration en silice (près de 5 % en 03) fait du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  celui d'une calcarénite (2,98) ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,51$ ). On constate une augmentation simultanée de la silice et de la magnésie et 03 est un calcaire magnésien contenant un peu plus de 5 % de MgO.

Suivant l'exemple de son homologue de la forêt de St-Gobain (16), malgré son caractère détritique évident, on ne peut déceler  $\text{TiO}_2$ . Il en est de même pour le manganèse et le phosphore. Le bore, quoique très homogène, reste faible (7 p. p. m.). Quant au strontium, fluctuant, et dont les teneurs varient du simple au double (200 à 420 p. p. m.), il induit un rapport moyen Sr/1 000 Ca de 0,44. Il existe un peu de molybdène dans tous les échantillons du gisement.

- Tourtia cénomaniens du Boulonnais (41)

Très détritique, le Cénomaniens inférieur du Boulonnais est caractérisé par l'abondance de la glauconie, donc par des teneurs élevées en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et surtout  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dont la concentration (pouvant atteindre 8,85 % en 01), excède celle de l'alumine dans chaque échantillon étudié.

Néanmoins, la glauconie n'est pas le seul minéral argileux de la roche. En effet, compte tenu de la présence importante du quartz, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de l'ordre de 9 dans la glauconie, devrait ici largement dépasser cette valeur, d'autant que ce minéral semble extrêmement ferrifère. Or il n'en est rien, (le rapport moyen est de l'ordre de 7).

Comparativement, il y a peu de sodium du fait de sa faible concentration dans la glauconie (W. A. Deer et al., 1963 a). Par suite,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est extrêmement faible (0,04). L'observation de collophanite, effectuée en lame mince, est corroborée par d'importantes quantités de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le titane, le manganèse et le fer ferreux sont également bien représentés.

Malgré des concentrations en MgO atteignant 2,20 %, on ne peut conclure à la présence de la dolomite, la majeure partie étant apportée par la glauconie, également responsable des fortes concentrations en bore (152 p. p. m. en 03).

Le gallium (caractéristique des sédiments terrigènes) présente également des teneurs inhabituelles (7 p. p. m.) ainsi que le vanadium (9 p. p. m.)

Tableau 76

%	: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	: $\bar{m}_1$	: Sr/1000 Ca	: $\bar{m}_2$	: $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	: $\bar{m}_3$
0102	: 1,62	:	: 0,16	:	: 1,00	:
0202	: 0,77	:	: 0,14	:	: 2,00	:
0302	: 3,45	: 1,25	: 0,17	: 0,20	: 3,00	: 1,63
0402	: 0,76	:	: 0,19	:	: 1,20	:
0502	: 0,55	:	: 0,26	:	: 0,57	:
0602	: 0,33	:	: 0,26	:	: 2,00	:
=====						
0117	: 8,12	: 6,00	: 1,97	: 1,56	: 2,45	:
0317	: 3,87	:	: 1,16	:	: 0,03	:
=====						
0130	: 12,03	:	: 0,12	:	: 0,10	:
0230	: 10,39	: 17,91	: 0,14	: 0,13	: 0,37	: 0,22
0330	: 24,94	:	: 0,15	:	: 0,15	:
0430	: 24,27	:	: 0,12	:	: 0,26	:
=====						
0333	: 0,13	:	: 0,27	:	: 2,50	:
=====						
0134	: 1,33	: 1,47	: 0,63	: 0,62	: 0,25	: 0,18
0234	: 2,95	:	: 0,61	:	: 0,10	:
=====						
0139	: 2,96	:	: 0,52	:	: 0,50	:
0239	: 3,25	: 2,98	: 0,25	: 0,44	: 0,43	: 0,51
0339	: 2,74	:	: 0,54	:	: 0,60	:
=====						
0141	: 6,00	:	: 1,11	:	: 0,02	:
0241	: 7,56	: 6,85	: 0,68	: 0,87	: 0,05	: 0,04
0341	: 7,00	:	: 0,82	:	: 0,06	:
=====						
0142	: 5,68	:	: 0,89	:	: 0,21	:
0242	: 3,45	: 4,74	: 0,92	: 0,91	: 0,12	: 0,15
0342	: 5,17	:	: 0,91	:	: 0,13	:
0442	: 4,67	:	: 0,91	:	: 0,13	:
=====						
moyennes 43	:	: 1,25	:	: 0,47	:	: 1,48
(rappel)	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:



Tableau 76 (Fin)

%	: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	: $\bar{m}_1$	: Sr/1000 Ca	: $\bar{m}_2$	: $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	: $\bar{m}_3$
0147	: 1,61	:	: 0,12	:	: 1,67	:
0247	: 2,74	:	: 0,12	:	: 0,63	:
0347	: 1,14	: 1,45	: 0,12	: 0,12	: 0,47	: 1,07
0447	: 0,94	:	: 0,12	:	: 1,25	:
0547	: 0,83	:	: 0,12	:	: 1,33	:
=====						
0148	: 0,69	:	:	:	: 3,00	:
0248	: 0,55	:	:	:	: 1,67	:
0348	: 0,31	: 0,44	:	: 0,06	: 0,44	: 1,19
0448	: 0,39	:	:	:	: 0,30	:
0548	: 0,26	:	:	:	: 0,54	:
=====						
0197	: 1,00	:	: 0,36	:	: 4,00	:
0297	: 2,08	:	: 0,36	:	: 4,00	:
0397	: 0,69	:	: 0,39	:	: 3,00	:
0497	: 0,25	:	: 0,31	:	: 2,00	:
0597	: 0,23	:	: 0,27	:	: 2,00	:
0697	: 1,30	: 0,77*	: 0,28	: 0,36	: 2,00	: 2,58
0797	: 1,07	: 1,01	: 0,38	:	: 1,50	:
0897	: 0,73	:	: 0,44	:	: 3,00	:
0997	: 0,32	:	: 0,30	:	: 4,00	:
1097	: 0,32	:	: 0,41	:	: 2,50	:
1797	: 1,40	:	: 0,42	:	: 1,50	:
1897	: 3,00	:	: 0,39	:	: 1,50	:
=====						
Moyennes	:	:	:	:	:	:
11 à 1697	:	: 2,20	:	: 0,41	:	: 1,50
(rappel)	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:

\* : sans 17 et 18.

et le cuivre (7 p. p. m.): Quant au nickel, il est normal de voir sa concentration augmenter notablement (jusqu'à 19 p. p. m.), étant donné que la glauconie offre généralement un caractère nickelifère (P. Lapadu-Hargues, 1968).

Le strontium, d'une concentration moyenne, induit un rapport Sr/1 000 Ca pouvant dépasser 1 (en 01), par suite de l'importance moindre de la chaux (31,55 % en moyenne).

- Cénomaniens du Boulonnais (42)

Les teneurs en chaux et par conséquent en minéraux argileux varient assez considérablement. Les prélèvements effectués en s'éloignant progressivement du Cénomaniens inférieur (tourtia) montrent que le caractère détritique diminue au fur et à mesure que l'on monte dans la série, avec une légère récurrence au sommet de l'échantillonnage. Ces variations sont soulignées très étroitement par les fluctuations des teneurs en  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ , B, Cu et surtout Sr qui épouse strictement le comportement de la chaux, ce qui permet de calculer un rapport Sr/1 000 Ca, très stable et de l'ordre de 0,91. A ce propos, il peut être intéressant de constater que si les titres relativement élevés du strontium (630 p. p. m. en moyenne) peuvent s'expliquer par l'accumulation de minéraux argileux, une certaine quantité n'en est pas moins directement liée aux organismes responsables de l'intervention de la chaux, donc aux Foraminifères planctoniques. Emiliani (1955) avait d'ailleurs observé de petites quantités de strontium en étudiant des Foraminifères.

Le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$ , élevé, n'est pas dispersé. Il est bien entendu le plus haut là où les quartz détritiques apparaissent en plus grand nombre, soit au plus près du tourtia (en O1).

Vu l'importance de la phase argileuse, le rapport  $Na_2O/K_2O$  reste très inférieur à 1 (moyenne 0,15).

On remarquera encore les quantités non négligeables de  $P_2O_5$  et de bore (jusqu'à 76 p. p. m.). Le phosphore corrobore parfaitement l'observation de collophanite et B se trouve directement lié à  $SiO_2$ .

Une concentration anormale en nickel s'observe en O1 (17 p. p. m.). Elle est due, selon toute vraisemblance, à la présence de glauconie, à l'instar de ce que l'on observe dans le tourtia (O142 correspondant à l'échantillon le plus proche du Cénomaniens inférieur).

Remarque : Puisque l'on dispose entre 41, 42 et 43 (chapitre VII) des données concernant un ensemble sédimentologique restreint, allant des dépôts à caractères détritiques dominants aux sédiments biochimiques (43), il est intéressant, au cours de cette progression, de comparer rapidement (tableau 75), par l'étude de leurs teneurs relatives, le comportement des différents éléments.

En passant des sédiments détritiques aux sédiments biochimiques, on voit ainsi décroître régulièrement avec la silice, la quasi totalité des autres éléments.

Pratiquement, l'augmentation continue de CaO et  $CO_2$  n'est alors suivie que par peu d'éléments : irrégulièrement  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , Sn et Sr.

Le strontium, à 3 % près, reste identique dans la phase détritique

et biochimique. Par contre, il se concentre dans la phase argilo-carbonatée intermédiaire, ce qui confirme les hypothèses de Müller et al. (1968). Le phénomène se produit également pour  $TiO_2$ ,  $Na_2O$  et Sn. Quant à  $P_2O_5$ , il passe par un minimum au niveau des calcaires marneux et s'accroît de nouveau dans les sédiments biochimiques par suite de la concentration qu'en font les Foraminifères.

- Calcaires micritiques du Jura (47)

Malgré la dispersion de l'échantillonnage dans le temps (Kimméridgien - Séquanien) et dans l'espace, la roche est chimiquement aussi homogène que le laissait pressentir son aspect pétrographique. Il est presque impossible de distinguer les échantillons des deux étages, si ce n'est par l'intermédiaire des teneurs en vanadium et par la présence en spectrographie d'une très fine raie de molybdène au niveau du Séquanien, fait qui ne s'observe pas dans les échantillons kimméridgiens.

Pourtant, à l'intérieur même du Séquanien de la région de Besançon, les échantillons prélevés (route d'Arguel) se distinguent de celui de l'anticlinal de la citadelle par l'absence de fer ferrique et de magnésium.

Les rapports  $SiO_2/Al_2O_3$  et  $Na_2O/K_2O$  sont assez fluctuants et en moyenne, ils sont supérieurs à 1 (respectivement 1,45 et 1,07). On insistera donc sur le caractère mixte de l'origine de ces dépôts. Quoique faibles, les teneurs en  $P_2O_5$ , Cu et Sr sont très stables. Le strontium qui ne titre que 100 p. p. m. entraîne un rapport Sr/1 000 Ca de 0,12. Enfin, le bore atteint 20 p. p. m. en 03 (Kimméridgien), alors que dans les autres échantillons, il oscille entre 6 et 8 p. p. m. On peut observer des sulfures en 01 et 03.

Remarque : L'analyse spectrochimique du Séquanien de l'anticlinal de la citadelle est en parfait accord avec celle publiée par d'Albissin (1963).

- Tithonique de la région le Chambéry (48)

Pouvant atteindre près de 98 % de  $CaCO_3$ , ce calcaire très pur est d'origine biochimique et le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  reste faible (0,44). Quant à  $Na_2O/K_2O$ , il est fluctuant et s'inverse pour différents échantillons. Néanmoins, sa valeur moyenne reste supérieure à 1 (1,19).

Dans cette roche, le manganèse et le fer ferreux ne sont pas décelables; il en est pratiquement de même pour MgO (seul 01 en contient) et  $TiO_2$  qui ne s'observe que là où le potassium est suffisamment développé, c'est-à-dire en 05.

La caractéristique principale de ce milieu géochimique est la carence complète du strontium, indéterminable, donc d'une teneur inférieure à 50 p. p. m. De ce fait, le rapport Sr/1 000 Ca est le plus bas qui puisse être observé pour l'ensemble des carbonates sédimentaires étudiés dans cet ouvrage, puisque infé-

rieur à 0,06.

Remarque : Un essai de corrélation totale indique, à l'exemple de ce qui se produit en O2, un antagonisme intense de CaO et  $Al_2O_3$ , ainsi qu'une dépendance directe de l'alumine et de  $H_2O$ . Il se pourrait donc que la précipitation chimique de  $CaCO_3$  ait entraîné ici des conditions favorables à la formation de gibbsite. Une autre analogie avec le Viséen belge réside dans l'étroite relation  $Na_2O - Ga$  (0,99). On retrouve d'ailleurs ce couple dans les calcaires oolitiques dont la genèse est également imputable à une certaine forme de précipitation du  $CaCO_3$ .

- Viséen de l'Avesnois (97)

#### a) Composition chimique

Bien que constitué de prélèvements distants de 14 km, l'échantillonnage présente une grande homogénéité dans sa composition chimique, sauf en ce qui concerne MgO, car, à Ferrière-la-Petite par suite d'une dolomitisation plus ou moins poussée de certains bancs, on peut s'adresser successivement à des calcaires proprement dits (01 - 02 - 05 - 09 - 10), à des calcaires magnésiens (04 - 07) ou dolomitiques (03 - 06 - 08). 03 recèle même plus de 20 % de dolomite.

On remarquera que la dolomitisation est limitée à une série de bancs contigus 01 et 02 sont homologues de 09 et 10 (mêmes bancs pris en différents points de la carrière) ; 03 et 04 sont homologues de 06, 07 et 08 (même raison).

La calcite et la dolomite constituent, à elles deux, la quasi totalité de la roche qui peut atteindre 98 % de  $CaCO_3$ .

Lors du dépôt du sédiment correspondant, la lignée détritique n'a eu qu'un rôle négligeable. Les teneurs en  $SiO_2$  sont très faibles, inférieures à celles de l'alumine et le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est inférieur à 1, tandis que le sodium est systématiquement mieux représenté que le potassium qui ne dépasse pas 0,02 %. Ainsi, le rapport  $Na_2O/K_2O$  est-il supérieur à 1.

Par suite de la faible influence détritique, le titane et le bore, quoique présents, restent faibles.

Le manganèse se rencontre dans tous les échantillons. Quant au strontium, son titre tout-à-fait moyen (295 p. p. m.) confère au rapport Sr/1 000 Ca une stabilité assez nette (tableau 76) autour de la valeur 0,36.

#### b) Corrélations totales

La covariance de l'ensemble chimique correspondant à ces calcaires purs est faible et les corrélations fort peu nombreuses. Ceci tend à prouver que la plupart des liaisons observables dans les carbonates sont induites par

la fraction détritique.

On résumera rapidement les corrélations "majeurs-mineurs-traces" significatives : il vient :

$\ln \text{SiO}_2$	-	$\ln \text{H}_2\text{O}^-$	=	0,73	$\text{SiO}_2$	-	$\ln \text{Sn}$	=	- 0,82
$\text{SiO}_2$	-	$\text{CaO}$	=	- 0,64	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	$\text{Sr}$	=	- 0,70
$\ln \text{Fe}_2\text{O}_3$	-	$\ln \text{FeO}$	=	- 0,81	$\ln \text{FeO}$	-	$\ln \text{Ga}$	=	- 0,67
$\text{CaO}$	-	$\text{MgO}$	=	- 0,94	$\ln \text{FeO}$	-	$\ln \text{V}$	=	- 0,69
$\text{CaO}$	-	$\ln \text{Na}_2\text{O}$	=	0,65	$\ln \text{FeO}$	-	$\ln \text{Sr}$	=	- 0,75
$\text{MgO}$	-	$\ln \text{Na}_2\text{O}$	=	0,66	$\text{TiO}_2$	-	$\ln \text{Pb}$	=	0,79
$\text{K}_2\text{O}$	-	$\text{TiO}_2$	=	- 0,65					

Il n'y a pas à proprement parler de groupement covariant. L'antagonisme vis à vis de la phase détritique est très faible puisqu'en pratique elle n'existe pas. Il n'apparaît que dans le couple ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ).

Le phénomène de dolomitisation se manifeste par une opposition intense de la chaux et de la magnésie.

Il y a également antagonisme du fer ferrique et du fer ferreux, dû aux échantillons 05 et 06 (même banc). En fait, il semble que la quantité initiale de fer soit à peu près la même dans tous les échantillons où il se trouve presque entièrement sous forme oxydée.

Il n'est pas possible de rattacher les traces à une phase quelconque ; on relèvera la dépendance ( $\text{TiO}_2 - \text{Pb}$ ) et l'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{Sn}$ ).

Du point de vue des relations entre traces, il vient :

$\text{B}$	-	$\ln \text{gPb}$	=	0,87	$\ln \text{V}$	-	$\ln \text{Cu}$	=	0,65
$\ln \text{Ga}$	-	$\ln \text{V}$	=	0,77	$\ln \text{V}$	-	$\ln \text{Sr}$	=	0,82
$\text{Ga}$	-	$\text{Cu}$	=	0,78	$\text{Ni}$	-	$\ln \text{Cu}$	=	- 0,84
$\text{Ga}$	-	$\ln \text{Ni}$	=	- 0,67					

Le bore est lié au plomb. On retrouve les dépendances à l'intérieur de la trilogie ( $\text{Ga} - \text{V} - \text{Cu}$ ), mais un fait nouveau intervient avec l'antagonisme du nickel vis à vis de ces éléments.

Note - On est tenté de rapprocher les propriétés des échantillons du Viséen de Ferrières-la-Petite, de celles de leurs équivalents oolitiques de la carrière des Ardennes (Avesnes).

Il est évident que les compositions chimiques sont pratiquement les mêmes, notamment en ce qui concerne le rôle de la fraction détritique vis-à-vis de la phase carbonatée, qui, d'une manière générale, influe de la même façon diminuant considérablement la covariance de l'ensemble.

On n'observe des divergences que dans les teneurs moyennes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$

(plus pauvres dans le faciès oolitique) et surtout dans la dolomitisation, qui n'apparaît qu'au niveau de la carrière de Ferrière -la-Petite, diminuant d'autant la teneur en chaux.

La nature un peu plus détritique des calcaires oolitiques fait que leurs rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  sont respectivement plus élevés et plus bas que dans le faciès présentement étudié. D'autres divergences apparaissent avec le nickel et <sup>1e</sup>strontium accusant la différence du faciès en ce sens qu'aucune des relations observées dans la carrière des Ardennes ne recoupe celles qui apparaissent maintenant.

### C. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES ROCHES SEDIMENTAIRES CALCAIRES

Dans le tableau 77 sont rassemblées les moyennes des teneurs en éléments, dans les 286 échantillons de roches carbonatées sédimentaires choisis pour représenter les différents faciès étudiés.

Si l'on considère les écarts relatifs sur les valeurs moyennes, on s'aperçoit immédiatement que les teneurs en traces sont beaucoup moins dispersées que celles des éléments majeurs, en ce sens que l'écart moyen correspondant ne dépasse pas 15 %, alors que parmi les majeurs-mineurs,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dépassent largement cette valeur ( $\text{TiO}_2$  atteignant 30 %).

A l'exception de  $\text{CaCO}_3$ , les oxydes dont les distributions deviennent les plus stables à travers l'ensemble de l'échantillonnage sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  parmi les "majeurs-mineurs", et Sn, Ga, Cu parmi les traces, ce qui, en un certain sens est dû à l'extrême faiblesse de leurs concentrations dans les roches correspondantes.

Les résultats portant sur les éléments "majeurs-mineurs" sont comparés (tableau 77) avec ceux publiés par Wedepohl (1969) qui a travaillé sur 93 échantillons de calcaires, ainsi qu'avec ceux de Vinogradov et Ronov (1956) ayant effectué une compilation analytique sur 1500 à 8300 prélèvements provenant de différentes roches carbonatées, comprenant en particulier des dolomies.

On peut ainsi constater que l'échantillonnage, présenté dans cet ouvrage et géographiquement limité à la Belgique et la France, est en général plus carbonaté et inversement, moins silicaté, magnésien, manganifère et ferrifère que les ensembles présentés par les auteurs précités. Cependant, les écarts constatés avec les analyses de Wedepohl ne sont guère importants, sauf en ce qui concerne la silice\*, le manganèse et le fer ferreux. A propos de cet élément, on

---

\* On rappellera que dans les prélèvements effectués pour la réalisation de ce travail, on s'est toujours efforcé de rassembler des échantillons correspondant à la définition théorique des calcaires proprement dits, donc dans la mesure du possible, contenant au plus 5 % de matériel terrigène.



TABLEAU 77

Composition chimique moyenne  
des roches sédimentaires-calcaires.

%	Ecarts types	$\sigma$	$m^t$	Ecarts relatifs en %	moyennes pondérées	moyennes sur 286 éch.	Wedepohl*	Vinogradov et Ronov*
SiO <sub>2</sub>	7,05	0,82	23	3,05	3,50	6,90	8,20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	0,11	10	1,03	1,13	1,70	2,20	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,09	13	0,68	0,69	0,98	1,00	
FeO	0,16	0,02	22	0,06	0,09	1,30	0,68	
CaO	5,02	0,58	1	50,12	51,29	47,60	40,50	
MgO	0,68	0,08	15	0,47	0,54	0,97	7,70	
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,01	14	0,07	0,07	0,08	n.d.	
K <sub>2</sub> O	0,36	0,04	25	0,13	0,16	0,57	n.d.	
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,003	30	0,01	0,01	0,05	n.d.	
MnO	0,02	0,002	20	0,01	0,01	0,08	0,07	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,009	23	0,04	0,04	0,16	0,07	
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,30	0,03	7	0,44	0,44	0,84	n.d.	
CO <sub>2</sub>	4,11	0,48	1	40,16	39,95	38,30	35,50	
p.p.m.=====							Rankama & al. 1950 :	divers
B	16,56	1,93	15	10,66	12,94	3	12 ± 8 (G)	
Pb	5,12	0,60	15	3,89	4,11	5 - 10		
Sn	1,39	0,16	5	2,96	3,16		4 (G)	
Ga	1,11	0,13	3	3,90	3,80	3,7		
V				< 5	< 5	< 10	3 (K)	
Cu	2,52	0,29	7	3,92	4,04	20,2	5 (R-S)	
Ni	3,45	0,40	8	7,02	5,03	0	6 (K)	
Sr	238,51	27,79	8	386,22	337,56	425-765	475 ± 50 (G)	
Ba				< 200	< 200	120	50 (K)	

L'intervalle de confiance est déterminé à 95 %  $t = 1,97$ .

\* d'après Wedepohl (1969)

n.d. : non déterminé

G : Graf (1960)

R - S : Runnels et Schleicher (1956)

K; : Katchenkov (1967)

constate qu'en accord avec Vinogradov et al., on observe dans nos analyses plus de fer oxydé que réduit (alors que l'inverse se produit chez Wedepohl).

Il est évident qu'on ne peut comparer le magnésium aux teneurs de la plateforme russe (7,70 %) qui recèle une importante quantité de calcaires dolo-mitiques. Il faut signaler que dans les trois séries, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est sensiblement le même, valant respectivement 3,10 (nos mesures), 4,06 (Wedepohl) et 3,73 (Vinogradov et al.) ; de même, comme on a pu le constater tout au long des précédents chapitres, dans les échantillons de Wedepohl (calcaires proprement dits), à un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé correspond un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  inférieur à 1 et surtout plus faible (0,14) que dans nos échantillons (0,44). La série de Wedepohl semble en effet plus détritique (6,90 %  $\text{SiO}_2$  contre 3,50 %). A propos du rapport sodi-potassique, on pourrait s'étonner de voir qu'en définitive dans les échantillons étudiés ici et procédant en majorité d'une origine à dominante chimique,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  soit si faible : ceci est dû au fait qu'en pratique, les teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  sont toujours très basses et surtout qu'elles varient peu.  $\text{K}_2\text{O}$  est l'élément fluctuant, caractéristique des apports détritiques et responsable des variations du rapport. La preuve réside dans la différence pratiquement nulle entre les concentrations en  $\text{Na}_2\text{O}$  de nos échantillons et celles de sédiments étudiés par Wedepohl, manifestement plus détritiques (teneurs moyennes respectives en  $\text{Na}_2\text{O}$  : 0,07 et 0,08 ; en  $\text{K}_2\text{O}$  : 0,16 et 0,57). A l'appui de cet argument, on constatera (volume II tableau VII) que parmi les éléments les moins dispersés, on retrouve  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le faciès récifal, coquillier, sapropélifère, à Foraminifères benthoniques et planctoniques, ainsi que dans la compilation générale.  $\text{K}_2\text{O}$ , par contre, n'apparaît nulle part comme tel et présente partout des fluctuations de teneurs par trop importantes. Ainsi, alors que le sodium <sup>ne</sup> varie pas et reste faible,  $\text{K}_2\text{O}$ , inférieur à  $\text{Na}_2\text{O}$  dans les sédiments d'origine chimique ou biochimique, peut atteindre des valeurs nettement plus importantes dès que la phase détritique augmente : de ce fait, dans le calcul de la moyenne générale, on note un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1$ .

Enfin, on remarque encore l'excellent accord qui existe entre le rapport  $\text{FeO}/\text{MnO}$  de l'ensemble de nos échantillons et de la compilation de Vinogradov et al. qui, respectivement, ont pour valeurs 9 et 9,7. Strakhov (1957) citant Katchenkov signale également dans les roches carbonatées permienes du bassin de la Volga (Kourgourien) un rapport  $\text{Fe}/\text{Mn} = 9$ .

Quant aux éléments traces, on trouvera dans le tableau 77, ainsi que dans le second volume (tableau V), une comparaison avec des teneurs moyennes publiées par différents auteurs. On peut ainsi constater que le strontium des échantillons étudiés dans cet ouvrage est légèrement inférieur à ce que l'on rencontre dans la plupart des publications qui signalent généralement un peu plus de 400 p.p.m., tandis que présentement, compte tenu de l'écart relatif, on ne

peut espérer qu'une concentration moyenne maximum de 365 p.p.m.. Néanmoins, le rapport moyen Sr/100 Ca (0,42) est conforme aux observations de Kulp et al. (1952) qui, bien que trouvant une valeur moyenne supérieure (0,71), constatent que sur tous les calcaires analysés, la plus grande fréquence du rapport Sr/1000 Ca se situe entre 0,2 et 0,4. Les autres éléments étudiés sont situés dans les intervalles de concentrations signalés par les différents auteurs. En particulier, les quantités de bore et d'étain sont bien en accord avec celles de Graf (1960) ; on peut également assimiler aux mesures de Rankama et al. (1950) les teneurs en plomb et tout particulièrement en gallium (respectivement 3,7 et 3,8 p.p.m.). Enfin, V et Ni s'accordent exactement aux résultats de Katchenkov (1967), tandis que Cu confirme ceux de Runnels et Schleicher (1956).

Compte tenu du sens opposé des variations de teneurs imputables à l'écart relatif moyen, les rapports Pb/Sn et Ni/Cu sont strictement supérieurs à 1. A titre de comparaison, Cu/Ni (0,80) se situe parfaitement dans l'intervalle de fluctuation de ce rapport proposé par Katchenkov (1967).

Ga/Pb et Cu/Pb sont de l'ordre de 1 ; ces rapports, on le verra ultérieurement, sont inférieurs ou supérieurs à l'unité selon les faciès. Enfin, étant donné l'importance géochimique de la corrélation du bore et du potassium, on signalera que le rapport  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$  est de 8.

#### REMARQUE :

On peut se demander dans quelle mesure le nombre des échantillons représentatifs de chacun des faciès intervient dans la moyenne générale et si le fait qu'il existe plus de prélèvements récifaux que lacustres n'entraîne pas d'importantes distorsions sur les concentrations. A titre purement indicatif, un calcul pondéré a été effectué (tableau 77) en reprenant les teneurs moyennes des éléments ou oxydes étudiés dans chaque faciès et en supposant pour chacun d'entre eux un même nombre d'échantillons.

Ces calculs faits, on s'aperçoit que les résultats concernant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CO}_2$ , Pb, Sn, Ga et Cu ne sont en rien altérés. Quant à CaO, on passe respectivement de 51,29 % à 50,12 % soit une différence de 2 %.

L'écart commence à se creuser pour MgO, Sr,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On passe ainsi respectivement de 0,54 % à 0,47 %, de 338 à 386 p.p.m., de 3,50 % à 3,05 % et de 1,13 % à 1,03 %, soit des différences de 13 à 9 % qui ne sont d'ailleurs pas excessives et ne changent pratiquement pas les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,96 à 3,10) et Sr/1000 Ca (0,42 à 0,49).

En définitive le processus n'a finalement une forte importance que sur FeO,  $\text{K}_2\text{O}$  et B. Mais la différence de 33 % pour FeO ne dépasse pas 19 % pour

les deux autres corps et en particulier n'a aucune influence sur le rapport  $10^3 \text{ B/K}_2\text{O}$  qui reste égal à 8. Seul  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$  s'accroît de 0,43 à 0,53, mais reste largement inférieur à l'unité, comme dans la compilation finale.

En fait et en toute rigueur, il faudrait pouvoir évaluer l'importance relative des différents faciès dans la région géochimique considérée et effectuer à ce niveau une pondération, qui seule pourrait avoir une certaine utilité.

#### D. LES CORRELATIONS DANS LES SEDIMENTS CALCAIRES.

##### I. LES CORRELATIONS TOTALES.

Les corrélations apparemment significatives sont fort nombreuses, surtout en ce qui concerne les éléments "majeurs-mineurs", ainsi que Sr et B parmi les traces.

On remarquera la faiblesse en valeur absolue de nombreux coefficients. Considérant le nombre suffisamment important d'échantillons, l'âge des sédiments a été introduit dans l'ensemble des valeurs à étudier.

##### 1) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 78)

Comme on a pu le constater en étudiant antérieurement les sédiments crétacés du Nord de la France (41 - 42 - 43), lorsque l'on passe des faciès détritiques aux faciès biochimiques, tous les éléments accompagnent pratiquement  $\text{SiO}_2$  dans sa régression. De ce fait, on observe un antagonisme intense ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ) qui induit l'ensemble de toutes les relations.

$\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  ne présentent que des antagonismes avec les autres éléments qui sont tous apparemment liés entre eux. Ce comportement général n'a donc rien de véritablement géochimique. Il est dû simplement au remplacement de n'importe quel corps par du carbonate de calcium, au fur et à mesure que diminue l'influence terrigène.

45 % des liaisons sont rendues plus apparentes par l'utilisation des corrélations logarithmiques ou semi-logarithmiques, sauf en ce qui concerne les relations avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Parmi toutes les corrélations entre les éléments antagonistes de  $\text{CaO}$ , on notera que la plus intense est celle du couple ( $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ).

##### 2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 79)

Cette fois, les liaisons logarithmiques dominent nettement l'ensemble des corrélations, améliorant 72 % des relations a priori significatives.

TABLEAU 78

Corrélations totales "majeurs-mineurs" dans les sédiments calcaires.

	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	: 0,61°	: 0,44°	: 0,35*	: -0,96	: 0,17°	: 0,44	: 0,80*	: 0,50*	: 0,22°	: 0,24	: 0,31	: - 0,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,50	: 0,48	: -0,70	: 0,18	: 0,47	: 0,74	: 0,57	: 0,26	: 0,25	: 0,25	: - 0,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	: 0,54	: -0,59a	: 0,18	: 0,19*	: 0,66	: 0,32	: 0,37	: 0,47	: 0,36	: - 0,63 a
FeO	:	:	:	: -0,38a	: 0,21°	:	: 0,41	: 0,31	: 0,31	: 0,26	:	: - 0,42a
CaO	:	:	:	:	: -0,23	: -0,44	: -0,77*	: -0,51	: -0,19	: -0,33*	: -0,35°	: 0,95*
MgO	:	:	:	:	:	:	: 0,22a	: 0,27a	: 0,29°	: 0,51°	:	: - 0,12
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	: 0,47	: 0,31	: 0,17°	: 0,12°	: 0,13*	: - 0,35
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	: 0,51°	: 0,25°	: 0,47	: 0,33	: - 0,47a
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,50*	: 0,34*	: 0,20*	: - 0,51
MnO	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,49*	: 0,15°	: - 0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,24	: - 0,36*
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: - 0,37
CO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* Corrélations "Log-Log".

Corrélations "Semi-Log", a : affecter du logarithme les oxydes de la ligne supérieure.

° : affecter du logarithme les oxydes de la colonne de gauche.

Les éléments traces se scindent en trois groupes :

- B et Sr, dont les distributions sont induites apparemment par les variations de la silice et des majeurs qui s'y rattachent ( $K_2O-Al_2O_3$  etc...), participent complètement à la covariance des "majeurs-mineurs". Leur distribution est à tendance normale, le nombre des liaisons dans lesquelles on rencontre le logarithme de leurs teneurs étant inférieur aux autres. Leur appartenance à la même catégorie d'éléments est corroborée par leur interdépendance.

- V, Cu et Ni, antagonistes de  $SiO_2$ , ont une distribution étroitement liée à celle de  $CaCO_3$  (la forme, le sens et l'intensité des liaisons correspondantes étant identiques pour  $CaO$  et  $CO_2$ ). Ces éléments ne participent que partiellement à la covariance générale et leur distribution étant à tendance lognormale, ils sont certainement répartis pour une bonne part en dehors du réseau des silicates. D'ailleurs, à l'exception de la relation (Ga-V), toutes les liaisons de la trilogie (V-Cu-Ni) sont logarithmiques. Positivement liés entre eux, ces éléments sont antagonistes du couple (B-Sr) par l'intermédiaire de Ni.

- Pb, Sn et Ga forment un groupe d'éléments à comportements disparates. Ils semblent apparemment indépendants des majeurs-mineurs, n'étant positivement rattachés ni aux variations de la silice, ni à celles de la chaux. Tout au plus, Ga présente-t-il un antagonisme faible avec  $SiO_2$  (-0,12), vraisemblablement induit par son interdépendance avec le groupement (V-Cu-Ni). Sa distribution est à tendance normale. Le plomb, pratiquement indépendant des majeurs-mineurs (seules deux faibles corrélations le relient à  $Na_2O$  et  $MnO$ ), s'associe également à la trilogie du nickel. Sa distribution est lognormale : toutes ses corrélations, sans exception, n'ont une signification suffisante qu'avec le caractère logarithmique.

Enfin, l'étain, à distribution lognormale, est relié aux majeurs-mineurs par ses propriétés diadochiques communes avec  $FeO$ . Il ne dépend des traces que par de très faibles corrélations.

On signalera que, malgré l'hétérogénéité des échantillons juxtaposés dans cette compilation, la dépendance (B- $K_2O$ ) reste très forte (0,80). C'est en fait la relation la plus intense qui existe entre les "majeurs-mineurs" et les traces.

Les liaisons observées entre la teneur des différents échantillons et l'âge des sédiments ne sont guère intenses et à ce stade il est prématuré de se prononcer sur la réalité de ces relations. Toutefois, elles ne semblent pas imputables à l'interdépendance des majeurs, en ce sens que l'antagonisme de  $SiO_2$  avec l'âge ne s'étend pas à tous les éléments liés à la silice.

TABLEAU 79

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans les roches sédimentaires carbonatées;

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr	Age
SiO <sub>2</sub>	0,75*			-0,12*	-0,24*	-0,20*	-0,38*	0,25°	-0,17*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68			0,14	-0,13		-0,21*	0,27	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66						-0,13*	0,18	0,13
FeO	0,36		0,4*					0,18*	0,36*
CaO	-0,77°				0,13a	0,15a	0,25a	-0,19	0,13*
MgO	0,20		0,14°		-0,14°	0,17a	-0,19°	0,35°	0,34
Na <sub>2</sub> O	0,41	0,16*	-0,12*	0,12			-0,20a	0,38	-0,24*
K <sub>2</sub> O	0,80			0,25	-0,24*		-0,34*	0,24	
TiO <sub>2</sub>	0,51a		0,15*		-0,23°	-0,16*	-0,32*	0,21*	0,21*
MnO	0,27	0,17*					-0,13*	0,35°	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,53							0,31*	-0,19
H <sub>2</sub> O	0,41							0,19	-0,26*
CO <sub>2</sub>	-0,77°				0,14a	0,17a	0,29a	-0,26	0,16a
=====									
B				0,20			-0,18*	0,28°	
Pb			0,15*	0,32°	0,22°	0,17*	0,23*		
Sn					0,51		-0,15*		0,25*
Ga						0,36*	0,50*	0,19*	
V						0,38*	0,57a		-0,31°
Cu							0,49*		
Ni								-0,20	-0,16a
Sr									-0,26

\*, a, °, conventions habituelles (cf. tableau 78).

## II. LES CORRÉLATIONS PARTIELLES

### 1) Corrélations partielles à trois variables (tableau 80)

Presque toutes les corrélations totales auxquelles participe SiO<sub>2</sub> sont négatives. Ainsi, la plupart des relations de la silice sont-elles infirmées et ne subsistent en définitive que la dépendance vis à vis de Na<sub>2</sub>O et l'antagonisme avec CaCO<sub>3</sub>.

Le même phénomène se produit avec MgO qui ne confirme que ses relations avec CaCO<sub>3</sub> et MnO (très faiblement).

TABLEAU 80

Corrélations partielles à trois variables entre les éléments  
"majeurs-mineurs" des roches sédimentaires calcaires

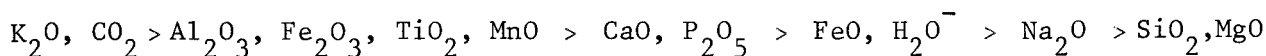
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	-0,31*	-0,41*	-0,12*	-0,93	-0,45*	0,28					-0,13*	-0,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,17	0,33	-0,61	-0,12*	0,48	0,60	0,48	0,21	0,17		-0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,42		-0,61*	0,13	0,54	0,26	0,33	0,41	0,22	-0,57
FeO					-0,26*		0,35	0,39	0,30	0,23		-0,22
CaO					-0,48		-0,41	-0,20		-0,17	-0,28	0,12
MgO									0,13			0,47
Na <sub>2</sub> O							0,50	0,33	0,15			0,14*
K <sub>2</sub> O								0,35	0,20	0,43	0,26	-0,29
TiO <sub>2</sub>									0,39		0,17	-0,12
MnO										0,33	0,13	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											0,21	-0,13
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>												-0,24
CO <sub>2</sub>												

\* infirme la corrélation totale correspondante



On perçoit nettement un groupement du fer et de l'aluminium induisant simultanément les dépendances avec  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$  et  $CO_2$ .

On ne constate aucune relation nouvelle et si l'on considère la fréquence d'activité des éléments en fonction de leurs corrélations confirmées, on peut écrire:



$Al_2O_3$  et  $K_2O$  classés dans les oxydes les plus actifs se séparent nettement de la silice. Il en est de même à un degré moindre de  $CaO$  et de  $CO_2$ ; en effet, les liaisons de la chaux avec le fer, le manganèse et surtout le sodium ne sont pas confirmées. Il est vrai que  $Na_2O$  présente une liaison partielle positive avec  $CO_2$  (on rappellera que le fait fut observé en particulier dans les calcaires lacustres).

## 2) Corrélations partielles proprement dites (tableau 81)

### a) Corrélations "majeurs-mineurs"

Il n'ya environ que 30% des corrélations totales significatives qui se trouvent confirmées par les corrélations partielles. En fait, la silice ne présente plus aucune relation à caractère positif et seul son antagonisme avec  $CaCO_3$  subsiste. Il en est exactement de même pour le manganèse; malgré cette similitude, la liaison ( $SiO_2 - MgO$ ) ne persiste pas.

Il n'apparaît aucune relation nouvelle par rapport aux corrélations totales.

### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 82)

De l'influence de l'antagonisme ( $SiO_2 - CaO$ ), ne subsiste que la dépendance du bore pour la silice et la relation négative du strontium avec  $CO_2$ . P, V, Cu et Ni perdent toute liaison avec les majeurs-mineurs. Ils ne présentent d'ailleurs aucune relation partielle significative avec ces éléments. Pourtant, quoique faibles, quelques dépendances nouvelles se font jour avec l'étain et le gallium.

Le plomb et l'étain perdent toute relation avec les autres traces, au sein desquelles persiste l'union de la trilogie (V - Cu - Ni).

## III. REMARQUE SUR LES LIAISONS OBSERVEES

Dans cette compilation des analyses chimiques de roches sédimentaires carbonatées, le point le plus important est, avant toute autre

TABLEAU 81

Corrélations partielles entre les éléments "majeurs-mineurs"  
des roches sédimentaires calcaires

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	-0,45	-0,38		-0,88 <sup>**</sup>	-0,66		-0,21				-0,14	-0,19 <sup>*</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,23	0,19 <sup>*</sup>	-0,40 <sup>*</sup>	-0,32	0,16 <sup>*</sup>	0,20	0,19 <sup>*</sup>				-0,14 <sup>*</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,30 <sup>*</sup>	-0,32 <sup>*</sup>	-0,20		0,25 <sup>*</sup>		0,19 <sup>*</sup>			-0,14 <sup>*</sup>
FeO								0,13 <sup>*</sup>				
CaO					-0,72 <sup>*</sup>		-0,23 <sup>*</sup>				-0,15 <sup>*</sup>	0,21 <sup>*</sup>
MgO											-0,14	
Na <sub>2</sub> O								0,16 <sup>*</sup>			-0,13	0,22
K <sub>2</sub> O								-0,12	-0,17	0,16 <sup>*</sup>		
TiO <sub>2</sub>									0,33 <sup>*</sup>	-0,15		
MnO										0,27 <sup>*</sup>		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												-0,13 <sup>*</sup>

\* Coefficients confirmant les corrélations totales correspondantes



chose, la faiblesse de la valeur absolue des coefficients de corrélations. Ainsi, malgré leur nombre, les corrélations observées dans ce chapitre n'ont pas un grand intérêt en elles-mêmes.

En effet, la relation  $\ln V - \ln Cu$  (0,38) présente, par exemple, une très forte "significativité" (99%) et se trouve confirmée par une corrélation partielle également très significative (99%). En réalité, le coefficient de corrélation totale nous apprend qu'environ 14%,  $(0,38)^2$ , de la distribution du cuivre est imputable au vanadium. Cette quantité négligeable ne peut être sérieusement considérée comme représentative de l'ensemble carbonaté. Elle indique tout au plus une tendance. Cependant, si l'on considère la même relation existant dans un faciès particulier (le faciès lacustre), près de 50% du cuivre se trouvent contrôlés par le vanadium.

Il est donc important de souligner que la plupart des corrélations observées ne sont pas significatives du milieu carbonaté en général, mais résultent du pourcentage d'influence que chacun des faciès peut avoir au sein de cette compilation.

Dès lors, il est tout à fait logique de considérer que toutes les associations de relations apparues au terme de l'étude de chacun des faciès sont des propriétés intrinsèques de ces faciès et que chacun d'eux doit donc se caractériser géochimiquement par une série de dépendances, qui se recouperont peut-être, mais dont les associations resteront particulières.

Il n'est donc pas inutile d'insister sur les différentes liaisons qui, malgré leur faible intensité, sont confirmées dans l'ensemble des sédiments calcaires; en définitive, elles ont pratiquement été toutes observées et décrites dans les chapitres précédents, au cours de l'étude de chaque faciès.

On remarque néanmoins qu'un petit nombre de relations conserve une intensité non négligeable et parfois même, importante. On peut ainsi caractériser l'ensemble des carbonates étudiés corrélativement par:

- a) l'antagonisme des phases carbonatées et silicatées qui se manifeste par des relations fortes mais négatives entre  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$  et  $CaO$  ou  $CO_2$ ;
- b) les dépendances étroites ( $Al_2O_3 - K_2O$ ) et ( $Al_2O_3 - TiO_2$ ) pour les "majeurs-mineurs" et ( $K_2O - B$ ), ( $SiO_2 - B$ ) et ( $Cu - Ni$ ) pour les "majeurs-mineurs-traces".

De plus, on relève une douzaine de liaisons qui ont toutes été observées en corrélation totale et qui ne se trouvent confirmées par les corrélations partielles qu'à l'intérieur de la présente compilation. Bien souvent, il ne s'agit d'ailleurs que de tendances, ce sont:

	Rt	:	Rp	:	CRp		Rt	:	Rp	:	CRp		
$Al_2O_3 - B$	=	0,68	:	0,17	:	99%	$Na_2O-TiO_2$	=	0,31	:	0,16	:	99%
$Fe_2O_3 - K_2O$	=	0,66	:	0,25	:	99%	$Na_2O - Sr$	=	0,38	:	0,24	:	99%
$FeO - TiO_2$	=	0,41	:	0,13	:	95%	$TiO_2 - B$	=	0,48	:	0,14	:	98%
$CaO - H_2O$	=	-0,35	:	-0,15	:	99%	$MnO - Sr$	=	0,28	:	0,13	:	95%
$MgO - Sn$	=	0,14	:	0,15	:	99%	$P_2O_5 - B$	=	0,53	:	0,26	:	99%
$MgO - Sr$	=	0,35	:	0,19	:	99%	$Ni - Sr$	=	-0,20	:	-0,21	:	99%

Il est certain que l'on ne peut rechercher sérieusement la cause géochimique des corrélations ( $MgO - Sn$ ), ( $MnO - Sr$ ) ou ( $Ni - Sr$ ) dont la valeur absolue du coefficient de corrélation reste  $< 0,20$ . De toute évidence, ces relations sont imputables aux interdépendances entre les majeurs. Il suffit de considérer le cas de la dernière liaison et de rappeler qu'en corrélations totales, la distribution de Sr est induite par  $SiO_2$ , alors que celle du nickel suit les variations de CaO. De même:

- la faible liaison ( $Sr - MgO$ ) provient de l'opposition commune des deux membres de ce couple vis à vis de CaO;
- la phase argileuse des roches carbonatées est par ailleurs largement responsable des relations où participent  $Al_2O_3$ , B,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$  et  $TiO_2$ ;
- l'opposition ( $CaO - H_2O$ ) se déduit logiquement de l'antagonisme naturel des précipitats et oxydats.

Remarque: Malgré l'utilisation des corrélations multiples, jointes aux corrélations totales et partielles, l'étude des variations de la teneur en éléments en fonction de l'âge est assez décevante. Il existe néanmoins un certain nombre de relations apparentes, mais les coefficients qui les affectent sont tous de faible intensité.

Ainsi, on signalera l'augmentation des teneurs en magnésium depuis le Tertiaire vers les sédiments paléozoïques, ce qui vérifie la relation bien connue de Chilingar (1956), liant l'âge géologique aux variations du rapport Ca/Mg.

Comme on pouvait le prévoir, les teneurs en strontium varient en sens inverse de l'âge, décroissant sensiblement du Tertiaire vers le Paléozoïque. Ceci rejoint l'hypothèse d'une relation linéaire approchée entre l'échelle des temps géologiques et la décroissance du rapport Ca/Sr (K.H.Wolf et al., 1967).

Indépendamment des relations de l'âge avec le magnésium et le strontium, on peut encore signaler les tendances:

TABLEAU 82

Corrélations partielles "majeurs-mineurs-traces" dans les roches sédimentaires calcaires

	: B	: Sn	: Ga	: V	: Cu	: Ni	: Sr	: Age	:
SiO <sub>2</sub>	: 0,24*	: 0,14	:	:	:	:	:	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,17*	:	:	:	:	:	:	: 0,13	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,21*	:	:	:	:	:	:	: -0,16*	:
FeO	: -0,21	: 0,20*	:	:	:	:	:	: 0,20*	:
CaO	: 0,15	: 0,19	:	:	:	:	: 0,15	: 0,13*	:
MgO	:	: 0,15*	:	:	:	:	: 0,19*	: 0,34	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	: 0,24*	:	:
K <sub>2</sub> O	: 0,41*	: 0,13	: 0,18*	:	:	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	: 0,14*	:
MnO	: 0,14*	:	:	:	:	:	: 0,13*	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,26*	: -0,14	:	:	:	:	:	: -0,13*	:
H <sub>2</sub> O	: 0,15*	:	:	:	:	:	:	: -0,12*	:
CO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	: -0,31*	:	:
=====									
B	:	:	:	:	:	: 0,14	:	: 0,20	:
GA	:	:	:	: 0,40*	:	: 0,22*	:	: 0,15	:
V	:	:	:	:	: 0,12*	: 0,30*	:	: -0,30*	:
Cu	:	:	:	:	:	:	: -0,21*	: 0,13	:
Ni	:	:	:	:	:	:	:	: -0,14*	:
Sr	:	:	:	:	:	:	:	: -0,30*	:

\* Coefficients confirmant les corrélations totales correspondantes

Négatives

Age - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 " - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 " - H<sub>2</sub>O  
 " - V  
 " - Ni

Positives

Age - FeO  
 " - CaO  
 " - TiO<sub>2</sub>  
 " - CO<sub>2</sub>

Les liaisons du fer, relevées ci-dessus, impliquent qu'il faut s'attendre à observer d'autant moins de fer oxydé que le sédiment est plus ancien et inversement d'autant plus de fer réduit. Au cours du temps, au sein des sédiments carbonatés, le fer n'aurait donc pas tendance à s'oxyder, mais

plutôt à se réduire. On rappellera à ce propos que Ronov et al., (1959) avaient observé une décroissance de FeO depuis la base du Cambrien jusqu'au Trias inférieur, puis du Jurassique supérieur au Paléocène, en étudiant les sédiments carbonatés de la plateforme russe.

L'opposition (Age-H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) est plus évidente, en ce sens que plus le sédiment est ancien, plus il perd de son eau "liée" par suite des efforts divers auxquels il est soumis. De même, la relation que semble présenter CaCO<sub>3</sub> avec l'accroissement de l'âge peut s'expliquer facilement en invoquant les recristallisations fréquentes des sédiments paléozoïques, ainsi que le colmatage d'une partie des vides de la roche par l'intermédiaire de calcite secondaire.

Quant au comportement des autres éléments covariants, soit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V et Ni, on se contentera de signaler la tendance qu'ils ont de décroître en fonction de l'âge, tandis que le titane semble plus courant dans les sédiments paléozoïques.

#### E. CONCLUSIONS, COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIFFERENTS

##### =====

##### FACIES ETUDIES

##### =====

#### I. COMPOSITIONS CHIMIQUES

Il n'est pas utile de reprendre longuement les propriétés chimiques de chaque faciès, mais il peut être intéressant de souligner, à présent, quelles sont les caractéristiques ou les faits discrets qui appartiennent aux différents types de calcaires et qui éventuellement permettraient de les pressentir à partir des seules données chimiques. Bien évidemment, en aucun cas, on ne considérera un échantillon isolé, mais uniquement le résultat moyen de calculs statistiques portant sur un nombre de prélèvements convenables et auquel est imputable une crédibilité suffisante.

##### 1) Les teneurs globales

Il s'agit, dans ce cas, de comparer uniquement des concentrations moyennes. Bien que ce procédé soit assez aléatoire, surtout avec les traces, il peut néanmoins faire naître de sérieuses présomptions. Ainsi, comme en témoignent les faciès oolitiques, récifaux et à Foraminifères planctoniques (craie) pour une teneur en CaO supérieure à 52,5 % et des concentrations en CO<sub>2</sub> correspondantes (41 %), l'origine chimique ou biochimique de la roche est pratiquement certaine, alors qu'au dessous de 49 % de CaO, (38 % CO<sub>2</sub>), l'influence détritique devient importante.

- Une teneur en  $Al_2O_3$  inférieure à 1 % ne pourra être l'indice d'apport détritique que si elle s'accompagne de concentrations en potassium supérieures à 0,15 %. A ce propos, moins de 1,1 % de  $K_2O$  ne peut correspondre qu'à un sédiment carbonaté de précipitation chimique ou biochimique (oolitique-récifal-calcaire à Foraminifères planctoniques).

- L'absence de titane n'est pas une preuve de non intervention de la lignée détritique dans la sédimentation, les calcaires à Foraminifères benthoniques en sont un exemple flagrant. Cependant, une concentration en  $TiO_2$  supérieure à 0,03 % est un indice sûr d'apport terrigène.

- L'absence de manganèse peut être le symptôme de dépôts situés à moyenne distance. Sa présence au contraire est de signification ambiguë. Elle peut laisser supposer soit une proximité immédiate du rivage, surtout si les teneurs sont importantes (calcaire oolitique, coquillier), ou à l'opposé, un sédiment bathyal (teneur moyenne), du fait de sa concentration par les Foraminifères planctoniques (K. Rankama et al., 1950).

- Le magnésium est plus difficile à utiliser, et il faut en rejeter l'importance si le sédiment a subi une dolomitisation secondaire que l'on décèle en général par la diminution des teneurs en strontium, expulsé des carbonates aragonitiques lors de la dolomitisation et qui présente des concentrations incohérentes variant grossièrement en sens inverse de  $MgO$ .

Cependant, chaque environnement géochimique ou biochimique concentre plus ou moins  $Mg$  à partir de l'eau de mer et l'on constatera (Volume II, tableau VI) que chaque faciès est défini par une teneur moyenne en  $MgO$  qui lui est propre.

- Le fer est d'une utilisation également hasardeuse. On a précédemment mis en évidence qu'il pouvait être réduit en fonction de l'âge du sédiment et par suite, les teneurs initiales peuvent être totalement changées. Il est donc difficile de s'adresser, soit au fer ferrique, soit au fer ferreux.

Il est plus raisonnable de considérer la totalité du fer existant, (en effectuant la reconversion de  $Fe_2O_3$  ou  $FeO$  en  $Fe$ ). On s'aperçoit alors que si les calcaires crinoïdiques ou à Foraminifères benthoniques ont des teneurs sensiblement identiques à la moyenne générale (0,55 %), les faciès récifaux et à Foraminifères planctoniques en possèdent moins, tandis que dans les faciès oolitiques, coquilliers et sapropélifères, les teneurs sont nettement plus importantes.

- Le phosphore est surtout concentré par les êtres vivants, donc dans les faciès coquilliers et à Foraminifères planctoniques.

Si l'on considère à présent le rôle quantitatif des traces, on ne peut en définitive en retenir que trois : le bore, le strontium et le baryum. Tous les autres éléments étudiés dans cet ouvrage se présentent avec des concentrations beaucoup trop faibles pour que leurs variations puissent être interprétées en fonction des différents faciès. On signalera néanmoins le nickel dont la teneur est nettement supérieure à la concentration générale dans les calcaires crinoïdiques et dans tous les carbonates glauconieux.

- Le bore est particulièrement intéressant en ce sens qu'étant lié aux minéraux argileux, ses teneurs sont inférieures à 10 p.p.m. dans les sédiments biochimiques ou chimiques (faciès oolitiques, récifal, crinoïdique, craie) et supérieures à 10 p.p.m. dans les sédiments influencés par la lignée détritique (spropélifère, lacustre, à Foraminifères benthoniques). En ce cas, il dépend toujours des variations du potassium, de l'aluminium ou de la silice. Un accroissement du bore, en dehors de la phase détritique, est dû à l'augmentation de la salinité du dépôt et ce fait se décèle dans des accroissements simultanés, intenses pour le strontium, légers pour  $\text{Na}_2\text{O}$  (qui, en règle générale, reste stable à travers tous les carbonates, sauf dans le cas d'une calcarénite feldspathique).

- Les teneurs en strontium, de par leurs variations assez larges d'un faciès à l'autre, peuvent apporter des renseignements précieux. Kulp et al., (1952) soulignent la constance de la teneur en strontium dans des environnements marins identiques. Dans la région géochimique constituant le domaine échantillonné, on pourra admettre les concentrations suivantes :

faciès récifaux et crinoïdiques	< 250 p.p.m.
faciès oolitiques de l'ordre de	300 p.p.m.
faciès coquillier " " "	350 p.p.m.
faciès craie " " "	400 p.p.m.
faciès spropélifère à Foraminifères benthoniques et lacustres détritiques	> 400 p.p.m.

- Enfin, quoique peu souvent rencontré en teneur suffisante, le baryum est un élément déterminant lorsque ses concentrations sont supérieures à 200 p.p.m. En effet, il n'a été observé dans de telles proportions que dans des calcarénites feldspathiques. Par suite de son insolubilité qui le fait précipiter à l'état de sulfate dès qu'il se libère de son porteur détritique, le baryum est un excellent indicateur de la proximité immédiate du rivage et surtout de la zone d'alimentation en matériel détritique.

Remarque : Bloqué par les minéraux argileux (K. Rankama et al., 1950), transport-



té principalement par les feldspaths détritiques (P. Lapadu-Hargues, 1968) lorsque le baryum titre de très fortes concentrations, le sodium et le potassium s'accroissent simultanément.

## 2) La dispersion des concentrations

Les teneurs moyennes déterminées à partir d'une quantité donnée d'échantillons sont entachées d'une certaine dispersion, par suite des erreurs analytiques mais surtout des fluctuations dans la distribution des éléments à l'intérieur des sédiments. Elles varient donc dans un intervalle dont les limites peuvent être calculées et fixées en fonction de la confiance que l'on désire pouvoir leur attribuer. Ce sont ces intervalles que l'on met en évidence, en plus ou en moins, lorsque l'on calcule  $\sigma_m$  à partir des écarts types. Bien entendu, on a intérêt à réduire, au maximum des possibilités, la largeur de ces intervalles, de façon à pouvoir effectuer des comparaisons plus nettes en évitant au mieux les recouvrements d'un faciès à l'autre. Néanmoins, dans cette opération, on est limité par la confiance à accorder à l'intervalle qui doit présenter un minimum de 95 % de probabilité (Y. Lacroix, 1962).

Pour définir un environnement géochimique, l'utilisation de la dispersion des concentrations moyennes ainsi calculées est plus sûre que la comparaison brutale des teneurs proprement dites, puisque l'on peut lui attribuer une probabilité certaine. Le tableau VI (volume II) précise pour les différents faciès les limites dans lesquelles les teneurs moyennes, calculées pour chaque élément, se situent avec une probabilité supérieure ou égale à 95 %.

Pour que la détermination d'un environnement géochimique soit aisée, il est préférable de s'adresser, dans la mesure du possible, à des éléments dont la dispersion à l'intérieur d'un même faciès est faible mais dont les concentrations moyennes présentent de nettes différences d'un faciès à l'autre.

L'étude de la dispersion par faciès a été faite d'une façon continue dans chacun des précédents chapitres et s'appuie sur l'écart relatif (en %) sur la valeur moyenne. On trouvera, volume II, la récapitulation schématique de ces calculs et l'ordre de dispersion des éléments majeurs et mineurs (tableau VII) ou des éléments traces (tableau VIII).

On aurait pu s'attendre à ce que dans chaque environnement étudié, le hasard fasse que les éléments les moins dispersés soient différents. Or il n'en est rien. Si l'on considère les éléments "majeurs-mineurs" dont la dispersion est la plus faible, on voit se détacher très nettement du reste des éléments analysés :

CaO et CO<sub>2</sub> que l'on retrouve dans tous les environnements

$H_2O^-$ et $CO_2$	que l'on retrouve dans	89 %	des environnements
$Fe_2O_3$	" " " "	78 %	" "
$Na_2O$	" " " "	67 %	" "
$Al_2O_3$	" " " "	56 %	" "

De même, parmi les traces, on peut citer venant largement en avant, quant à la stabilité de leurs titres :

Ga	dans 89 %	des environnements
Cu	" 78 %	" "

En fait, si l'on excepte Cu et  $H_2O^-$ , il s'agit des oxydes ou éléments dont les concentrations sont les plus proches de leur "clarke" dans les roches carbonatées sédimentaires. Et l'on peut considérer que quel que soit le faciès, ce sont les mêmes éléments qui, dans les calcaires, présentent les distributions les plus stables.

Dès lors, si l'on désire reconnaître un environnement géochimique à travers la teneur moyenne des éléments analysés et la dispersion de ces quantités, on considèrera d'abord les possibilités offertes par ceux précédemment cités.

Cependant, on ne peut les retenir tous, car malgré leurs faibles dispersions par faciès, certains ne remplissent pas la seconde condition : présenter des concentrations nettement différentes d'un faciès à l'autre. On rejettera ainsi  $H_2O^-$ , Ga et Cu.  $Na_2O$  n'est pas non plus d'une très grande utilité en cette matière, mais on le conservera, car il peut éventuellement apporter un argument supplémentaire pour distinguer deux faciès à influence détritique et surtout pour définir l'environnement lacustre.

On ajoutera qu'il est nécessaire d'utiliser simultanément les teneurs de plusieurs éléments. En effet, deux faciès peuvent très bien ne pas se trouver séparés par les intervalles de variation d'un seul élément, alors que plusieurs autres le seraient.

Afin de concrétiser les quelques idées précisées ci-dessus, les intervalles de dispersion de  $CaO$ ,  $CO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ , dans les différents faciès ont été schématisés (fig. 16),  $H_2O^-$  (fig. 17) : on peut ainsi visualiser la faiblesse de son "pouvoir séparateur", malgré l'acuité de la plupart des intervalles correspondants.

A titre d'application pratique d'un tel diagramme, on considèrera deux séries d'échantillons distinctes, ayant subi un métamorphisme suffisant pour faire disparaître tout signe macro-ou microscopique de faciès, sans que la composition chimique initiale en ait été sensiblement changée. L'une de ces séries

présente pour l'intervalle de variation de CaO, une limite inférieure de 53 % et l'autre une limite supérieure de 52 %. Une première sélection s'effectue, (fig. 16a), le faciès à Foraminifères benthoniques étant éliminé avec 95 % de chance en ce qui concerne la première série, le faciès à Foraminifères planctoniques étant éliminé en ce qui concerne la seconde.

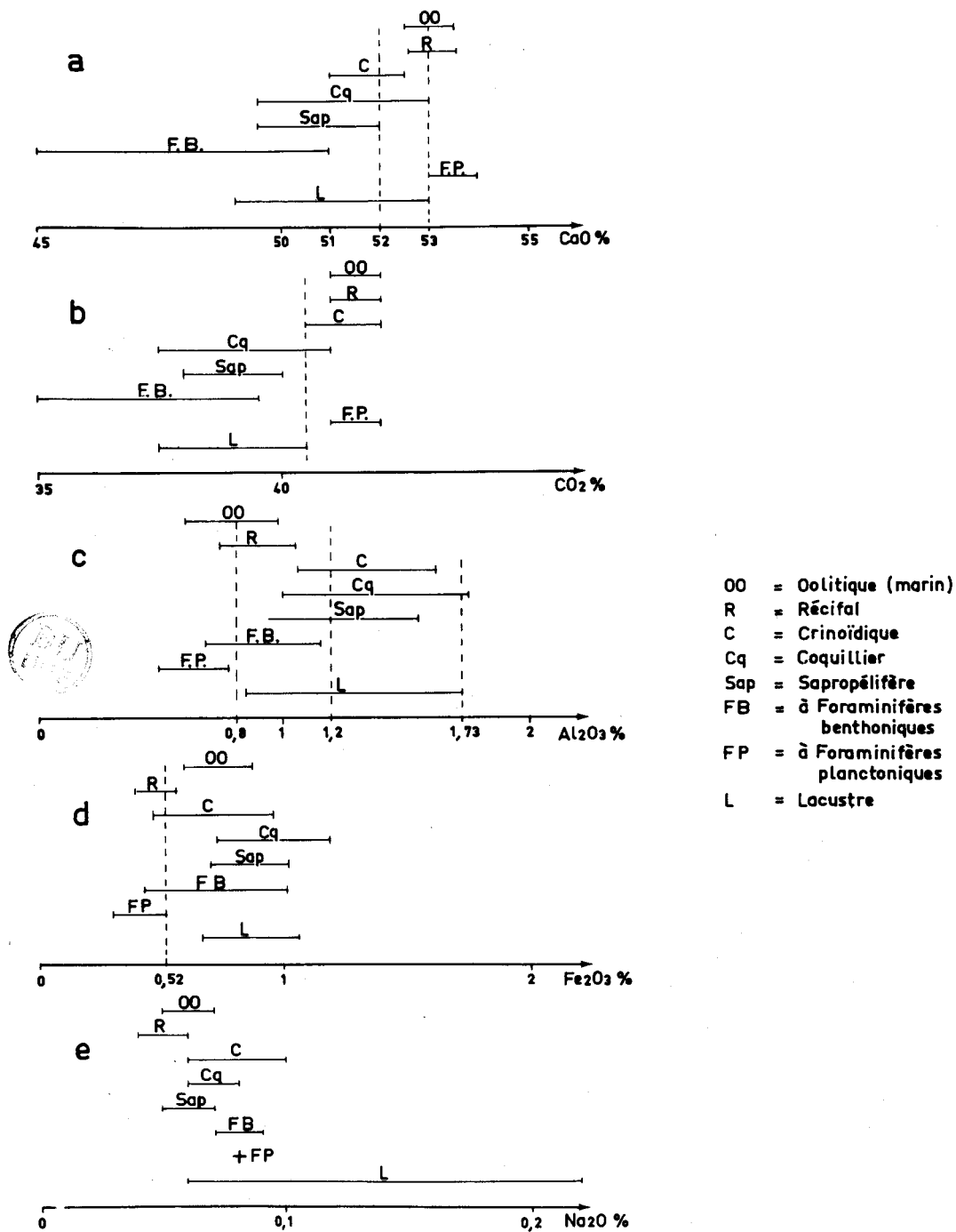


Fig. 16.- Dispersion des concentrations moyennes en CaO, CO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O dans les différents Faciès sédimentaires calcaires.

Considérons maintenant le premier échantillonnage seul. Il a les mêmes chances d'intéresser simultanément les faciès récifaux, oolitiques et à Foraminifères planctoniques. Ces trois faciès ne peuvent être distingués (fig. 16b) par les teneurs en  $\text{CO}_2$  (étroitement liées à celles de  $\text{CaO}$ ). Cependant, avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig. 16c), si la limite inférieure de l'intervalle correspondant est supérieure à 0,8 %, on ne peut qu'hésiter entre les calcaires oolitiques et récifaux. Dans ce cas, l'indétermination est levée par les intervalles  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (fig. 16d), totalement différents pour les faciès retenus.

Si l'on examine à présent la deuxième série d'échantillons, moins carbonatée, elle englobe les faciès plus détritiques, crinoïdiques, coquilliers, benthoniques et lacustres. Cependant un intervalle  $\text{CO}_2$  (fig. 16b) dont la limite supérieure est inférieure à 40,5 %, élimine le faciès crinoïdique. Si la limite inférieure de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieure à 1,2 %, le faciès benthonique ne fait plus partie des possibilités. On ne peut plus hésiter qu'entre les calcaires coquilliers, sapropélifères et lacustres, étroitement associés même en ce qui concerne la distribution de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Une teneur élevée en  $\text{Na}_2\text{O}$  (>0,1 %), ne peut s'observer que dans le faciès lacustre (fig. 16e), mais si la limite supérieure de  $\text{Na}_2\text{O}$  est <0,1 %, il est difficile de trancher. Il faut alors considérer la répartition d'autres éléments.

Les figures 17c et 17e permettent de constater que la décision peut être faite par  $\text{H}_2\text{O}^-$  s'il s'agit d'un calcaire lacustre présentant une limite inférieure >0,60 %, ou plus sûrement par le strontium : faciès lacustre pour une limite inférieure >540 p.p.m. et coquillier pour une limite supérieure <400 p.p.m. Entre deux, il sera certainement difficile de décider entre calcaires sapropélifères et coquilliers, d'autres paramètres seront alors nécessaires.

On peut essayer de concrétiser un tel développement, en utilisant quelques analyses n'ayant pas été incorporées aux ensembles à partir desquels ont été déterminées les principales propriétés exprimées graphiquement dans les figures 16 et 17. On va donc considérer deux prélèvements du Stampien supérieur de la Limagne recueillis dans les environs de Gannat (carrière du faubourg St-James, Allier).

Aux deux analyses correspondantes (76), on ajoutera celle publiée par Raynal (1953), à partir d'un échantillon du même étage, prélevé dans la carrière du Mt-Libre (même région). Les principaux constituants de ces analyses sont rassemblés ci-dessous, soit :

Oxydes en %	: 0176	: 0276	: Mt-Libre (P. Raynal)	:
CaO	: 50,72	: 51,56	: 50,45	:
CO <sub>2</sub>	: 41,10	: 41,60	: 40,20	:
SiO <sub>2</sub>	: 2,32	: 3,36	: 3,70	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,73	: 2,16	: 1,90	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,52	: 0,32	: 0,50	:

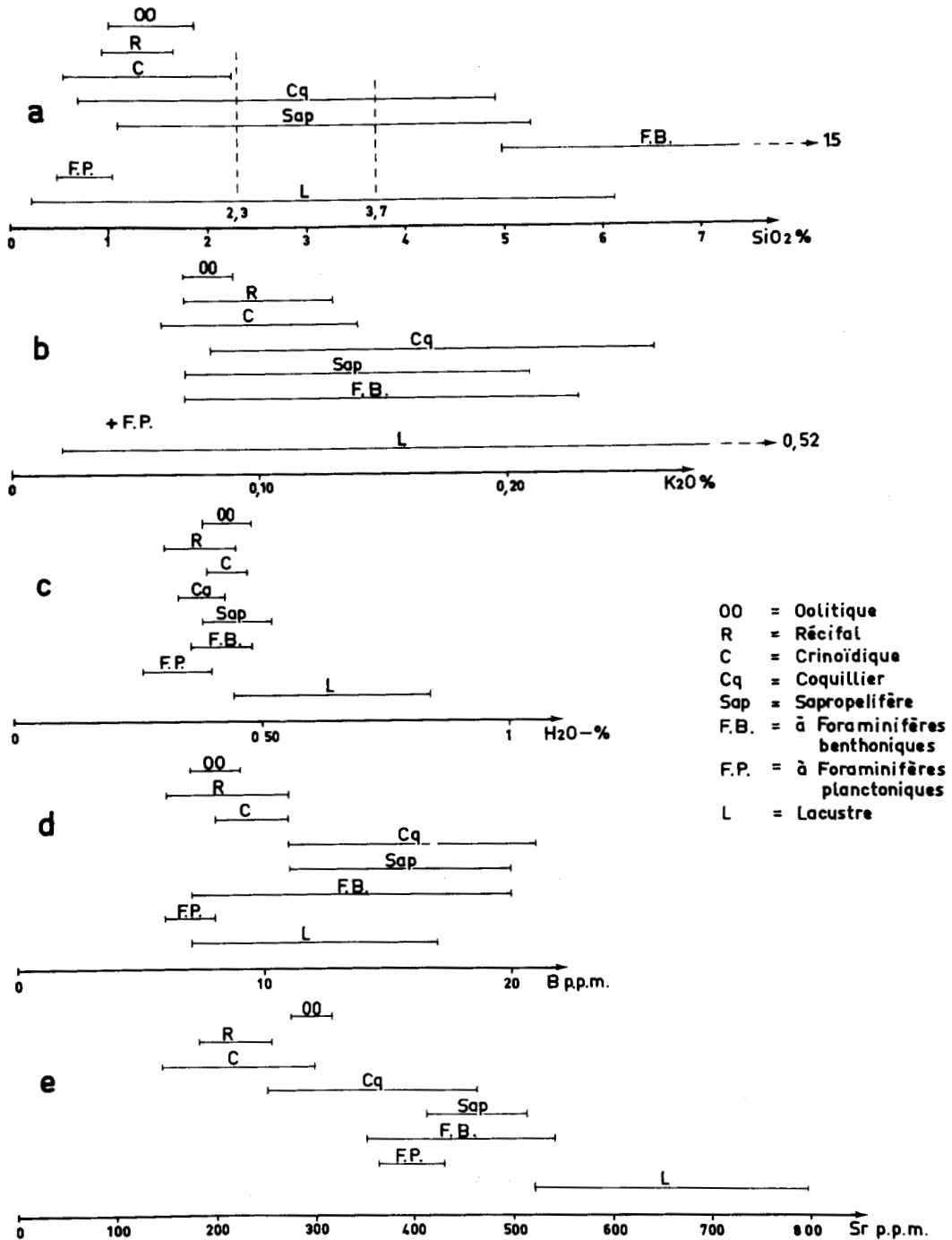


Fig. 17.- Dispersion des concentrations moyennes en SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, B et Sr dans les différents faciès sédimentaires calcaires.

Compte tenu du petit nombre d'analyses et pour simplifier le développement, on se contentera d'encadrer les principaux oxydes entre leurs valeurs extrêmes.

L'intervalle de variation de la chaux intéresse les faciès crinoïdiques, coquilliers, sapropélifères, benthoniques et lacustres. Celui de  $\text{CO}_2$  convient à tous les calcaires, sauf au faciès benthonique qui s'élimine des cinq précédents (fig. 16b), ainsi peut-être que le faciès sapropélifère (limite supérieure 40 %).  $\text{SiO}_2$  ne concerne plus que les calcaires coquilliers, sapropélifères et lacustres (fig. 17a). Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont fort élevées et seuls les faciès coquilliers et lacustres sont concernés (fig. 16c) par la limite inférieure (1,73 %). Enfin, l'intervalle de variation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , très bas, ne semble intéresser par défaut aucun des deux derniers types (fig. 16d). Cependant, la limite inférieure de l'intervalle lacustre est celle qui se rapproche le plus de la présente dispersion.

A ce stade, il est donc possible de considérer les échantillons étudiés comme faisant partie, soit du faciès coquillier, soit du faciès lacustre, avec de légères présomptions supplémentaires pour ce dernier, auquel d'ailleurs il appartient réellement. Il aurait donc été nécessaire de recourir à d'autres critères pour faire la décision.

On peut cependant remarquer que si l'utilisation de la dispersion des teneurs n'aboutit pas à elle seule à une définition rigoureuse d'un faciès déterminé, elle permet néanmoins une approche satisfaisante dans une région géochimique donnée.

Les quelques échantillons envisagés se sont révélés particulièrement favorables au précédent développement, car l'utilisation de l'intervalle de dispersion des teneurs est d'autant plus précis et ses indications d'autant plus probables que l'on s'adresse à un plus grand nombre d'échantillons. En toute rigueur il aurait fallu pouvoir disposer d'un nombre d'analyses (étrangères à celles utilisées dans les chapitres précédents) suffisant, au moins une dizaine, pour un même type de calcaire.

Sans calculer les dispersions probables concernant les éléments d'une série d'échantillons, on peut également essayer de comparer les teneurs moyennes aux intervalles fixés par la présente étude. Cependant les résultats sont beaucoup plus dispersés.

On considérera ainsi un calcaire représenté par une dizaine d'échantillons, soit par exemple le gisement 20, choisi parce qu'il est particulièrement didactique. Son étude comparative, effectuée en utilisant d'une part la seule moyenne des concentrations et d'autre part la dispersion de cette valeur moyenne,

est résumée dans le tableau (83).

TABLEAU 83

Eléments ou oxydes : en % ou p.p.m.	$\bar{m}$	:	Dispersion de $\bar{m}$	:
53 < CaO < 53,9	OO.R.FP.	:	OO.R.C.Cq.FP.L.	:
53,5		:		:
39,5 < CO <sub>2</sub> < 41,4	C.Cq.FB.L.	:	tous les faciès	:
40,5		:	→ OO.R.C.CqFP.L.	:
0,60 < SiO <sub>2</sub> < 1,70	OO.R.C.Cq.Sap. L.	:	tous les faciès sauf FB.	:
1,14		:	→ OO.R.C.Cq.FP.L.	:
0,46 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,82	OO.FP.	:	OO.R.FB.FP.	:
0,64		:	→ OO.R.FP.	:
0,28 < Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,46	FP.	:	R.C.FP.	:
0,36		:	→ R.FP.	:
0,03 < Na <sub>2</sub> O < 0,05	R.	:	OO.R.Sap.	:
0,04		:	→ R.	:
0,04 < K <sub>2</sub> O < 0,07	L.	:	OO.R.C.L.	:
0,05		:	→ R.	:
4 < B < 6		:	R.FB.	:
5		:	→ R.	:
161 < Sr < 217	R.C.	:	R.C.	:
189		:	→ R.	:

OO. = faciès oolitique; R. = faciès récifal; C. = crinoïdique; Cq. = Coquillier; FP. = à Foraminifères planctoniques; FB. = à Foraminifères benthoniques; Sap. = Sappropélifère; L. = lacustre.  
→ : restent encore possibles.

Si l'on n'utilise que les valeurs moyennes, on aboutit dès le départ à une ambiguïté, en ce sens que la chaux ne semble pas appartenir aux mêmes faciès que CO<sub>2</sub>. La silice confirme les possibilités oolitiques et récifales, présentées par CaO, tandis que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associe au faciès oolitique, le faciès planctonique.

Dès que l'on s'adresse aux mineurs et aux traces, les résultats sont encore moins nets. En effet, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirme seul le faciès planctonique, K<sub>2</sub>O le faciès lacustre, Na<sub>2</sub>O le faciès récifal. Le bore, insuffisant, ne semble concerner aucun des types étudiés, tandis que le strontium pourrait appartenir

au faciès récifal.

En définitive, on s'aperçoit que le faciès récifal est proposé quatre fois par les concentrations moyennes en  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Sr}$ . Cependant la coupure avec les faciès oolitiques et planctoniques, présentés chacun trois fois, n'est pas très nette et un doute subsiste entre ces trois faciès. Il serait donc utile de se servir de quelque autre critère, pour faire la décision.

Bien entendu, si l'on s'intéresse aux intervalles de dispersion des concentrations, l'aboutissement est plus rationnel. Tous les faciès pouvant être concernés par  $\text{CO}_2$ , les variations de la chaux et de la silice éliminent successivement les calcaires sapropélifères et benthoniques. L'alumine limite alors les possibilités aux faciès récifaux, planctoniques et oolitiques, ce dernier se trouvant éliminé par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Enfin  $\text{Na}_2\text{O}$  écarte le faciès planctonique pour ne conserver que le faciès récifal, confirmé par le potassium, le bore et le strontium.

C'est évidemment là que l'on se devait d'aboutir puisque le gisement 20 correspond au Barrémien d'Orgon. On remarquera que dans cette seconde étude, le faciès récifal faisait partie de tous les intervalles proposés, à l'inverse des autres faciès.

Enfin il est bon de rappeler que les éléments en traces, tels que  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ , dont les teneurs sont en général très faibles et les intervalles de variation extrêmement réduits, ne peuvent guère être utilisés dans la plupart des cas. Néanmoins, il faut préciser que si, accidentellement, des fluctuations importantes affectent ces éléments dans les roches carbonatées en leur conférant des concentrations de quelques dizaines de p.p.m., on possède alors une excellente possibilité d'utiliser leurs teneurs moyennes à des fins de corrélations stratigraphiques.

### 3) Les rapports de teneurs

"Pour établir la série complète des processus géochimiques et leurs corrélations, le rapport des paires d'éléments chimiques est d'une exceptionnelle importance". A l'appui de cette affirmation, Strakhov (1957) cite toute une série d'éléments dont les études simultanées ont recueilli la faveur de différents auteurs soviétiques.

Certains rapports d'éléments ou oxydes ont un intérêt non négligeable dans l'étude des sédiments calcaires, en temps qu'argument supplémentaire et pour certains d'entre eux, même s'ils sont considérés isolément. D'autres rapports ne sont utilisables qu'en groupe. La simultanéité de leurs sens pouvant



être caractéristique d'un ou plusieurs faciès. A la première catégorie appartiennent surtout les éléments majeurs et mineurs, à la seconde les traces.

On a relevé dans le second volume (tableau IX), l'ensemble des rapports qui paraissent applicables à travers tous les faciès carbonatés étudiés. On remarque que leur stabilité n'est pas forcément une caractéristique des sédiments calcaires, et que certains d'entre eux peuvent être de quelque utilité dans d'autres roches.

On s'étonnera peut-être du petit nombre de couples retenus, mais il faudrait leur ajouter ceux qui se font jour dans un ou deux faciès particuliers et dont l'intérêt ne persiste pas dans l'ensemble. Ils sont en général facilement décelés par l'étude des corrélations totales à coefficients élevés, tel Ni/Ga dans le faciès oolitique. On distinguera donc des rapports entre éléments majeurs et mineurs, entre traces et entre mixtes.

Au cours de l'exposé concernant les différents faciès, on a pu se rendre compte de l'importance des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  et constater que d'une façon générale, ils varient en sens inverse. Les calcaires à haut rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont caractérisés par une influence terrigène très nette. Par suite de l'apport de minéraux argileux et des faibles variations du sodium (très soluble),  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  va diminuer fortement. L'inverse se produit dans les sédiments dont l'origine est dominée par l'influence chimique ou biochimique; là,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  peut devenir inférieur à 1, tandis que  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est supérieur à l'unité.

On peut encore ajouter qu'en considérant la valeur de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la plupart des minéraux argileux, on est certain de la présence de silice libre (cristallisée ou amorphe) si ce rapport est supérieur à 3. La présence de glauconie affecte également  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais dans des proportions plus considérables.

Remarque : On a souvent intérêt à utiliser non seulement le rapport des valeurs moyennes mais également la valeur moyenne des rapports qui rend mieux compte des effets. Ainsi, par exemple, la nature chimique ou biochimique des calcaires oolitiques et récifaux est-elle parfaitement mise en évidence par ce biais qui révèle pour  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  des valeurs voisines de 1 ou supérieures à 1 et en particulier dans le faciès oolitique, un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  moyen, de 0,63.

Ce sont évidemment les calcaires récifaux, crinoïdiques et à Foraminifères planctoniques qui possèdent les rapports les plus faibles des teneurs moyennes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,50), tandis qu'ils atteignent 2,5 dans les calcaires sapropélifères pour dépasser 10 dans le faciès à Foraminifères benthoniques par suite de la présence fréquente de glauconie dans les échantillons étudiés.

Inversement,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  atteint 1,25 dans les calcaires à Foraminifères planctoniques pour descendre à 0,43 dans le faciès sapropélifère.

Dans l'ensemble de l'échantillonnage présenté, on peut utiliser MgO/-CaO à condition de ne pas s'adresser à des calcaires dolomités. Dans ce cas, on peut espérer caractériser les faciès planctoniques où ce rapport est très faible (0,004) et les faciès crinoïdique ou sapropélifère présentant les valeurs les plus élevées (0,013-0,015). On remarquera à ce propos que l'on vérifie ici le pouvoir qu'ont les Crinoïdes de concentrer le magnésium à partir de l'eau de mer (L. Cayeux, 1935).

L'utilité du rapport Sr/1 000 Ca n'a pas besoin d'être mise en évidence. Il a été retenu par la plupart des auteurs s'intéressant aux roches carbonatées. En particulier, Kulp et al., (1952) arrivent à la conclusion que la constance d'un tel rapport impose des conditions de sédimentation identiques.

Dans la plupart des cas, le rapport moyen est égal au rapport des valeurs moyennes, exception sera faite pour les faciès récifaux et crinoïdiques qui ne se distinguent que par le premier paramètre. Encore faut-il admettre que les valeurs qui leur correspondent sont très voisines (0,27 et 0,21) et l'on note que ce sont les plus faibles de l'ensemble des roches carbonatées marines, tandis que les plus élevées apparaissent dans les faciès sapropélifères et à Foraminifères benthoniques. Toutefois, des apports détritiques feldspathiques augmentent Sr/1 000 Ca dans des proportions tout à fait considérables,  $Sr^{2+}$  se concentrant dans le réseau des plagioclases où il peut atteindre de  $10^3$  à  $10^4$  p.p.m. (K. Rankama et al., 1950). Le fait fut observé en particulier dans les sédiments lacustres où Sr/1 000 Ca varie considérablement (0,08 à 1,88) en fonction de la prédominance des précipitations chimiques ou des apports détritiques.

En résumé, on peut rappeler que le mode du paramètre Sr/1 000 Ca se situe :

- pour le faciès oolitique dans l'intervalle 0,3 - 0,4
- " " récifal " " 0,2 - 0,3
- " " crinoïdique " " 0,2 - 0,3  
(fréquence considérable)
- " " coquillier " " 0,2 - 0,3

(Avec deux autres pics moins importants pour les intervalles 05-06 et 07-08)

- pour le faciès sapropélifère marin dans l'intervalle 0,3 - 0,4  
(Avec un pic moins important pour 0,5-0,6)
- pour les calcaires à Foraminifères benthoniques dans l'intervalle 0,8 - 0,9  
(Avec deux pics moins importants pour 0,3-0,4 et 0,5-0,6).

$10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$  a été retenu du fait de la liaison significative du bore et du potassium observée en corrélation totale et partielle dans la plus grande partie des sédiments étudiés. Les valeurs moyennes deviennent identiques dans les faciès crinoïdiques, coquilliers, à Foraminifères benthoniques et récifaux : 9, elles doublent dans le faciès planctonique et s'effondrent dans le faciès lacustre.

L'association des rapports  $\text{MgO}/\text{CaO}$  et  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$  de par les valeurs extrêmes qu'occupent ces deux expressions à son endroit, semble définir particulièrement bien le faciès planctonique.

Etant donné leurs fluctuations, les valeurs détaillées des rapports entre éléments-traces n'ont pas été reportées dans le tableau IX (volume II), où l'on se borne à les comparer à l'unité.

Les expressions  $\text{Ga}/\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}/\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}/\text{Pb}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu}$  ont été retenues.

On constatera que  $\text{Ga}/\text{Pb}$  et  $\text{Pb}/\text{Sn}$  suivent respectivement les comportements de  $\text{Cu}/\text{Pb}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu}$ .

Plus précisément,  $\text{Pb}/\text{Sn}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu}$  sont pratiquement toujours supérieurs à 1.  $\text{Pb}/\text{Sn}$  l'est strictement\* dans les calcaires à Foraminifères benthoniques, planctoniques et lacustres,  $\text{Ni}/\text{Cu}$  dans les faciès oolitiques, crinoïdiques et planctoniques.  $\text{Ga}/\text{Pb}$ <sup>et  $\text{Cu}/\text{Pb}$</sup>  sont respectivement inférieurs à 1 dans les faciès oolitiques (strictement), récifaux crinoïdiques et coquilliers où  $\text{Ga}/\text{Pb}$  est de l'ordre de 1. Enfin, dans les autres faciès, ils sont supérieurs à 1, strictement dans le faciès sapropélifère et strictement pour  $\text{Ga}/\text{Pb}$  dans le faciès planctonique. Une seule exception aux variations simultanées de ces rapports, le faciès lacustre, où ils sont antagonistes,  $\text{Ga}/\text{Pb}$  s'y trouvant strictement inférieur à 1.

En fait, il est préférable d'utiliser simultanément, les propriétés des rapports entre traces pour caractériser un faciès. Si l'on prend à titre d'exemple les rapports moyens du gisement 50, on constate que  $\text{Ga}/\text{Pb}$  et  $\text{Cu}/\text{Pb}$  sont strictement supérieurs à 1, tandis que  $\text{Pb}/\text{Sn}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu}$  sont de l'ordre de 1. Ceci correspond tout à fait au faciès sapropélifère car  $\text{Pb}/\text{Sn}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu}$  n'y sont pas strictement supérieurs à 1 et peuvent donc être de l'ordre de l'unité.

Remarque : Après les calcaires sapropélifères, les faciès oolitiques et planctoniques sont les mieux précisés par ces quatre rapports, car trois d'entre eux y sont strictement définis.

Dans le faciès oolitique  $\text{Ga}/\text{Pb}$  et  $\text{Cu}/\text{Pb} \ll 1$ ,  $\text{Ni}/\text{Cu} > 1$

Dans le faciès planctonique  $\text{Ga}/\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}/\text{Sn}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu} > 1$

---

\* : Strictement inférieur ou supérieur, lorsque les écarts sur les valeurs moyennes ne sont pas susceptibles de modifier le sens du rapport.

## II. CORRELATIONS

Citant Clayton et Degens, Wolf et al., (1967) concluent :

"la corrélation entre deux ou plusieurs variables est plus utile pour la classification d'environnements sédimentaires que la valeur absolue d'un élément".

Il est évident que chaque milieu de sédimentation induit, en partie par les propriétés chimiques qui les caractérisent, l'association des éléments entre eux. Les conditions de PH, de EH, d'oxydo-réduction, de température, les possibilités de réaction etc... décident de la précipitation ou du maintien en solution de tel ou tel ion, de la conservation ou de l'altération du "porteur" (qui libérera ou gardera les éléments solubles dont il est chargé), de la néoformation de tel ou tel minéral (dont l'élaboration appauvrira la solution en certains éléments pour les concentrer sur place).

Donc, des éléments pourront se trouver simultanément accumulés ou dispersés, si certaines de leurs propriétés physico-chimiques sont voisines ou au contraire différentes, ainsi par exemple :

- du fait de leur potentiel ionique faible, Sr et Na sont très solubles sous forme de cations et possèdent un pouvoir migrateur élevé (S. M. Katchenkov, 1967).

- B, p et V ayant de faibles rayons ioniques pourront, en se combinant à l'oxygène, donner des complexes oxacides solubles (A. I. Perel'man, 1967).

- Inversement, Fe, Mn, Si, Al, etc..., à potentiels ioniques intermédiaires, seront facilement hydrolysables (K. Rankama et al., 1950) et pourront précipiter rapidement (V. M. Goldsmith, 1934).

- Le pH influant, Fe peut se séparer de Mn; ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  présente en effet un caractère basique et  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  un caractère acide). De même, selon les conditions de pH du milieu, l'alumine et la silice solubilisées pourront se séparer par précipitation préférentielle de l'un ou de l'autre hydroxyde (G. Millot, 1964).

- le baryum, soluble à l'état ionique, mais possédant d'importantes affinités pour  $\text{SO}_4^{2-}$  réagit avec ce dernier et produit un sulfate insoluble qui l'empêche de migrer (K. Rankama et al., 1950).

- le potassium, de faible potentiel ionique, entre non seulement dans la constitution des minéraux argileux illitiques, mais s'y trouve facilement absorbé avec B ou Ga (G. Millot, 1964).

On pourrait multiplier à l'infini ces exemples qui n'ont ici d'autre

utilité que de faire comprendre en quelques lignes toute l'importance des dépendances ou des antagonismes qui se décèlent d'une façon significative entre les éléments et qui peuvent, non seulement caractériser les conditions de dépôt des sédiments, mais encore parfois apporter de solides présomptions sur la nature de la zone d'alimentation.

### 1) Les relations

La compilation des relations décelées dans les différents faciès par les corrélations totales et confirmées par les corrélations partielles est effectuée dans le volume II (tableau X). Évidemment, il ne faut pas espérer caractériser un ensemble sédimentaire par une relation unique. Ce cas est tout à fait exceptionnel et ne s'observe qu'avec l'apparition d'une teneur anormale pour un élément donné, tel le baryum dans les sédiments lacustres.

En fait, il est moins aléatoire d'utiliser les relations entre éléments sous forme groupée. Dans ce cas, diverses liaisons peuvent appartenir à plusieurs faciès différents et ce sont leurs associations qui deviennent caractéristiques d'un faciès ou d'un groupe de faciès. Ainsi, l'ensemble des propriétés statistiques induit une parenté plus ou moins proche, d'une part entre les calcaires récifaux et crinoïdiques et d'autre part entre les calcaires coquilliers et à caractère sapropélifère.

Il n'est pas nécessaire de détailler complètement les résultats du tableau X. Ils ont été étudiés au fur et à mesure dans les précédents chapitres. Néanmoins, il est utile de passer en revue les caractères généraux qui se dégagent de l'ensemble.

#### - SiO<sub>2</sub> :

En général, un antagonisme intense se produit tout naturellement avec la phase dominante carbonatée, ce qui entraîne des relations négatives avec CaO ou CO<sub>2</sub> dans la majorité des faciès, sauf dans le faciès lacustre où l'opposition à CaO est infirmée par les corrélations partielles. La généralité de la dépendance de la silice et du bore est également de règle, surtout en corrélation totale, mais elle se trouve significativement infirmée par les corrélations partielles pour les faciès oolitiques et lacustres. A l'exception du bore, peu de traces conservent leurs liaisons avec la silice en corrélation partielle. Citons l'étain ou le plomb dans le faciès lacustre et le strontium avec des signes variables, positifs dans les calcaires récifaux et crinoïdiques, négatifs dans les faciès sapropélifères.

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

L'opposition avec CaCO<sub>3</sub> est moins nette peut-être du fait des possibilités qui peuvent être offertes à l'aluminium de précipiter sous forme de gibbsite au moment où se produit la précipitation de CaCO<sub>3</sub>. On peut ainsi observer dans le faciès lacustre un antagonisme (CO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) infirmé par une corrélation partielle positive.

La dépendance du potassium et de l'aluminium, du fait de leurs liaisons dans le matériel argileux, s'observe dans les faciès marins, en particulier récifaux, sapropélifères et à Foraminifères benthoniques; cette relation se retrouve d'ailleurs dans la compilation finale.

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

On constate un antagonisme généralisé pour la phase carbonatée et une liaison positive avec FeO dans les calcaires oolitiques et crinoïdiques, ainsi qu'une dépendance positive avec MnO dans les calcaires sapropélifères et lacustres. Ces deux relations font d'ailleurs partie des tendances mises en évidence dans l'ensemble des carbonates.

- FeO :

Cet oxyde n'a pas d'opposition formelle à CaO, mais uniquement avec CO<sub>2</sub> dans les calcaires sapropélifères et lacustres. La relation positive avec K<sub>2</sub>O est courante (on la relève dans la moitié des faciès) tandis que la liaison géochimique classique du fer ferreux et du manganèse (N. M. Strakhov, 1957) infirmée dans le faciès planctonique, n'est confirmée que dans les calcaires récifaux et crinoïdiques. A leur propos, on signalera que le fer ferreux y montre des comportements identiques, en présentant les mêmes relations entachées du même signe avec MgO (-), K<sub>2</sub>O, MnO et Sn (+). La relation (FeO-Sr) positive du faciès crinoïdique existe également dans le faciès récifal, mais uniquement en corrélation totale.

- CaO :

Par suite de son écrasante supériorité en masse et des conditions de son dépôt (par précipitation carbonatée), la chaux ne présente que des antagonismes avec les éléments majeurs ou mineurs. Une seule exception à ce phénomène réside dans la dépendance positive (CaO-MnO) qui ne peut s'observer que dans le calcaire coquillier. Dans la plupart des faciès, la relation (CaO-CO<sub>2</sub>), positive en corrélation totale, n'est pas confirmée par les relations partielles par suite de la faiblesse du pourcentage de l'estimation de ces deux corps, non antagonistes des autres éléments.

Parmi les traces, le vanadium est lié à la chaux d'une manière significative dans les sédiments sapropélifères et le cuivre dans les faciès oolitiques et lacustres.

- MgO :

Le magnésium apparaît comme un élément dont le comportement est assez indépendant et ses relations, en petit nombre, sont généralement peu intenses, induites par les interdépendances entre majeurs. C'est à ce phénomène qu'il faut vraisemblablement rattacher ses liaisons avec le manganèse dans les faciès récifaux et crinoïdiques.

Néanmoins, la relation avec le bore, décelée dans les calcaires crinoïdiques et sapropélifères, peut être imputable à leur commune absorption dans les minéraux argileux (G. Millot, 1964). Par ailleurs, ce sont les deux faciès les plus magnésiens (*cf.* teneurs moyennes, tableau VI).

- Na<sub>2</sub>O :

Il s'agit également d'un élément à comportement assez libre, étant donné sa position préférentielle dans les sédiments (eaux connées : G. Millot, 1964). Cependant, il n'est pas totalement indépendant du potassium dans les faciès oolitiques, crinoïdiques et surtout lacustres où la présence de feldspaths détritiques dans certains dépôts entraîne une cohésion étroite de K et Na. Na est, avec MnO, le second élément qui n'est pas toujours antagoniste de la phase carbonatée, présentant en particulier une dépendance positive avec CO<sub>2</sub> dans le faciès récifal.

- K<sub>2</sub>O :

Le potassium est certainement, parmi les "majeurs-mineurs", l'élément qui présente la plus grande covariance avec les traces et surtout, bien entendu, avec le bore. On ne reviendra pas sur la constance du rapport 10<sup>3</sup>B/K<sub>2</sub>O dans les différents faciès, mais on rappellera que la dépendance (B-K<sub>2</sub>O) est confirmée dans les faciès oolitiques, récifaux, coquilliers, sapropélifères, lacustres et dans la compilation finale, avec un fort coefficient, tandis que dans les autres faciès, la corrélation totale n'est jamais infirmée par la corrélation partielle à significativité insuffisante.

On relève également des relations de signes variables avec le gallium (négatives dans les calcaires récifaux, positives ailleurs) et avec Sr et Ba, positives dans les calcaires lacustres par suite de la présence de feldspaths détritiques dans certains des sédiments étudiés.

- TiO<sub>2</sub> :

Etant donné la pauvreté des teneurs en titane décelées par voie humide, des liaisons de TiO<sub>2</sub> sont parfois peu significatives. Cependant, on signalera que par suite du caractère détritique de l'élément, il s'observe, dans

les roches les plus silicatées, en relation directe avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On signalera que dans l'ensemble des roches carbonatées, il a une tendance positive pour le manganèse et bien entendu le bore.

- MnO :

La dépendance positive ( $\text{MnO-P}_2\text{O}_5$ ) est générale. Elle se retrouve en particulier dans les sédiments récifaux, crinoïdiques et planctoniques. Une opposition avec le cuivre se fait jour dans les calcaires coquilliers et lacustres.

-  $\text{P}_2\text{O}_5$  :

Le phosphore présente d'assez nombreuses relations avec les traces, surtout négatives avec le vanadium (faciès récifal et coquillier) et le nickel (faciès oolitique et lacustre). Avec le gallium, ses dépendances sont de signe variable.

-  $\text{CO}_2$  :

Par rapport à la chaux,  $\text{CO}_2$  présente, paradoxalement, un peu plus de corrélations significatives avec les traces. On remarquera en particulier son antagonisme avec le strontium, défini dans les faciès crinoïdiques et lacustres, ainsi que dans l'ensemble de la famille calcaire. Néanmoins, les communes relations de  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  ne sont jamais de signes contraires.

- Les traces :

Le plomb et l'étain ont un comportement assez indépendant et se lient aussi bien avec des éléments se rapportant à la phase carbonatée qu'à la fraction détritique.

Principalement lié aux "majeurs-mineurs", le bore présente peu d'affinités avec les autres traces.

Offrant deux à deux des liaisons dans de multiples environnements, V, Ga, Cu et Ni forment un groupement intensément covariant. On signalera surtout le couple (Cu-Ni) dans les faciès coquilliers, sapropélifères et lacustres, ainsi que (Ga - Ni) dans les faciès oolitiques ou récifaux et (V - Cu) dans les faciès coquilliers ou lacustres.

Dans l'ensemble des carbonates, on peut noter une tendance positive entre les éléments des couples (Ga - V), (Ga - Ni), (V - Cu), (V - Sr) et négatives pour (Ni - Sr).

Remarques :

Il ne semble pas exister de liaisons significatives entre traces dans



les calcaires à Foraminifères planctoniques et benthoniques. En outre, il se trouve, par faciès, un certain nombre de relations qui ne paraissent confirmées par les corrélations partielles qu'à leur endroit propre. On les relèvera ci-dessous.

- Faciès oolitiques : Ce sont essentiellement les antagonismes du vanadium pour  $K_2O$ ,  $MnO$ ,  $H_2O^-$  et  $Pb$ , les antagonismes des couples ( $FeO - Ni$ ), ( $CaO - P_2O_5$ ), ( $CaO - B$ ) et les dépendances ( $MgO - Cu$ ), ( $B - Sr$ ), ( $Sn - Cu$ ), ainsi que toutes les interdépendances de la trilogie ( $Na_2O - Ga - P_2O_5$ ). Ce dernier point surtout semble très caractéristique du faciès. Notons que la liaison ( $Ga - P_2O_5$ ) est négative dans les faciès crinoïdiques et coquilliers.

- Faciès récifal : Avec les antagonismes "majeurs-mineurs-traces", des couples ( $K_2O - Ga$ ) et ( $CO_2 - Sn$ ) ou ( $CO_2 - V$ ), vient toute une série de dépendances directes : ( $SiO_2 - P_2O_5$ ), ( $Al_2O_3 - Sr$ ), ( $MgO - K_2O$ ), ( $K_2O - TiO_2$ ), ( $P_2O_5 - B$ ), ( $Sn - Sr$ ) et surtout une des deux seules relations positives entre la phase carbonatée et les mineurs, soit ( $CO_2 - Na_2O$ ) qui peut vraisemblablement être considérée comme caractéristique du faciès.

- Faciès crinoïdique : Il se caractérise par l'intervention remarquable de  $H_2O^-$  dans une série d'antagonismes avec  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Pb$  et une dépendance positive avec  $SiO_2$ .

On peut ajouter les relations positives ( $Fe_2O_3 - P_2O_5$ ), ( $MgO - TiO_2$ ) et ( $Na_2O - Sr$ ), dépendances intéressantes, que cet environnement partage avec le faciès coquillier.

- Faciès coquillier : On y rencontre la seconde des deux dépendances positives entre les mineurs et la phase carbonatée, soit la liaison du couple ( $CaO - MnO$ ) que l'on peut considérer comme une spécificité remarquable. Indépendamment de cela, on signalera les antagonismes ( $Fe_2O_3 - Pb$ ), ( $TiO_2 - CO_2$ ), ( $MnO - Pb$ ), ( $MnO - Cu$ ) et les relations positives ( $Fe_2O_3 - MgO$ ), ( $FeO - Na_2O$ ) et ( $Pb - V$ ). On voit que le plomb, élément relativement indépendant dans la plupart des cas, prend ici une place importante dans la covariance générale des éléments.

- Faciès sapropélifère : Dans cet environnement initialement réducteur, une partie du fer ferreux des sulfures, par altération à l'affleurement, s'est trouvé oxydé en composés du type de la limonite, d'où la liaison ( $Fe_2O_3 - H_2O^-$ ). De plus, l'abondance de la matière organique a favorisé l'absorption de certaines traces, d'où les dépendances positives ( $CaO - V$ ), ( $CO_2 - Ga$ ) et ( $CO_2 - Ni$ ).

On soulignera la relation positive ( $Na_2O - MnO$ ) et les antagonismes

( $\text{TiO}_2 - \text{Ni}$ ), ( $\text{MgO} - \text{Sr}$ ) et surtout ( $\text{SiO}_2 - \text{Sr}$ ).

- Faciès à Foraminifères benthoniques : La covariance des éléments à l'intérieur de ce faciès est en général assez faible (en effet, il n'y a aucune relation entre les traces, ni avec  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ; on ne relève que deux relations spécifiques: L'une est négative ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ), l'autre positive ( $\text{FeO} - \text{MgO}$ ). Ces deux liaisons ont été observées avec des signes contraires dans des faciès différents.

- Faciès à Foraminifères planctoniques : Là aussi, on relève une covariance faible, mais cependant il y a plus de liaisons caractéristiques, notamment les antagonismes ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ), ( $\text{CaO} - \text{MgO}$ ), ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ ) dépendance positive dans les calcaires lacustres et ( $\text{FeO} - \text{MnO}$ ) dépendance positive dans les faciès crinoïdiques et récifaux. Enfin, dans les liaisons directes, on trouve ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ ) et surtout ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) qui permet de supposer que, dans la craie,  $\text{MnO}$  précipite plus sous forme d'hydroxyde qu'il n'est absorbé par les tests des Foraminifères, où il entre sous forme  $\text{Mn}^{2+}$ .

- Faciès lacustre : Du fait de la différence profonde qui le distingue du milieu marin, où finalement la majeure partie des liaisons se recouvrent plus ou moins d'un environnement à l'autre, le faciès lacustre présente un grand nombre de corrélations que l'on peut supposer typiques. En particulier, les traces y jouent un grand rôle (on voit notamment intervenir le baryum).

On relève les antagonismes ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ), ( $\text{CaO} - \text{Pb}$ ), ( $\text{CO}_2 - \text{Ba}$ ) et un grand nombre de dépendances positives caractérisées par les présences simultanées et les liaisons du plomb, du baryum, du strontium et du potassium, éléments introduits par la phase détritique feldspathique. Il vient :

$\text{MgO}$	-	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	-	$\text{Sr}$
$\text{MgO}$	-	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	-	$\text{Pb}$
$\text{H}_2\text{O}^-$	-	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	-	$\text{Ba}$
$\text{SiO}_2$	-	$\text{Sn}$	$\text{TiO}_2$	-	$\text{Pb}$
$\text{Na}_2\text{O}$	-	$\text{Sn}$	$\text{Pb}$	-	$\text{Sr}$
$\text{B}$	-	$\text{Sn}$	$\text{Pb}$	-	$\text{Ba}$

Note :

Il ne faut pas négliger la fréquence d'intervention des éléments dans les corrélations totales significatives, confirmées par les corrélations partielles correspondantes. En effet, toute une série d'observations peuvent venir s'ajouter à la définition soit du comportement géochimique des éléments dans l'ensemble des roches carbonatées, soit des caractères particuliers à chaque faciès. Ainsi, on peut remarquer (tableau XIII, volume II) que  $\text{K}_2\text{O}$ , très actif dans la

plupart des faciès, est relégué à un rang tout à fait médiocre et intervient peu dans les calcaires coquilliers ou à Foraminifères benthoniques et planctoniques.

CaO et CO<sub>2</sub>, en tant que majeurs, ont généralement un rôle très important, sauf dans les calcaires sapropélifères et lacustres; ils sont de plus soit associés directement et occupent alors des rangs identiques ou voisins (faciès crinoïdique, coquillier, à Foraminifères benthoniques, lacustre) ou se désolidarisent complètement (faciès récifal, oolitique...).

Un certain nombre d'éléments font habituellement preuve d'une sorte d'indépendance vis à vis de leur environnement géochimique : il s'agit de FeO, MgO, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, MnO et Na<sub>2</sub>O. Mais parmi eux, certains peuvent devenir intensément covariants pour un faciès particulier, ainsi MnO, dans le faciès à Foraminifères planctoniques, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, dans le faciès sapropélifère ou Na<sub>2</sub>O dans les faciès oolitiques et surtout lacustres.

## 2) Les distributions

Pour faire la liaison entre corrélation et distribution, on se souviendra que dans chacun des précédents chapitres, la répartition des éléments en traces semble, en corrélation totale, largement dominée par les interdépendances entre majeurs. Ainsi, les variations de la teneur de la plupart des éléments-traces suivent selon les faciès ou bien dans tous les cas, celles des phases silicatée ou carbonatée (dépendant de l'une, antagoniste de l'autre).

On trouvera en appendice (tableau XI, volume II) un aperçu schématisé des répartitions des éléments-traces partagés entre les phases silicatées et carbonatées. Elles ont été retenues lorsque les tendances correspondantes avaient une significativité suffisante pour être décelées par une liaison positive, à coefficient élevé, avec la chaux ou avec la silice.

On peut ainsi constater que dans tous les faciès, la distribution du bore ne suit que les variations de la phase silicatée; celles du cuivre, du vanadium et du nickel ne sont dominées, au contraire, que par la phase carbonatée, simultanément d'ailleurs dans les faciès oolitiques, crinoïdiques, sapropélifères, lacustres, ainsi que dans tous les faciès comme le montre la compilation finale. Le nickel et le vanadium offrent la même propriété dans le faciès récifal.

Les répartitions du strontium sont variablement influencées par les deux phases selon qu'une partie ou non des teneurs de cet élément trouve des conditions favorables à son absorption par la fraction argileuse ou encore selon qu'il existe, dans les apports terrigènes, des plagioclases non altérés

comme c'est le cas de certaines calcarénites marines et surtout lacustres.

La répartition du gallium est également partagée entre les deux phases. Induite par la phase silicatée dans les faciès oolitiques et lacustres, elle l'est par la phase carbonatée dans les calcaires récifaux et sapropélifères.

Enfin, les distributions de l'étain et du plomb sont en quelque sorte indépendantes. Le plomb n'est dominé par la silice que dans les calcaires oolitiques et, simultanément au baryum, dans le faciès lacustre. Il possède en effet, comme  $Ba^{2+}$ , des propriétés diadochiques communes avec  $K^+$ .

De même que l'environnement géochimique des milieux sédimentaires contribue à engendrer des relations entre les éléments en contrôlant leur pouvoir migrateur, il influe sur leur type de répartition qui peut suivre des lois différentes selon les cas. On ne rentrera pas dans des détails complexes relatifs à des propriétés statistiques, qui permettraient de juger par certains tests avec quelle probabilité un élément présente une distribution normale plutôt que lognormale. On se bornera à discerner les tendances qui affectent la répartition des traces au sein des différents faciès étudiés. Pour ce faire, on s'appuiera sur le fait que dans le cas général, pour chaque élément, on possède plusieurs liaisons par faciès et que l'étroitesse des rapports entre un élément quelconque et le milieu géochimique environnant peut être amélioré si l'on considère que sa distribution est soit arithmétique, soit logarithmique.

Dans le tableau XII (volume II), sont schématisées les tendances de la distribution des traces à travers les différents environnements considérés.

On peut ainsi constater que les distributions de certains éléments ont pratiquement toujours les mêmes tendances, tandis que d'autres évoluent selon les faciès.

En outre, il y a plus d'éléments traces dont la distribution est lognormale (environ 60 % des tendances sont lognormales).

Parmi les éléments à répartition normale, on retiendra essentiellement le bore et le gallium. Quant à V, Cu, Ni et Sr, on peut admettre que leurs distributions sont principalement logarithmiques, surtout en ce qui concerne les trois derniers éléments.

#### - Le bore :

Normale si l'on considère l'ensemble des sédiments calcaires, la distribution du bore conserve cette forme dans les faciès oolitiques, crinoïdiques, coquilliers et lacustres, mais prend une tendance lognormale dans les faciès récifaux, sapropélifères et à Foraminifères benthoniques.

- Le plomb :

De forme très variable, la distribution du plomb semble normale dans les faciès oolitiques, benthoniques et lacustres, et lognormale dans les faciès coquilliers et récifaux (la tendance générale est logarithmique).

- Le gallium :

Pratiquement toujours arithmétique, la distribution de Ga ne présente une tendance logarithmique que dans le faciès sapropélicifère.

- Le vanadium :

Arithmétique dans les faciès récifaux, coquilliers et benthoniques, la distribution du vanadium est lognormale dans les autres faciès, ainsi que dans les roches carbonatées étudiées comme une population unique.

- Le cuivre et le nickel :

A travers les différents faciès étroitement liés, en corrélation totale et partielle, ces deux éléments le sont également par la forme de leurs distributions. Elles demeurent toujours lognormales sauf en ce qui concerne le faciès à Foraminifères benthoniques. Il est d'ailleurs certain que dans ce dernier faciès les distributions de Cu et Ni résultent de leur absorption par le réseau cristallin des glauconites. Ataman (1967) considère que les éléments dont la distribution est arithmétique se situent comme Ga et B dans le réseau cristallin des minéraux argileux.

Ainsi, on peut supposer que si la glauconie est parfois nickelifère (P. Lapadu-Hargues, 1968), elle peut être également cuprifère.

- Le strontium :

La distribution de cet élément, déjà considérée par Ataman (1967), comme lognormale, confirme bien cette tendance qu'elle présente presque dans tous les calcaires, à l'exception des faciès oolitiques et crinoïdiques.

Remarque : D'une façon générale, à travers les données rassemblées dans les tableaux XI et XII (volume II), les éléments à répartition lognormale (V, Cu et Ni) ont une distribution dominée par la chaux.

Par ailleurs, les éléments à répartition normale ont leur distribution dominée par la silice, tel le bore. La réciproque est également vraie. Si l'on considère des éléments à répartition ambiguë, lorsqu'ils varient positivement avec la silice, leurs distributions sont normales. On prendra à titre d'exemple, le cas du plomb dont la distribution est dominée par  $\text{SiO}_2$  dans les faciès oolitiques et lacustres. Dans ce cas, Pb a une distribution normale.

En étudiant le strontium, on peut aussi se rendre compte que la distribution de cet élément, à dominance lognormale, devient arithmétique au droit

des faciès oolitiques, crinoïdiques, et dans l'ensemble de la famille carbonatée. Le tableau XII indique que Sr s'y trouve relié étroitement aux variations de  $\text{SiO}_2$ . Le gallium exceptionnellement lognormal dans le faciès sapropélifère, s'y trouve dominé par les variations de la chaux.

L'étain, à distribution lognormale dans l'unique faciès où il est dominé par l'une des phases majeures, se trouve lié à la chaux. En résumé, si des traces ont leur distribution contrôlée par la phase silicatée, c'est qu'elles font intimement partie des porteurs détritiques ou néoformés, en particulier de la fraction argileuse qui, en définitive, est la plus importante. Enfin, si la distribution des traces dépend étroitement de la phase carbonatée, il s'agira d'éléments capables de se substituer au calcium dans les carbonates (tel le strontium dans l'aragonite) ou piégés dans la phase interstitielle au cours de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ .

Bien entendu, ce processus, comme la plupart des phénomènes d'ordre géochimique, n'est pas tout à fait d'une rigueur indiscutable; il existe quelques exceptions; cependant, on peut énoncer les règles statistiques suivantes.

Dans les sédiments carbonatés calcaires :

1°) les éléments en traces qui procèdent d'une distribution normale, appartiennent à la phase silicatée et sont situés au sein des structures cristallines correspondantes. Ils suivent les variations de la silice.

2°) les éléments en traces présentant une distribution lognormale appartiennent aux phases interstitielles et carbonatées et suivent les variations de la chaux.

---



C H A P I T R E X

=====

LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS



## C H A P I T R E X

=====

## LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS

	pages
A. GENERALITES	282
B. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SERIE DE LA SIOULE	"
I. DETAIL DES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS	"
1) Calcaire métamorphique de Malmouche	283
2) Calcaire métamorphique de Moureuille	284
3) Calcaire métamorphique de la Chaume des Veaux	286
4) Remarques sur l'identité des trois gisements	287
II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SIOULE	291
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	292
2) Corrélations partielles	293
III. ORIGINE DES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SIOULE	296
1) Teneurs globales et intervalles de variation	"
2) Les rapports entre paires d'éléments	298
3) Corrélations	299
a) Fréquence d'intervention	"
b) Liaisons	301
IV. CONCLUSIONS	302
C. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE SAVENNES	305
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. LES CORRELATIONS DANS LE CIPOLIN DE SAVENNES	309
III. REMARQUES SUR L'ORIGINE PROBABLE DU CIPOLIN DE SAVENNES	311
1) Composition chimique	"
2) Corrélations	313
IV. CONCLUSIONS	"
1) Propriétés chimiques proprement dites	314
2) Corrélations	315
D. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE PEYRALBE	317
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	319

	pages
1) Corrélations totales	319
2) Corrélations partielles	320
III. CONCLUSIONS	321
1) Origine	"
2) Relations avec les autres calcaires métamorphiques du Massif Central.	323

## A. GENERALITES

=====

Dans le Massif Central français on rencontre, au sein de séries cristallophylliennes monotones et d'origine essentiellement pélimitique, des lentilles de calcaires métamorphiques dont l'extension ne dépasse pas quelques mètres. On les observe d'une part à l'E du Sillon houiller dans la série de la Sioule et à l'W du Sillon houiller dans la série du Chavanon - région de Savennes - (J. Grolier, 1965) et d'autre part dans la série de la Moyenne Dordogne - région de Peyralbe - (P. Tempier, 1966).

Outre que par leur caractère de curiosité pétrographique, ces carbonates ont attiré l'attention de nombreux auteurs, Jung (1946) suppose que les cipolins de la Sioule et ceux de Peyralbe proviennent du métamorphisme de calcaires récifaux, en se basant sur deux faits : leur puissance et leur caractère lenticulaire.

Plus récemment, Grolier (1965), Grolier et Letourneur (1968), intégrant les séries de la Sioule et du Chavanon dans un seul et même ensemble pélimitique dont les deux parties auraient coulissé le long des lèvres du Sillon houiller, assimilent les calcaires métamorphiques de Savennes à ceux de la vallée de la Sioule.

De multiples raisons incitent donc à tenter une étude géochimique des lentilles carbonatées des trois séries. Un essai de cet ordre a déjà permis de révéler l'identité chimique existant entre certains gisements, notamment dans la série de la Sioule (P. Debrabant, 1967). On ne reviendra pas sur les détails de ce travail et l'on se bornera à préciser les quelques propriétés nouvelles qui peuvent être mises en évidence grâce à l'étude d'éléments en traces qui alors n'avaient pas été envisagés, tels B, Ga, V, Sr et Ba, ainsi que par l'intermédiaire des méthodes de calculs statistiques et des rapports d'éléments qui se sont révélés précieux dans l'étude des roches sédimentaires carbonatées.

## B. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SERIE DE LA SIOULE (68)

=====

La figure 18 schématise la position des trois gisements, échantillonnés dans la vallée de la Sioule respectivement du S vers le N, dans les environs immédiats de Malmouche, Moureuille et la Chaume-des-Veaux.

### I. DETAIL DES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES DIFFERENTS GISEMENTS

Ce qui caractérise les trois lentilles carbonatées étudiées dans la

série de la Sioule, est l'apparition du baryum en quantités réellement importantes, ainsi que la présence de concentrations élevées pour le strontium.

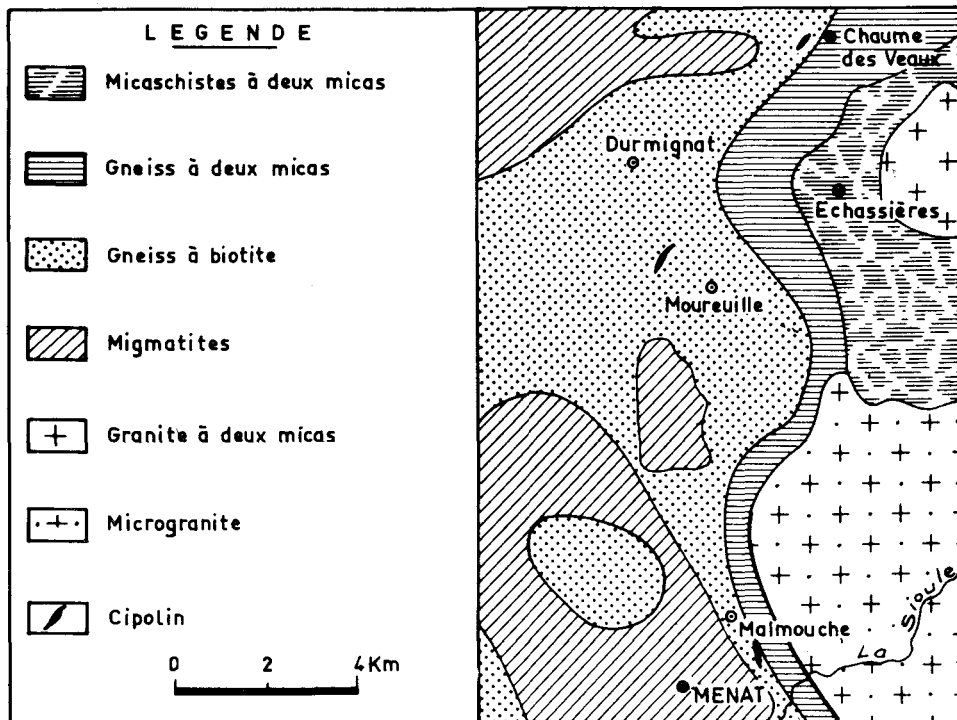


Fig. 18 .- Les gisements de calcaires métamorphiques de la série de la Sioule

Par ailleurs, les sulfures et le graphite sont présents dans les trois gisements, soit à l'état diffus ou au niveau des linéations sombres, soit à la périphérie du carbonate (sulfure essentiellement) au contact cipolin - gneiss.

1) Calcaire métamorphique de Malmouche (01 - 0668)

Ce cipolin est relativement riche en chaux (87 % de  $\text{CaCO}_3$  en moyenne), certains échantillons tels 01 et 06 pouvant atteindre plus de 90 % de  $\text{CaCO}_3$ .

On rencontre entre 3 et 4 % de MgO dont la concentration se révèle particulièrement stable au centre du gisement. La silice fluctue intensément, tantôt supérieure, tantôt inférieure à l'alumine, de telle sorte que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  varie dans des proportions considérables. On remarque que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a pu être décelé en 06, là où l'on observe une inhabituelle concentration en fer ferrique (3,27 %). A ce propos, on note que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s'accroît progressivement au fur et à mesure que l'on s'approche de l'encaissant. Ceci peut indiquer la présence d'un gradient de concentration symmétamorphique, étant donné que le fer est, avec le magnésium, un des éléments les plus mobiles

(P. Lapadu-Hargues, 1945).

Il existe en général autant de sodium que de potassium (teneurs moyennes 0,16 %), mais le rapport moyen  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est nettement supérieur à l'unité. Le titane pouvant atteindre 0,08 % en O2 indique une influence détritique certaine dans plusieurs bancs, tandis qu'avec des titres moyens respectivement de 17 et 8 p. p. m., le bore et le gallium corroborent cette hypothèse. Le vanadium offre également des teneurs plus élevées que ce que l'on a pu observer dans les roches carbonatées sédimentaires (12 p. p. m. en O5).

Le strontium s'accroît progressivement de la base vers le sommet du gisement, pour atteindre 850 p. p. m. en O6 (au contact du gneiss). De ce fait, le rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  peut être supérieur à 1 (en O4 et O6), valant en moyenne 0,89. Ce phénomène n'est pas dû à une migration à partir d'une hyperconcentration du gneiss dont le titre ne dépasse pas 240 p. p. m.

Le baryum apparaît dans tous les échantillons et oscille de 450 à 600 p. p. m. (moyenne 542 p. p. m.). Cet élément, rarement aussi développé dans les roches carbonatées sédimentaires, suit d'assez près les variations de la silice, de l'alumine, du potassium et surtout du sodium. De ce fait,  $\text{Ba}/\text{Na}_2\text{O}$  varie peu autour de sa valeur moyenne, 0,35. Ces liaisons sont intensément confirmées par les corrélations totales. Quant à l'encaissant, du moins en ce qui concerne le premier mètre de gneiss, Ba titre 1 800 p. p. m. (O7) à 2 200 p. p. m. (O8), donc y présente des concentrations quatre fois supérieures aux carbonates.

Enfin, on rappellera l'importance des sulfures à l'état diffus et rassemblés au sommet du gisement, au niveau du premier banc de gneiss. On peut y associer un accroissement des teneurs en plomb, en cuivre (covellite en O7), et l'existence d'importantes traces de molybdène.

## 2) Calcaire métamorphique de Moureuille

Constitué d'une alternance de bancs carbonatés et silicatés, le gisement de calcaire métamorphique de Moureuille offre une composition chimique hétérogène. Seuls les échantillons les plus carbonatés seront examinés. Certains bancs (tel O8) sont aussi riches en chaux (50,96 %) que leurs homologues de Malmouche.

Les teneurs en silice sont généralement importantes (O5 atteint 25,46 % de  $\text{SiO}_2$ ) et les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , supérieurs à 1, indiquent une influence détritique certaine lors de la formation du sédiment originel. Le titane est d'ailleurs bien représenté dans tous les échantillons silicatés.  $\text{TiO}_2$  ne peut être décelé uniquement en 1168, là où la chaux atteint sa concentration maximum. Un fait remarquable, déjà observé dans le gisement précédent, réside dans

l'importance du sodium qui peut surpasser le potassium, surtout dans les niveaux les plus silicatés (09 - 13 - 1868). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette singularité. Ainsi, il serait possible de considérer une salinité anormale du dépôt originel, corroborée par les concentrations en magnésie pouvant atteindre plus de 5 % en 1268. On peut également invoquer la présence antémétamorphique de minéraux argileux du groupe des smectites qui se forment par réaction de  $MgO$  et  $SiO_2$  dans les roches dolomitiques siliceuses (W. A. Deer et al., 1963 a). Dans les deux cas, il faut considérer qu'une importante fraction du magnésium est primaire. Une alimentation détritique amenant, à intervalles variables, les produits de l'altération d'un massif éruptif peu éloigné à caractère sodi-potassique aurait un résultat identique.

Plusieurs faits importants militent en faveur de la dernière hypothèse. En premier lieu, on citera les fortes teneurs en baryum, que l'on sait déjà presque exclusivement orthoclasiques (dans le cycle magmatique) et dont on connaît le pouvoir migrateur extrêmement limité dans le cycle sédimentaire. En outre, si l'on examine les corrélations totales correspondant au gisement de Moureuille, on s'aperçoit que Ba est très étroitement lié au bore ( $Rt = 0,99$ ) et que la distribution de ces deux éléments se trouve induite très exactement par les mêmes groupes de majeurs : positivement par  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  et négativement par  $CaO$  et  $CO_2$ . Il est évident qu'actuellement, Ba et B sont concentrés dans des structures potassiques ou sodi-potassiques, identiques ou voisines. Cependant, il n'est pas impossible de penser que leur association est originelle et a subsisté à travers le métamorphisme.

L'altération d'un granite sodi-potassique à tourmaline est l'exemple le plus simple d'un phénomène permettant d'aboutir à un tel résultat. Une autre explication résiderait dans le blocage simultané du baryum et du bore dans des minéraux argileux de la famille des smectites. On rejoint en cela la première hypothèse ; néanmoins, ceci n'élimine pas la proximité de la zone d'alimentation en minéraux détritiques, vu la présence considérable du baryum. On remarquera que cet élément peut atteindre 3 600 p. p. m. dans les niveaux silicatés interstratifiés, tandis que sa concentration dans le gneiss encaissant est exactement du même ordre qu'à Malmouche (1 900 à 2 400 p. p. m.). Le sulfure est présent à l'état dispersé dans tout le gisement, mais il se rassemble surtout en deux niveaux, l'un carbonaté, au contact du banc amphibolo-gneissique intermédiaire, l'autre dans le premier banc de gneiss encaissant. Il y provoque d'ailleurs d'importantes concentrations en plomb (98 p. p. m.) en vanadium (270 p. p. m.), en cuivre (plus de 600 p. p. m.) sous forme de chalcopyrite et en arsenic (jusqu'à 5 % en 1868). Là se situent également

d'importantes traces de cobalt.

On se souviendra des valeurs exceptionnelles de l'étain (jusqu'à 18 p. p. m.). Le gallium atteint 10 p. p. m. en 09 et le cuivre 26 p. p. m. en 12. Il y a 28 p. p. m. de gallium dans le niveau feldspathique constituant le terme de passage de la lentille carbonatée au gneiss.

Le strontium, relativement fluctuant, possède un titre moyen élevé (540 p. p. m.) induisant un rapport Sr/1 000 Ca identique à celui de Malmouche, soit 0,86.

### 3) Calcaire métamorphique de la Chaume-des-Veaux

Les compositions chimiques des différents échantillons étudiés sont dans l'ensemble assez homogènes. On notera néanmoins quelques anomalies en ce qui concerne la teneur en  $Al_2O_3$  de 2069, qui avec 6,62 % devient supérieure à  $SiO_2$ . De même  $MgO$  en 2468, avec une teneur de 8,46 % alliée à une pauvreté en minéraux de métamorphisme identique aux autres échantillons, fait penser à un phénomène de dolomitisation secondaire (voir les caractères pétrographiques), d'autant que s'effondre simultanément la concentration du strontium. Les teneurs en fer diminuent progressivement en se déplaçant de la base vers le milieu du gisement, passant de 1,77 % ( $FeO + Fe_2O_3$ ) en 2068 à 0,51 % en 2568. Présentement, le sodium est régulièrement moins bien représenté que le potassium, et le rapport  $Na_2O/K_2O$  reste inférieur à l'unité (0,36 en moyenne), sans pour cela que le potassium ait véritablement augmenté par rapport aux autres gisements : 0,25 % en moyenne (donc un peu supérieur à Malmouche mais nettement plus faible qu'à Moureuille). En concomitance, on constate que le baryum décroît également, présentant un titre moyen de 390 p. p. m. En outre, en corrélations totales, il reste lié positivement au sodium, ce qui prouve parfaitement que Na et Ba ont simultanément décréu en passant de Moureuille à la Chaume des Veaux.

Si l'on s'entient au fait que Na et Ba sont liés à des venues détritiques intermittentes, on peut supposer la Chaume-des-Veaux légèrement plus éloignée de la zone d'alimentation que Moureuille. On considèrera que les porteurs clastiques du baryum atteignent cette zone en moins grande quantité et que l'altération des minéraux sodiques ayant pu s'achever, la majorité du sodium est passée en solution. Cependant, il est difficile d'invoquer une véritable diminution de la salinité du milieu de dépôt, car le baryum n'est pas un indicateur de salinité (K. H. Wolf et al., 1967) et le bore offre un titre moyen (29 p. p. m.) voisin de celui de Moureuille, de même que  $MgO$ , tandis que le strontium (778 p. p. m.) aurait plutôt tendance à s'accroître (atteignant 950 p. p. m. en 2068). A ce propos, on remarque qu'en corrélation totale, Sr et B sont fortement liés à la phase silicatée par des coefficients supérieurs

à 0,90.

Le titane ne se décèle pas en 2568, mais sa teneur moyenne reste du même ordre qu'à Malmouche (0,04 %).

Tableau 84

Composition chimique moyenne des calcaires  
métamorphiques de la Sioule

%	Malmouche	Moureuille	La Chaume	Sioule
SiO <sub>2</sub>	1,67	10,89	5,35	5,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	4,39	2,31	2,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	0,84	0,92	0,98
FeO	0,13	0,19	0,22	0,18
CaO	48,93	42,84	43,93	45,37
MgO	3,57	3,82	4,09	4,13
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,45	0,09	0,22
K <sub>2</sub> O	0,16	0,49	0,25	0,29
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,15	0,04	0,07
MnO	0,02	0,02	0,03	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,37	0,16	0,23
H <sub>2</sub> O	0,13	0,63	0,76	0,50
CO <sub>2</sub>	40,35	33,99	88,87	37,96
en p.p.m.				
B	11	32	29	24
Pb	7	8	10	8
Sn	11	12	8	10
Ga	8	8	6	7
Cu	5	13	11	9
Ni	16	4	6	9
Sr	778	540	778	674
Ba	542	860	390	582
:	:	:	:	:

BU  
LILLE

4) Remarques sur l'identité des trois gisements étudiés

Il serait superflu de remettre en évidence toutes les nombreuses analogies entre les trois gisements de cipolins étudiés dans la vallée de la Sioule (P. Debrabant, 1967). Néanmoins, il est utile de rassembler les



informations nouvelles qu'apporte l'utilisation d'éléments et de paramètres neufs ou les interprétations qui n'avaient pas été entrevues dans l'étude antérieure.

Pour ce qui est des nouveaux éléments considérés, à savoir B, Ga, V, Sr et Ba, ce sont en premier lieu les extraordinaires teneurs en baryum, exceptionnelles dans les roches carbonatées sédimentaires, qui rassemblent les trois gisements. Ces concentrations sont originelles selon toute vraisemblance. On ne saurait en effet invoquer une diffusion de  $Ba^{2+}$  depuis le gneiss encaissant et ceci pour plusieurs raisons. La première est que le baryum, vu sa taille, est un des éléments les moins mobiles (P. Lapadu-Hargues, 1945). De fait, on constatera dans l'étude des gisements des Vosges, encaissés dans des pélites aussi baryfères que celles du Massif Central français, qu'il n'existe pratiquement pas de teneurs en Ba supérieures à 200 p. p. m. dans les carbonates situés à leur contact. La seconde raison est que, dans aucun des gisements de la Sioule, on ne peut déceler de gradient de concentration en Ba depuis la périphérie vers le centre des lentilles carbonatées, ni même pour Na ou K, plus mobiles.

Mis à part le gisement de la Chaume-des-Veaux, les teneurs en strontium ne sont pas exceptionnelles et l'on en rencontre d'aussi élevées dans les faciès sapropélifères et lacustres. Se fondant sur d'apparents gradients de concentration à Malmouche et Moureuille, on ne peut supposer un enrichissement du carbonate aux dépens de l'encaissant, car celui-ci est trois ou quatre fois plus pauvre en strontium que celui-là. Les teneurs simultanément élevées en Sr et le fait qu'elles induisent des rapports Sr/1 000 Ca (tableau 89) du même ordre, tendent à rapprocher étroitement les trois gisements, surtout Moureuille de Malmouche, avec respectivement des valeurs de 0,89 et 0,86. On se souviendra avec Kulp et al. (1952), que la constance de tels rapports implique des conditions identiques de sédimentation.

L'étain pouvant atteindre dans les échantillons de chaque gisement des concentrations supérieures à 10 p. p. m. et le gallium, dont les teneurs témoignent d'une influence continentale certaine et sont généralement plus élevées que ce que l'on a pu observer dans l'ensemble des roches sédimentaires, offrent autant de paramètres qui rapprochent les trois gisements.

Le bore est réparti de telle manière qu'il induit dans chaque lentille des rapports  $10^3 B/K_2O$  du même ordre (11 à 14).

Les quantités de magnésium paraissent en moyenne d'une grande constance dans l'ensemble de tous les gisements et malgré certaines variations locales, sont imputables à des dolomitisations secondaires partielles (05 ou 25). Ainsi, le rapport moyen  $MgO/CaO$  présente, d'une lentille à l'autre, une importante sta-

bilité, surtout entre la Chaume-des-Veaux et Moureuille, si l'on excepte l'échantillon 2568.

Les rapports  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  (tableau 89) semblent presque identiques dans les trois gisements, variant de 0,18 (Moureuille) à 0,21 (La-Chaume-des-Veaux).

En fait, si les trois affleurements ne montrent pas toujours très exactement les mêmes propriétés, les ordres de grandeur des phénomènes sont respectés. Présentant avec l'un ou l'autre des gîtes une série de relations étroites, Moureuille est un relais géochimique aussi bien que géologique entre Malmouche et la Chaume-des-Veaux.

Ainsi, les rapports  $\text{MgO}/\text{CaO}$  identiques (0,09),  $\text{Ni}/\text{Cu}$  inférieurs à 1, les teneurs en bore, en fer, en  $\text{H}_2\text{O}^-$  et en cuivre rapprochent davantage Moureuille de la Chaume-des-Veaux, tandis que les rapports  $\text{Ba}/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  et surtout  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  supérieur à 1, malgré l'influence détritique manifeste, établissent une correspondance plus étroite entre Moureuille et Malmouche. A propos de ces deux gisements, un examen rapide de leur encaissement n'est pas non plus à négliger. En effet, on se souviendra que l'on peut y observer des concentrations importantes en sulfures dans leurs premiers bancs silicatés supérieurs.

Il n'entre pas dans notre intention de faire de cette zone sulfurée un niveau repère d'origine antémétamorphique. En effet, il est plus raisonnable de penser que cette accumulation est le résultat d'une diffusion synmétamorphique du soufre (élément éminemment mobile) depuis la lentille carbonatée vers l'encaissant, où il se trouve bloqué par les premiers bancs silicatés. Une partie de S a pu être libérée au moment de l'introduction du fer dans la trémolite ou l'épidote. Cette migration vers les silicates est d'autant plus probable qu'elle se trouve corroborée par deux faits :

a) la même accumulation\* préférentielle, à l'intérieur de la lentille de Moureuille, mais en position intermédiaire à la base des cipolins en plaque de la zone supérieure, au contact du banc massif d'amphibolo-gneiss ;

b) le gradient des concentrations en fer, qui systématiquement s'accroît dans différents gisements, depuis leur zone médiane jusque vers leur périphérie (Malmouche - La Chaume-des-Veaux) ou vers le banc silicaté le plus voisin (Moureuille).

Cette idée admise, il est facile de concevoir, compte tenu des sul-

---

\* : Indépendamment du niveau sulfuré concentré à la périphérie (1868).

fures restant encore à l'état diffus dans les carbonates, l'importance considérable de la phase sulfurée ou sulfatée du sédiment originel. C'est en définitive, plus cette ancienne accumulation du soufre à travers les calcaires que l'existence de niveaux sulfurés au contact cipolin - gneiss qui implique véritablement une corrélation entre les gisements concernés. Ceci apporte, en effet, à la formation des sédiments correspondants, des conditions de dépôt non seulement particulières, mais identiques.

Les teneurs de certains éléments en traces des gneiss encaissant les cipolins de Moureuille et Malmouche peuvent également être très significatives d'une identité d'environnement géochimique. On citera surtout le strontium et le baryum. En effet, lorsque l'on passe des carbonates au gneiss, les concentrations en Sr décroissent brutalement de plusieurs centaines de p. p. m., se situant autour de 230 p. p. m. à Malmouche et de 380 p. p. m. à Moureuille. Simultanément, le baryum s'accroît considérablement pour atteindre des teneurs qui de surcroît sont exactement du même ordre dans les deux gisements : 1 800 à 2 000 p. p. m. à Malmouche, 1 900 à 2 400 p. p. m. à Moureuille.

On pourrait également invoquer l'accroissement simultané du plomb et du cuivre qui titrent respectivement à Moureuille 98 et 640 p. p. m. (en 1868) et à Malmouche 38 et 76 p. p. m. (en 0768). Cependant, outre que ces valeurs ne sont pas directement comparables, elles n'ont certainement pas une origine sédimentaire et c'est au même phénomène de migration synmétamorphique du soufre qu'il faut rattacher ces accumulations. En effet, Cu et Pb sont fondamentalement chalcophiles et trouvent leurs concentrations maximums dans la zone à sulfures (0768). Un mètre au-delà de cette zone, les titres diminuent dans le rapport 1/2. De plus, des analyses diffractométriques montrent que Cu se trouve sous forme de covellite (Malmouche) ou de chalcopyrite (Moureuille). Enfin, le nickel, fidèle compagnon du cuivre en ce qui concerne les pouvoirs migrateurs en solution, ne présente aucune concentration anormale dans les gneiss encaissants. Donc, les teneurs en Cu et Pb en 07 et 1868 sont d'ordre purement métamorphique.

Enfin, confirmant l'identité des différents gisements telle qu'elle pouvait apparaître lors des précédentes études, les corrélations totales, effectuées pour chaque gisement et dans lesquelles s'inscrivent les nouveaux éléments-traces étudiés, font bien de Moureuille le terme de passage entre Malmouche et la Chaume-des-Veaux. En effet, entre Moureuille et Malmouche, suite à la présence du baryum, on observe trois nouvelles dépendances positives concernant les couples (Ba - SiO<sub>2</sub>), (Ba - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Ba - K<sub>2</sub>O), ainsi que l'antagonisme (Ba - CaO). Entre Moureuille et la Chaume-des-Veaux, existent les dépendances positives (Ba - Na<sub>2</sub>O) très importantes, (B - SiO<sub>2</sub>) et l'antagonisme (B - CO<sub>2</sub>).

## II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SIOULE

Tant de fortes présomptions font que les calcaires métamorphiques de la Sioule ont en fait une origine commune et autorisent à en considérer les divers gîtes comme un seul et même ensemble. Il convient dès lors d'étudier le comportement des éléments chimiques qui le caractérisent, au sein des corrélations totales et partielles.

### 1) Corrélations totales

Un intérêt nouveau réside dans l'étude des corrélations au sein de ces carbonates, en ce sens que l'on va pouvoir observer le comportement et l'influence du baryum, puisque tous les échantillons en contiennent des teneurs supérieures à 200 p. p. m.

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 85)

Antagoniste de  $\text{CaCO}_3$ , on trouve un important groupement, intensément covariant, qui comporte  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cet ensemble paraît dominé par la dépendance des éléments des couples ( $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ) ou ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ). C'est d'ailleurs par l'intermédiaire du premier couple que  $\text{FeO}$  se rattache à la phase silicatée.

En face de ce groupement, on notera la dépendance positive des éléments du couple ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) qui se perpétue dans les autres relations, en ce sens que toutes leurs corrélations sont soit totalement logarithmiques, soit améliorées par le logarithme de leur teneur propre. Par suite des relations de  $\text{MnO}$  avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , on pourrait penser que le manganèse est dans le cas présent occlus dans les micas, en remplacement diadochique de  $\text{Fe}^{2+}$ . Néanmoins, on n'observe pas de relation entre  $\text{H}_2\text{O}^-$  et  $\text{MnO}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  ou  $\text{FeO}$ . Il ne serait pas improbable que le manganèse se situe à l'extérieur de la phase cristalline silicatée, vu sa distribution lognormale et que sa liaison avec la silice soit induite par un tiers élément. En effet,  $\text{Mn}$  est fortement chalcophile et il interviendrait en remplacement diadochique de  $\text{Fe}^{2+}$ , au niveau des sulfures. Il est en effet important de constater qu'il existe jusqu'à 0,12 % de  $\text{MnO}$  dans les niveaux sulfurés, situés au sommet de la lentille de Moureuille (1768). Il est probable que la cohésion du couple ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) résulte de la précipitation synsédimentaire du manganèse, sous forme de  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . Ceci n'aurait rien d'étonnant, la quasi totalité du manganèse est précipitée sous cette forme en arrivant en mer et les carbonates étudiés offrent une très nette influence de la lignée détritique.

Tableau 85

Corrélations totales "majeurs-mineurs" dans  
les calcaires métamorphiques de la série de la Sioule

	:SiO <sub>2</sub>	:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,86	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:-0,76a:	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	: 0,56a:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	:-0,91°:	-0,88°:	:	:	:	:	:	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,82	: 0,84	:	:-0,80a:	:	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	: 0,95	: 0,88	:	: 0,63°:	-0,87a:	0,91	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,82	: 0,89	:	:-0,64a:	0,78a:	0,80	:	:	:	:
MnO	: 0,50*	: 0,49*	:	:	:	:	:	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,90:	0,83	:	:-0,79a:	0,87	:	: 0,74°:	:	:	:
H <sub>2</sub> O	: 0,56*	: 0,62*:	-0,50°:	:-0,50	:	: 0,92	:	: 0,57*:	:	:
CO <sub>2</sub>	:-0,97°:	-0,81a:	:-0,55	: 0,83*:	-0,84°:	-0,96°:	-0,84°:	:	:-0,92°	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : liaisons "Log-Log"

Liaisons "semi-Log" : a, affecter du logarithme les oxydes de la ligne supérieure

Presque toutes les liaisons avec CaCO<sub>3</sub> sont plus étroites en utilisant les logarithmes des concentrations en CaO ou CO<sub>2</sub> ; cependant, les améliorations constatées ne sont que de l'ordre de quelques pourcents.

Enfin, MgO semble totalement indépendant de son environnement géochimique. Cette indépendance en corrélation totale vis-à-vis des majeurs tels que SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CaO, n'a jusqu'à présent été observée que dans le faciès lacustre.

#### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 86)

En considérant l'influence des "majeurs-mineurs" sur les traces, on retrouve les corrélations issues de l'antagonisme entre CaCO<sub>3</sub> et le groupement dont les termes ont été précisés ci-dessus.

Trois éléments traces seulement participent à la covariance des "majeurs-mineurs" et voient leurs distributions contrôlées par ces derniers ; ce sont le bore, le cuivre et le baryum. En particulier, B et Ba sont directement liés aux alumino-silicates sodipotassiques, peut-être au niveau des mêmes structures (étant significativement interdépendants). De plus, la distribution de ces deux éléments est à tendance nettement arithmétique et à l'instar de ce qui se produisait dans le calcaire métamorphique de Moureuille,

ils sont simultanément liés aux mêmes oxydes. On remarquera néanmoins que la relation positive la plus intense du bore se porte sur la silice, celle du baryum sur le sodium et le potassium. Etant donné que  $Ba^{2+}$  est presque exclusivement orthoclasiqne, la liaison  $(Ba - Na_2O)$  s'explique par une interdépendance des deux termes avec  $K_2O$  ou comme témoin d'une relation synsédimentaire. On pourrait invoquer la présence d'orthose perthitique, mais ce minéral n'a pas été observé en lame mince. Quant au cuivre, son antagonisme avec le calcium et avec le nickel étonne a priori. Néanmoins, grâce à la forme de sa répartition (lognormale), on comprend facilement que sa relation avec  $SiO_2$  n'est due qu'à un tiers phénomène. En effet, on se rappellera de l'accroissement des teneurs en Cu à la périphérie des gisements, pour atteindre des titres très élevés dans les niveaux sulfurés. Nul doute que le cuivre, par ses propriétés géochimiques, a suivi le soufre dans sa migration vers le gneiss encaissant ou les niveaux les plus silicatés (d'où la relation positive  $SiO_2 - Cu$ ). Ceci explique également sa séparation avec le nickel (sidérophile). Le fait est que les teneurs en Ni ne s'élèvent aucunement lorsque l'on passe des carbonates à l'encaissant, elles auraient même plutôt tendance à s'effondrer à Malmouche. D'ailleurs, Ni est également opposé à la silice, comme dans toutes les roches carbonatées sédimentaires.

On retiendra donc que l'antagonisme (Cu - Ni) est le résultat d'un phénomène synmétamorphique, en milieu carbonaté sulfuré.

Du point de vue des autres éléments traces, le gallium et le vanadium sont indépendants, tandis que l'étain présente une distribution lognormale, apparemment contrôlée par CaO. Le strontium et le plomb interviennent peu mais l'indépendance de Pb n'est pas totale, en ce sens qu'également chalcophile, il a tendance à se rassembler au niveau des sulfures et par cela même entre en corrélation positive avec Cu.

En résumé :

- la silice est directement ou indirectement responsable de la répartition de B, Cu et Ba ;
- la chaux contrôle la distribution de l'étain ;
- B et Ba ont des distributions normales ;
- Sn et Cu ont des distributions lognormales.

## 2) Corrélations partielles (tableau 87)

Il s'agit essentiellement des corrélations partielles à trois variables, étant donné que pour la série de la Sioule, le nombre des prélèvements à concen-

tration relativement homogène en CaO n'atteint pas 22 (!). Elles permettent de trancher dans la désignation du couple directeur du groupement silicaté mis en évidence en corrélations partielles. Il s'agit en définitive de (Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O) qui conserve une liaison "partielle" aussi intense (0,91) qu'en corrélations totales. Il est important d'insister sur ce fait puisque de l'orthose perthitique n'a pu être observé.

Tableau 86

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires métamorphiques de la Sioule

	B	Pb	Sn	Cu	Ni	Sr	Ba
SiO <sub>2</sub>	0,84			0,78 <sup>*</sup>	-0,50°		0,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67		-0,59a	-0,52a			0,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0,51°	
FeO		0,51a		0,63			
CaO	-0,90°		0,64 <sup>*</sup>	-0,66a			-0,75°
Na <sub>2</sub> O	0,73		-0,55a				0,94
K <sub>2</sub> O	0,79			0,67 <sup>*</sup>			0,91
TiO <sub>2</sub>	0,59						0,82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,69			0,58°			0,88
H <sub>2</sub> O	0,68a			0,56a	-0,83		
CO <sub>2</sub>	-0,76°			-0,63			-0,89°
B			-0,60a	0,53 <sup>*</sup>	-0,610		0,64
Pb				0,49 <sup>*</sup>			
Cu					-0,63°		

<sup>\*</sup>, a, ° : conventions habituelles (c f. tableau 85)

Or on se rappellera l'intense relation qui unit le baryum au sodium et simultanément, à SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O. Puisque Ba est très rarement plagioclasique et pour rendre compte de sa liaison avec Na<sub>2</sub>O, (la plus intense), on se trouve dans l'obligation d'invoquer, dans les bancs les plus silicatés, la présence d'individus minéralogiques du type hyalophane : (K, Na, Ba) AlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. D'autant que certains niveaux, les plus riches en baryum (à Moureuille), sont généralement feldspathiques et contiennent les paragenèses caractéristiques

(!) : c f. les moyens statistiques, volume II.

de la présence de tels minéraux : plagioclase + quartz + clinozoïsite + sphène, (W. A. Deer et al., 1963 b). Ce fait corrobore parfaitement les observations de feldspaths à réfringence peu commune, effectuées à Moureuille en 13 et 1768. Bien qu'assez rares, les feldspaths lourds sont des minéraux pouvant apparaître lors du métamorphisme des calcaires, en particulier des dolomies (M. Roubault et al., 1963). L'ensemble étant de plus confirmé par une corrélation partielle ( $Al_2O_3 - Na_2O$ ), cet exemple, à l'instar des minéraux illitiques prévus dans certains sédiments carbonatés, illustre l'importance des renseignements, a priori tout à fait inattendus, que peuvent apporter les corrélations totales.

$P_2O_5$  présente le plus grand nombre de corrélations confirmées, tandis que la dépendance positive ( $CaO - CO_2$ ) est infirmée par un fort coefficient.

On remarquera que MgO, qui n'avait aucune relation significative en corrélation totale, présente quatre antagonismes partiels, aussi bien vis-à-vis de la phase silicatée ( $SiO_2, Al_2O_3$ ) que de la phase carbonatée ( $CaO, CO_2$ ). Ou bien MgO est antérieur au métamorphisme et son dépôt dans un milieu à importante salinité s'effectue **après** la précipitation de la plupart des autres ions : ses rapports avec le milieu sont alors quelconques. Ou bien MgO est dû à des migrations symmétamorphiques, parfaitement anarchiques. Mais cette solution est difficile à retenir, car, à l'exception de quelques échantillons, on constate une parfaite homogénéité des teneurs en magnésie lorsque l'on passe d'un gisement à l'autre et il n'apparaît, à l'intérieur d'une même lentille, aucun gradient de concentration pour MgO.

Tableau 87

Corrélations partielles dans  
les calcaires métamorphiques de la Sioule

	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$	$P_2O_5$	$CO_2$
$SiO_2$	: - 0,98	: - 0,76°	:	:	:	: 0,53	: - 0,96
$Al_2O_3$	: - 0,87	: - 0,71°	: 0,54	:	:	: 0,57	: - 0,88
CaO	:	: - 0,78°	:	:	:	:	: - 0,74*
MgO	:	:	:	:	:	:	: - 0,74°
$Na_2O$	:	:	:	: 0,91	: 0,72	: 0,88	:
$K_2O$	:	:	:	:	: 0,79	: 0,93	:
$TiO_2$	:	:	:	:	:	: 0,74	:
:	:	:	:	:	:	:	:

\* , ° , conventions habituelles (c f. tableau 85)



En définitive, du point de vue des relations confirmées, on peut citer parmi les majeurs-mineurs :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{SiO}_2 - \text{lnCaO}$	= -0,91	-0,98	99 %	;	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{lnCO}_2$	= -0,81	-0,88 99 %
$\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,90	0,53	95 %	;	$\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$	= 0,91	0,91 99 %
$\text{SiO}_2 - \text{lnCO}_2$	= -0,97	-0,96	99 %	;	$\text{TiO}_2 - \text{lnNa}_2\text{O}$	= 0,78	0,72 99 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{lnCaO}$	= -0,88	-0,87	99 %	;	$\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,87	0,88 99 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	= 0,84	0,54	95 %	;	$\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	= 0,80	0,79 99 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,83	0,57	95 %	;	$\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,92	0,93 99 %
					$\text{TiO}_2 - \text{lnP}_2\text{O}_5$	= 0,74	0,74 99 %

### III. ORIGINE DES CALCAIRES METAMORPHIQUES DE LA SIOULE

Si l'on étudie la composition chimique moyenne de ces calcaires, le premier point qu'il importe de fixer est relatif à la dispersion des teneurs en éléments (tableau 88). Aucun élément en trace ne présente d'écart relatif inférieur à 10 %. Si des corrélations doivent être envisagées avec ces roches, il sera délicat de faire des comparaisons au niveau des concentrations proprement dites. L'utilisation des rapports de paires d'éléments (N. M. Strakov, 1957) ou l'examen des combinaisons de relations statistiques seront vraisemblablement beaucoup plus utiles.

Néanmoins, si l'on considère comme relativement stables les concentrations des éléments ou oxydes dont les écarts relatifs sur les valeurs moyennes sont inférieurs à 20 %, on peut écrire que dans les calcaires métamorphiques de la Sioule :

42,5 %	< CaO	< 48 %
35,5 %	< CO <sub>2</sub>	< 40,5 %
3,4 %	< MgO	< 4,86 %
	MnO	= 0,02 %
8 p. p. m.	< Sn	< 12 p. p. m.
6 p. p. m.	< Ga	< 8 p. p. m.
589 p. p. m.	< Sr	< 759 p. p. m.

Il est à présent possible d'essayer de comparer l'ensemble des roches métamorphiques étudiées dans ce chapitre aux données nombreuses qui ont pu être mises en évidence dans les roches sédimentaires carbonatées.

#### 1) Teneurs globales et intervalles de variations

A priori, et sans rien préjuger de la suite, la simple lecture des analyses chimiques laisse poindre une participation assez large de la lignée détritique dans l'édification de certains bancs. Etant donné la signification accordée à la présence du baryum, il se précise que la zone de sédimentation était très proche de la zone d'altération ou d'érosion et comprenait probablement une roche éruptive à caractère acide dominant.

Plus précisément, si l'on compare les concentrations moyennes de certains éléments, ainsi que leurs intervalles de variation (chapitre IX, fig. 16 et 17), on peut constater les faits suivants :

- les teneurs moyennes en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (de 0,61 à 1,35), ainsi que les limites inférieures en bore et en alumine, sont communes aux faciès coquilliers, à Foraminifères benthoniques, sapropélifères et lacustres ;

- la limite supérieure de la chaux, plus basse que la limite inférieure du plus détritique des faciès (soit le faciès lacustre), éliminé définitivement les faciès crinoïdiques, récifaux, oolitiques et à Foraminifères planctoniques. On soulignera qu'il n'était pas possible de les différencier par l'intermédiaire de  $\text{CO}_2$ , dont les teneurs originelles furent vraisemblablement plus élevées par suite de la migration de ce gaz lors des réactions de métamorphisme ;

- $\text{Na}_2\text{O}$  (de 0,05 à 0,39) intéresse tous les faciès, mais seul le faciès lacustre présente une valeur supérieure de l'intervalle de variation et suffisamment élevée pour contenir la moyenne considérée ;

- les limites de  $\text{K}_2\text{O}$  du faciès lacustre recouvrent entièrement celles de la Sioule (de 0,15 à 0,43), dont la moitié inférieure de l'intervalle reste quand même commune aux calcaires coquilliers sapropélifères et à Foraminifères benthoniques ;

- le strontium assure un rapprochement étroit avec le faciès lacustre, en ce sens que son intervalle de variation englobe entièrement celui des cipolins de la Sioule, à l'exclusion de tout autre faciès.

- Enfin, la seule présence des teneurs exceptionnelles en baryum ne laisse vraiment hésiter qu'entre l'origine précisée par le strontium et une quelconque calcarénite pouvant avoir bénéficié d'apports détritiques en provenance de la désagrégation d'une roche plutonique acide.

Remarque : L'ordre de dispersion des teneurs ne présente en définitive qu'un intérêt assez mince, surtout en ce qui concerne les traces. Les migrations plus ou moins poussées de certains éléments par rapport à d'autres, stables, ont vraisemblablement un rôle dans ce désordre apparent.

Tableau 88

Composition chimique moyenne  
des calcaires métamorphiques de la Sioule

	: Moyennes : sur 17 éch. :	: Variances	: Ecart types : $\sigma$	: $\sigma t$ : $m$	: Ecart : relatifs en %
SiO <sub>2</sub>	: 5,68	: 39,96	: 6,32	: 3,25	: 57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 2,67	: 6,93	: 2,63	: 1,35	: 51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,98	: 0,50	: 0,71	: 0,37	: 38
FeO	: 0,19	: 0,01	: 0,10	: 0,05	: 26
CaO	: 45,37	: 28,12	: 5,30	: 2,73	: 6
MgO	: 4,13	: 2,00	: 1,41	: 0,73	: 18
Na <sub>2</sub> O	: 0,22	: 0,12	: 0,34	: 0,17	: 77
K <sub>2</sub> O	: 0,29	: 0,08	: 0,28	: 0,14	: 48
TiO <sub>2</sub>	: 0,07	: 0,005	: 0,07	: 0,04	: 58
MnO	: 0,02	: 0,00	: 0,007	: 0,004	: 20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,22	: 0,03	: 0,18	: 0,09	: 41
H <sub>2</sub> O	: 0,50	: 0,09	: 0,30	: 0,15	: 30
CO <sub>2</sub>	: 37,96	: 24,66	: 4,97	: 2,56	: 7
p.p.m.					
B	: 23,53	: 268,72	: 16,39	: 8,43	: 36
Pb	: 8,00	: 11,76	: 3,43	: 1,76	: 22
Sn	: 10,12	: 15,63	: 3,95	: 2,03	: 20
Ga	: 7,29	: 2,91	: 1,71	: 0,88	: 12
Cu	: 9,24	: 37,36	: 6,11	: 3,14	: 34
Ni	: 9,06	: 34,06	: 5,84	: 3,00	: 33
Sr	: 674	: 27 246	: 165	: 85	: 13
Ba	: 583	: 102 567	: 320	: 165	: 28
	:	:	:	:	:
V	: de l'ordre de 6 p. p. m.				
	:	:	:	:	:

La limite de confiance est à 95 %,  $t = 2,120$

2) Les rapports entre paires d'éléments (tableau 89)

Il est évident que si l'on considère la valeur du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bien que fluctuant d'un gisement à l'autre, elle est largement supérieure à l'unité et à Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O (0,89), que l'on s'adresse à la valeur moyenne du rapport (2,21) ou au rapport des valeurs moyennes (2,13) très voisines l'une de l'autre, comme on peut le constater.

Ceci est caractéristique d'une influence détritique nette. Si l'on s'en rapporte au tableau IX (volume II), où les valeurs correspondant aux calcaires lacustres ont été intentionnellement omises, par suite de l'énorme divergence d'origine constatée, le calcaire sapropélicifère (2,55) paraît le plus proche de la série étudiée. D'ailleurs, on rappellera qu'à l'Oligocène de Chaptuzat, également très baryfère, correspond un rapport supérieur à 14.

On ne considèrera pas immédiatement  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , l'origine des teneurs en sodium n'étant pas simple. En effet, habituellement, dans les roches sédimentaires, à un rapport de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  élevé, correspond une prédominance de la lignée chimique, par manque de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  restant toujours stable mais faible. Présentement,  $\text{Na}_2\text{O}$  peut s'accroître dans des proportions assez considérables (Malmouche, Moureuille).

$\text{MgO}/\text{CaO}$  ne peut s'utiliser raisonnablement dans des comparaisons avec les échantillons des roches sédimentaires étudiées. En effet, il atteint en moyenne de l'ordre de 10 fois celles de ces prélèvements. On rappellera que dans la mesure du possible, les calcaires dolomités ont été exclus des prélèvements sédimentaires. La quantité de  $\text{MgO}$  présentée, s'accorde d'ailleurs assez mal avec le type de calcaire lacustre étudié :  $\text{MgO}$ , très soluble dans l'eau douce, n'a pu, en effet, y précipiter.

$\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  (0,98), suffisamment constant d'un gisement à l'autre pour leur donner des types de sédimentation identique, se trouve exactement dans l'intervalle de variation des calcaires lacustres, mais le mode situé entre 0,6 et 1 dans la Sioule est à peu près le même que celui des calcaires sapropélicifères lorsque l'on a fait intervenir les éléments lacustres du Lutétien de l'Hérault.

$10^3\ \text{B}/\text{K}_2\text{O}$  (8) n'est pas suffisamment isolé pour que l'on puisse en tirer quelques renseignements. Enfin, si l'on utilise d'autres traces, l'association  $\text{Ga}/\text{Pb} < 1$  et  $\text{Cu}/\text{Pb} > 1$  est également une caractéristique des calcaires lacustres.



### 3) Corrélations

Considérons à présent l'ensemble des informations qu'il est possible de tirer de l'étude des corrélations totales et partielles.

#### a) Fréquence d'intervention

Si l'on étudie dans les calcaires métamorphiques de la Sioule la fréquence d'intervention des éléments majeurs dans des corrélations totales

---

Note : Il n'est guère possible de considérer le rapport  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le métamorphisme paraissant faire intervenir un phénomène de réduction (ch. XIV).

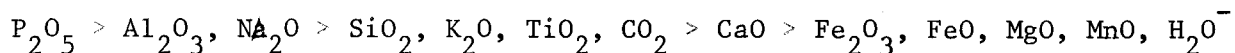
Tableau 89



Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1000 Ca	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$	MgO/CaO	$\bar{m}_4$	Ba/ $\text{Na}_2\text{O}$	$\bar{m}_5$	$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\bar{m}_6$
0168	0,17		0,66		1,73		0,07		0,24		0,26	
0268	1,11		0,73		0,64		0,04		0,26		0,20	
0368	0,91	1,08	0,86	0,89	1,33	1,07	0,09	0,07	0,42	0,35	0,16	0,19
0468	2,67		1,08		1,07		0,10		0,38		0,23	
0568	0,57		0,95		0,68		0,09		0,43		0,14	
0668	n. d.		1,07		2,20		0,06		0,41		n. d.	
=====												
0969	2,27		1,55		1,24		0,13		0,11		0,25	
1068	1,20		0,58		2,20		0,09		0,41		0,10	
1168	0,37	2,10	0,69	0,86	0,88	1,07	0,06	0,09	0,64	0,37	0,15	0,18
1268	2,94		0,62		0,38		0,12		0,39		0,15	
1568	3,13		0,86		0,64		0,05		0,27		0,26	
=====												
2068	0,83		1,50		0,50		0,08		0,35		0,06	
2168	4,19		1,28		0,33		0,11		0,44		0,22	
2268	5,81	3,32	1,32	1,16	0,19	0,36	0,11	0,11	0,62	0,47	0,28	0,21
2368	1,62	3,71	0,49		0,42		0,08	0,09*	0,35		0,35	
2468	3,03		1,40		0,31		0,21		0,56		0,17	
2568	3,91		0,95		0,38		0,10		0,54		0,17	
Moyenne générale:	2,21			0,98		0,89		0,09		0,40		0,19

\* : indépendamment de 2468

confirmées par les corrélations partielles, il vient :



CaO et  $CO_2$  sont voisins dans un rang intermédiaire et ceci ne s'était produit que dans l'étude du faciès lacustre où l'on observe aussi  $Fe_2O_3$  exactement à la suite de  $CaCO_3$ . Mais, fait encore plus remarquable, si l'on s'adresse aux oxydes occupant les cinq premiers rangs, on trouve exactement, bien que dans un ordre légèrement différent, dans les calcaires lacustres,  $Na_2O$  occupant présentement le troisième rang. On a déjà relevé que l'importante covariance de  $Na_2O$  était rare et ne s'observait que dans les faciès oolitiques et lacustres, avec une prédominance pour de dernier (second rang).

#### b) Liaison

Ici encore, on tend vers une origine lacustre, Lors de l'étude des corrélations totales en antagonisme avec  $CaCO_3$ , apparaît le même groupement covariant ( $SiO_2 - Al_2O - Na_2O - K_2O - TiO_2$ ) contrôlant la distribution des traces et en apparence guidé par l'étroite cohésion ( $SiO_2 - K_2O$ ), relation la plus intense du groupement précité, aussi bien dans les calcaires lacustres que dans le cas présent.

Si l'on compare maintenant la nature et le nombre des couples d'éléments "majeurs-mineurs" dont les relations significatives sont confirmées par les corrélations partielles (tableau X, volume II), on constate que les faciès oolitiques, à Foraminifères benthoniques et lacustres contiennent (différemment quant à leur nature) le plus grand nombre de corrélations communes avec ce que l'on observe dans la Sioule. On pourrait momentanément mettre de côté le faciès marin oolitique par suite des divergences d'influence (chimique ou détritique) décelées dans la précédente étude des concentrations de différents éléments et de leurs rapports. Quant à choisir entre les deux autres origines, on est tenté de conserver le faciès lacustre, car l'apparition de la liaison ( $Al_2O_3 - Na_2O$ ) est unique et ne correspond qu'à ce faciès. Encore faut-il rappeler qu'elle est surtout imputable au sédiment du type calcarénite.

Les corrélations totales, dans lesquelles les traces jouent un rôle, sont moins rigoureuses en ce qui concerne l'établissement des limites de faciès, Néanmoins, elles éliminent totalement les origines crinoïdiques, récifales, à Foraminifères benthoniques et planctoniques.

Les calcaires métamorphiques de la Sioule, lorsque l'on fait intervenir les traces, présentent dix liaisons communes avec les calcaires coquilliers, oolitiques et lacustres. Cependant, les deux derniers faciès (par suite de l'influence commune de l'Oligocène de Chaptuzat) ont en supplément des cor-

rélations totales correspondantes, uniquement décelées dans la Sioule.

D'après cet unique ensemble de faits, l'origine des cipolins de la Sioule aurait donc une tendance plus étroite pour l'un ou l'autre des deux types oolitique ou lacustre. Cependant, un fait important apparaît dans le rapprochement intense du faciès sapropélicifère présentant 12 relations communes avec les cipolins de la Sioule ; les dépendances ( $K_2O - Cu$ ) et ( $P_2O_5 - Cu$ ) positives sont décelées uniquement dans ces deux séries de roches.

#### IV. CONCLUSIONS

Il est à présent évident que tout un faisceau de propriétés géochimiques converge et tend à favoriser, pour les calcaires métamorphiques de la Sioule, l'hypothèse d'une origine lacustre à forte influence détritique.

Cependant, il faut convenir que cette solution n'est pas totalement satisfaisante, car pour y aboutir, il a fallu faire abstraction d'un certain nombre de propriétés chimiques relatives aux teneurs en magnésium (qui ne cadre pas avec une sédimentation en eau douce), en sodium, en soufre et en graphite, tandis que certaines propriétés statistiques accordent à l'origine des carbonates métamorphiques une tendance parfois différente, voir même avec une intensité supérieure ; tel est le cas de l'intervention des traces dans les corrélations totales ou du mode Sr/1 000 Ca. Il est donc possible que l'origine des cipolins soit plus complexe et résulte de l'intervention de plusieurs effets, chacun se rapportant à un faciès différent.

Ainsi, pressentie dans les écarts sur les teneurs moyennes, mise en évidence par les corrélations avec les traces, par le rapport  $Na_2O/K_2O$  et par le mode Sr/1 000 Ca l'influence sapropélicifère doit être retenue ; elle est, en effet, corroborée par le graphite largement répandu à l'état diffus, ainsi que par l'abondance des sulfures. Ce fait présente une grande importance car il implique un certain isolement du bassin de sédimentation (A. Carozzi, 1953) et peut expliquer la fixation brutale d'une partie du baryum, cet élément ayant trouvé suffisamment d'ions  $SO_4^-$  pour précipiter en abondance.

Ce type de sédimentation peut aller de pair avec une augmentation non négligeable de la salinité du milieu de dépôt et ceci rendrait plus compréhensibles les concentrations et la distribution du magnésium. En effet, les teneurs en MgO sont beaucoup plus élevées que dans n'importe quel faciès étudié (indépendamment de la dolomitisation), et présentent surtout une exceptionnelle stabilité à travers les trois gisements :

0368	4,63 % de MgO
0468	4,63 % de MgO
0568	4,23 % de MgO

1068	4,43 % de MgO
2168	4,83 % de MgO
2268	4,63 % de MgO
2368	4,03 % de MgO
2568	4,43 % de MgO

Bien entendu, on peut invoquer une dolomitisation secondaire pour expliquer ces hautes teneurs. Elle est d'ailleurs effective, mais seulement dans certains bancs où elle se trouve d'ailleurs largement confirmée par une chute brutale des titres en strontium (2468). Cependant, la proposition inverse n'est pas toujours vraie et aux plus faibles teneurs en MgO ne correspondent pas systématiquement les titres les plus élevés en Sr. Il est d'autre part difficile de croire que la stabilité de MgO dans plus de 50 % des échantillons résulte d'une dolomitisation secondaire, phénomène éminemment anarchique, comme on pourra l'observer dans les calcaires métamorphiques des Vosges. Il est certainement plus probable que la quantité de MgO, voisine de 4 %, est originelle et que par augmentation de salinité du milieu de dépôt, a précipité une certaine quantité de dolomite. D'ailleurs, l'intervention de la dolomite corrobore parfaitement la tendance sapropélicifère qui se fait jour à travers certaines propriétés. Ainsi, Carozzi (1953) concluant sur l'origine primaire des dolomies affirme : "Les sédiments engendrés dans ces conditions sont à grain fin, azoïques, mais riches en matières organiques".

Enfin, les concentrations en  $\text{Na}_2\text{O}$  sont tout à fait inhabituelles, et si l'intervalle de variation correspondant englobe tous les faciès, la limite supérieure du plus détritique d'entre eux ne se situe qu'au niveau de la valeur moyenne de la Sioule et ceci à l'instar des teneurs en alumine (la corrélation totale  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  est intensément confirmée par les corrélations partielles). De plus,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  offre à Malmouche et Moureuille des valeurs très élevées, compte tenu de celles simultanément observées pour  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il semble évident que ces deux processus reflètent les propriétés chimiques de la zone d'alimentation et qu'en ce qui concerne Malmouche et Moureuille, le sodium n'a pas encore eu le temps de passer en solution ; la configuration du bassin d'alimentation n'a pas permis aux solutions sodiques de s'échapper ou de se diluer, ce qui corrobore l'hypothèse supposant étroites les limites de la zone sédimentaire. Il est vraisemblable que les deux phénomènes doivent être simultanément retenus ; l'on peut, en effet, s'en apercevoir en comparant la Chaumes-Veaux aux autres gisements. Les teneurs en MgO, en bore et en strontium y sont égales ou plus élevées que dans les autres gisements. La salinité devait donc y être sensiblement la même. Cependant, le rapport des valeurs moyennes



$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}^*$  voisin de 1 ailleurs, (1 à Malmouche, 0,92 à Moureuille) tend vers 0,36. La séparation des éléments K - Na intervient donc entre Moureuille et la Chaume-des-Veaux. Du sodium passe en solution (!), tandis que le potassium reste fixé ( $\text{K}_2\text{O}$  possède à la Chaume-des-Veaux un titre intermédiaire entre Malmouche et Moureuille). Le facteur distance a donc joué un rôle ayant permis une destruction des minéraux sodiques très sensibles. D'ailleurs, avec l'éloignement de la zone d'alimentation, on constate à la Chaume-des-Veaux une nette régression du baryum, dont la concentration moyenne est deux fois plus faible qu'à Moureuille. Néanmoins, cette variation de distance ne doit pas être considérable\*\*, car Ba offre encore des concentrations nettement supérieures à son "clarke" dans les roches carbonatées et l'on se souviendra que les solutions saturées en bicarbonate sont les plus agressives, entraînant l'altération des silicates, à basse température (E. T. Degens, 1965).

En définitive, vu la convergence des faits, il est hautement probable que les calcaires métamorphiques de la Sioule trouvent simultanément leur origine dans un même milieu lagunaire, à caractère sapropélicifère, bénéficiant d'apports détritiques en provenance d'une zone d'alimentation sodi-potassique proche.

L'augmentation progressive de la salinité aurait déterminé l'installation d'un sapropèle silico-carbonaté par destruction des organismes. La concentration en ions  $\text{SO}_4^-$  résultant de cette double occurrence pourrait d'ailleurs, en partie, être responsable de la précipitation d'une certaine quantité de baryum dans les carbonates. Il est évident que les légères différences mises en évidence dans les environnements géochimiques des trois gisements étudiés peuvent résulter non seulement du dépôt s'effectuant au même instant à des proximités variables de la zone d'alimentation ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1$  à la Chaume-des-Veaux) mais également de sédiments déposés dans des environnements voisins, à des époques légèrement différentes. C'est ainsi que la fréquence des bancs silicatés est beaucoup plus grande à Moureuille qu'à Malmouche. Il semble d'ailleurs que dans ce contexte la lignée carbonatée et la lignée détritique aient tour à tour dominé à Moureuille où l'on peut observer des roches ayant des concentrations en silice très variées, allant de moins de 0,5 % à plus de 50 %.

---

\* A ne pas confondre avec la valeur moyenne des rapports.

(!) Cela est fort possible, car en milieu salifère, lorsque la dolomite vient de précipiter, il faut attendre que la concentration passe de 1 à plus de 3,5 (J. Jung, 1963) pour que précipitent les premiers sels de sodium.

\*\* On notera que dans ce cas exceptionnel, la décroissance du rapport moyen  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  exprime, entre Moureuille et la Chaume-des-Veaux, une dominance de la lignée chimique. Mais il s'agit là du phénomène d'altération chimique. Entre Moureuille et Malmouche, l'accroissement de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  exprime normalement la prépondérance de la lignée chimique sur le détritique: c'est le phénomène de précipitation (on se souviendra qu'en moyenne Malmouche est plus carbonaté que Moureuille).

Remarque 1 : On notera que la nature de la zone d'alimentation détritique est très probablement alcaline et non pas hyper-alcaline car, dans aucun gisement, le rapport moléculaire  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est supérieur à l'unité (E. Raguin, 1957). Ce paramètre vaut respectivement 0,27 et 0,29 dans les gisements de Malmouche et Moureuille (qu'il associe parfaitement malgré les variations observées dans les teneurs en silicates) ; il tombe à 0,18 à la Chaume-des-Veaux par suite de la moindre proximité de la zone d'alimentation sodi-potassique et d'une élimination d'une partie du sodium passant en solution.

Remarque 2 : En aucun cas, il n'a été possible de rapprocher les calcaires métamorphiques de la Sioule des faciès récifaux supposés par Jung (1946).

### C. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE SAVENNES

=====

#### I. COMPOSITION CHIMIQUE

Le gisement échantillonné dans la vallée de la Barricade résulte du métamorphisme d'une série calcaréo-pélitique ; les analyses correspondantes présentent des concentrations moyennes extrêmement dispersées (tableau 92). La Chaux, le plus souvent située entre 47 et 49 %, ne dépasse pas 28 % en 1367.  $\text{SiO}_2$  peut varier de moins de 1 % (07) à plus de 30 % (13 - 11) et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en moyenne élevé (3,15), peut devenir dans certains bancs très inférieur à l'unité, faisant du gisement considéré un assemblage antémétamorphique de sédiments d'origine chimique ou biochimique certaine et de roches dont l'aspect originel peut être recherché jusque dans les calcarénites. Simultanément, le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est systématiquement supérieur à 1, le potassium présentant des teneurs extrêmement basses (0,09 % en moyenne), tandis que le sodium peut atteindre 0,82 % en 0267; Le sens de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  reste inchangé lorsque l'on s'adresse aux roches silicatées interstratifiées, soit 04 - 09 et 1067.

Le fer ferrique ne peut être déterminé en 02 ; par contre, il présente un titre de 4,54 % en 07, se trouvant alors nettement supérieur à la silice et l'alumine, sans qu'il soit possible en lame mince d'y constater plus de minéraux ferriques qu'ailleurs.

FeO offre également une anomalie en 1367 avec un titre exceptionnel supérieur à 3 %. Il est vrai que ce niveau, situé directement sous le gneiss encaissant, est fortement enrichi en sulfures. Il semble que l'on soit en présence d'un phénomène identique à celui des concentrations par migration observées dans la Sioule.

MgO paraît du même ordre que ce qui fut observé dans la Sioule,

l'altération et la dolomitisation de minéraux de métamorphisme ayant légèrement enrichi certains bancs (08).

TiO<sub>2</sub>, non décelé en 1267, atteint 0,16 % en 01, tandis que MnO, non décelé en 02, trouve son maximum dans l'échantillon le plus silicaté (07). Enfin, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> est extrêmement faible dans la plupart des échantillons.

Quant aux traces, elles offrent la même hétérogénéité que les "majeurs-mineurs". A l'exception de 1367 où il atteint 40 p. p. m., le bore reste inférieur à 10 p. p. m. Par contre, le plomb passe de 5 p. p. m. en 02 à 88 en 06. De même les échantillons 05 et 11 en contiennent des quantités remarquables : de 30 à 40 p. p. m.

Le cuivre s'est concentré en 1367 là où abondent les sulfures, à l'instar des calcaires métamorphiques de la série de la Sioule. Cu présente d'ailleurs en corrélation totale une liaison forte avec FeO.

Enfin, on terminera cette description des caractères chimiques par les deux faits qui, du point de vue des traces, semblent les plus importants et qui intéressent le strontium et le baryum.

En ce qui concerne Ba, pratiquement aucun échantillon carbonaté n'atteint la teneur de 100 p. p. m., à l'exception de 1167 qui titre 41,38 % de SiO<sub>2</sub> et présente 460 p. p. m. de baryum. D'ailleurs, à l'exception de 0467 (820 p. p. m.), les roches silicatées interstratifiées telles que 09 et 10, sont assez pauvres en Ba avec respectivement 100 et 160 p. p. m. Il n'est pas jusqu'au gneiss encaissant, qui ne soit que faiblement intéressé (240 p. p. m. derrière la gare de Savennes).

Inversement, le strontium, quoique fluctuant, est extrêmement bien représenté avec des titres tout à fait élevés, variant dans le premier affleurement de la Barricade de 1 500 à 2 400 p. p. m. Ces concentrations s'effondrent au niveau des bancs silicatés, mais restent importantes dans les roches interstratifiées (400 à 700 p. p. m.) par comparaison à ce que l'on trouve dans le gneiss encaissant (100 à 200 p. p. m.). Bien entendu, le rapport moyen Sr/1 000 Ca est très important (1,79).

Remarque 1 : Les seules différences qu'il soit possible d'observer entre les gisements du ruisseau de la Barricade et de la gare de Savennes résident dans les teneurs moyennes en bore et en strontium. Il y a en effet deux fois moins de bore et environ trois fois moins de strontium à la gare de Savennes.

Remarque 2 : Les calcaires métamorphiques de la Barricade apparaissent en trois affleurements distincts, manifestement séparés par des cassures verticales. Il était intéressant de reconstituer la série complète, puisqu'ayant avec le gneiss encaissant une borne définie supérieure (ou inférieure) dans l'affleurement le plus à l'Ouest (fig. 19, coupe C), il suffisait de rapprocher les gneiss lepty-

Tableau 90

Composition chimique moyenne  
du calcaire métamorphique de Savennes

%	: Moyennes sur : 8 échantillons :	: Variances :	: Ecart types $\sigma$ :	: $\sigma_m$ :	: Ecart : relatifs en % :
SiO <sub>2</sub>	: 6,62	: 120,50	: 10,98	: 9,18	: 139
	: 2,84 sans 13	:	:	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,82	: 1,81	: 1,35	: 1,13	: 62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,11	: 2,22	: 1,49	: 1,25	: 113
	: 0,44 sans 02-07	:	:	:	:
FeO	: 0,56	: 1,06	: 1,03	: 0,86	: 154
	: 0,19 sans 13	:	:	:	:
CaO	: 45,29	: 56,58	: 7,52	: 6,29	: 14
	: 47,41 sans 13	:	:	:	:
MgO	: 3,65	: 1,03	: 1,01	: 0,84	: 23
Na <sub>2</sub> O	: 0,25	: 0,07	: 0,26	: 0,22	: 88
K <sub>2</sub> O	: 0,09	: 0,004	: 0,06	: 0,05	: 56
TiO <sub>2</sub>	: 0,05	: 0,004	: 0,07	: 0,06	: 120
MnO	: 0,02	: 0,0005	: 0,02	: 0,02	: 100
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,19	: 0,008	: 0,09	: 0,08	: 42
H <sub>2</sub> O	: 0,24	: 0,08	: 0,24	: 0,20	: 83
CO <sub>2</sub>	: 39,35	: 36,17	: 6,01	: 5,03	: 13
p. p. m.					
B	: 9,38	: 136,48	: 11,68	: 9,77	: 104
Pb	: 20	: 720,25	: 26,84	: 22,44	: 112
Sn	: 6,5	: 20,75	: 4,56	: 3,81	: 59
Ga	: 4,50	: 1,25	: 1,12	: 0,94	: 21
Cu	: 9,50	: 59,25	: 7,70	: 6,44	: 68
Ni	: 8,75	: 46,94	: 6,85	: 5,73	: 65
Sr	: 1 295	: 548 775	: 741	: 620	: 48
Ba	: < 100	:	:	:	:
	:	:	:	:	:

BU  
LILLE

L'intervalle de confiance est à 95 %

niques 1067 de 0467 ou de 0967.

Malgré l'apparente identité des trois échantillons 04, 09 et 10 qu'avait révélé l'étude des lames minces, cet exercice n'a guère présenté de

difficultés et l'identification géochimique des gneiss leptyniques en plaquettes 0967 et 1067 s'est effectuée en considérant que les deux échantillons correspondant possèdent 80 % de leurs concentrations équivalentes. Les associations les plus évidentes sont rassemblées ci-dessous (tableau 91).

Tableau 91

Réf.	:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:FeO	:Na <sub>2</sub> O	:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:Sr	:Ba	:Pb	:Sr/Ba	:FeO/MgO
0467	:12,94	:0,55	:2,93	:3,40	:0,04	:700	:820	:38	:<1	:>1
0967	:13,40	:1,75	:2,16	:4,65	:0,84	:500	:100	:12	:>1	:<1
1067	:13,40	:2,31	:2,01	:4,75	:1,10	:440	:160	:15	:>1	:<1
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

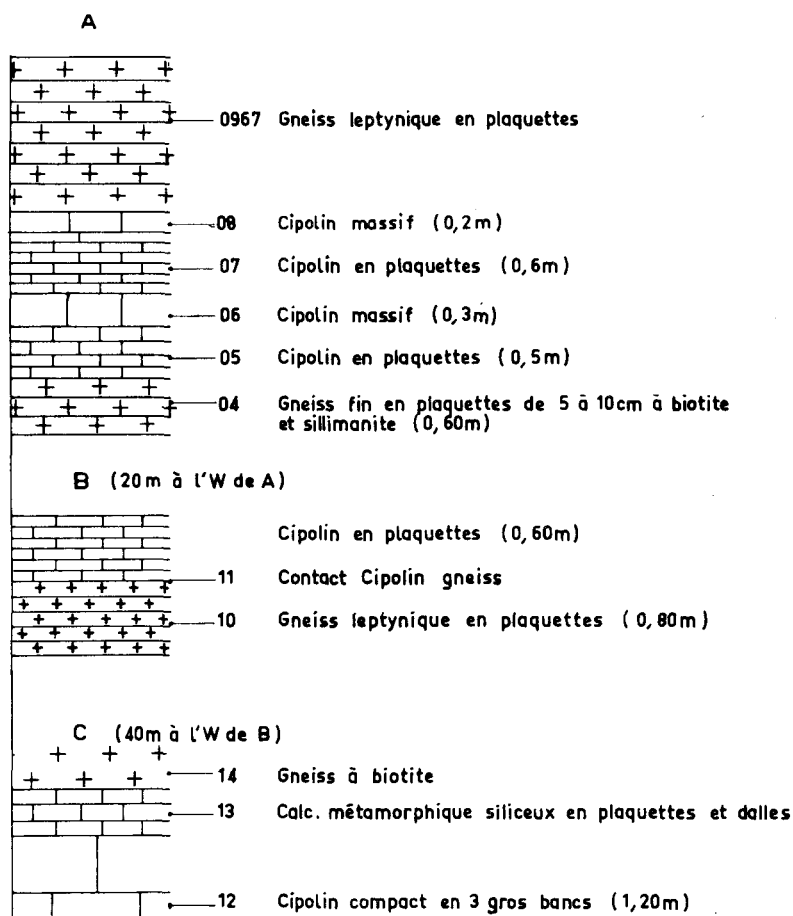


Fig. 19 .- Calcaire métamorphique de Savennes : gisement de la Barricade.

Indépendamment des analogies frappantes liant 09 et 10 par les teneurs en "majeurs-mineurs" dont les plus flagrantes sont offertes par Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, on constate que le baryum joue un grand rôle dans la distinction des trois échantillons ; sa teneur vaut, en 04, 7 à 8 fois ce que l'on trouve en 09 et 10. Pb joue le même rôle avec des écarts moins grands. Enfin, les rapports Sr/Ba et

FeO/MgO apportent un argument supplémentaire en changeant de sens lorsque l'on passe de 04 au couple (09 - 10).

## II. LES CORRELATIONS DANS LES CIPOLINS DE SAVENNES

Les corrélations totales laissent apparaître au sein des "majeurs-mineurs" une étonnante passivité du sodium et du potassium alors que se développe l'antagonisme entre  $\text{CaCO}_3$  et le groupement covariant ( $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) dominé par la dépendance du couple ( $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$ ), soit  $R_t = 0,97$ . L'opposition entre ces ensembles régit la distribution des traces entrant dans la covariance générale, à savoir B, V, Cu et Ni qui ont tous une liaison avec chacun des termes des deux groupes, négative avec la phase carbonatée, positive avec la phase silicatée. D'ailleurs, à l'exception de relations d'intensités identiques, entre le couple (Cu - Ni) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , il n'en existe pas d'autre.

Cette interdépendance est d'autant plus stricte qu'à l'exception de la corrélation (FeO - V), toutes les relations offrent leur plus grande intensité en utilisant les valeurs arithmétiques des concentrations, même en ce qui concerne Cu et Ni, à répartition habituellement lognormale. Du jeu de ces relations, il résulte que les quatre éléments traces (B, V, Cu et Ni) forment une sorte de groupement parfaitement covariant à l'intérieur duquel chaque couple, constitué en prenant deux termes n'importe lesquels, possède un coefficient de corrélation totale, élevé et significatif. Il semble néanmoins qu'avec le coefficient le plus élevé (0,98), le couple (Ni - Cu) dirige cette covariance.

En ce qui concerne Ga et Sr dont le comportement n'avait pas encore été envisagé, ils présentent un antagonisme commun avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ . La relation ( $\text{Sr} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) peut s'expliquer par une altération post-métamorphique de la roche. En effet, on observe en 1367, là où la teneur en Sr est la plus faible (300 p. p. m.) que la roche est constituée de calcite micritique semblant remplir les lacunes laissées par la cristallisation de quartz, souvent automorphe, et de chlorite. En résumé, B, V, Cu et Ni présentent une répartition à tendance arithmétique et ont leurs distributions induites par  $\text{SiO}_2$ . Aucune liaison significative n'a pu être relevée entre la chaux et les traces. On abandonnera donc la liaison (Sn - Ca) entrevue par Debrabant (1967), celle-ci ayant été révélée par des corrélations totales non discriminées par un test de significativité.

Les corrélations partielles à trois variables sont en définitive peu nombreuses et par là même, peu de corrélations totales qui avaient été mises

en évidence antérieurement se trouvent confirmées. Cependant, le groupement ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y persiste. On soulignera que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne révèle que des antagonismes dont trois n'avaient pas été décelés en corrélations totales. Il s'agit des couples ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ ) et ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ ). Les deux premiers confèrent au fer ferrique une indépendance totale vis-à-vis des phases silicatées et carbonatées. Ceci n'est pas tellement étonnant, étant donné le manque de minéraux ferrifères des échantillons analysés. Il existe bien un peu d'épidote au contact cipolin - gneiss, mais la quasi totalité de  $\text{Fe}^{3+}$  provient de l'oxydation, à l'affleurement, du fer ferreux des sulfures, ce qui se trouve parfaitement corroboré par l'antagonisme ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Tableau 92

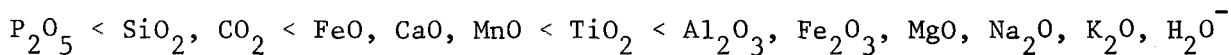
Corrélations partielles à trois variables  
dans le calcaire métamorphique de Savennes

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CO}_2$
$\text{SiO}_2$	- 0,85*		- 0,99		0,73	- 0,99
$\text{Al}_2\text{O}_3$						- 0,74
$\text{Fe}_2\text{O}_3$		- 0,77*	- 0,83*	- 0,75°		
$\text{FeO}$					0,80	- 0,97
$\text{TiO}_2$					0,84	
$\text{MnO}$					0,77	- 0,88

\* : relations non décelées par les corrélations totales

° : relations infirmant une corrélation totale

Si l'on considère la fréquence d'intervention des éléments "majeurs-mineurs" dans les corrélations totales confirmées par les corrélations partielles, on peut écrire :



En définitive, du point de vue des "majeurs-mineurs", on ne peut caractériser les échantillons étudiés à Savennes que par les relations suivantes :

Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{SiO}_2 - \text{CaO}$	= -0,99	-0,99	100 %	;	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2$	= -0,76 -0,74 95 %
$\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,90	0,73	95 %		$\ln\text{TiO}_2 - \ln\text{P}_2\text{O}_5$	= 0,74 0,84 98 %
$\text{SiO}_2 - \text{CO}_2$	= -0,99	-0,99	100 %		$\text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,78 0,77 96 %
$\text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,80	0,80	97 %		$\text{MnO} - \text{CO}_2$	= -0,90 -0,88 99 %
$\text{FeO} - \text{CO}_2$	= -0,97	-0,97	100 %			

### III. REMARQUES SUR L'ORIGINE PROBABLE DU CIPOLIN DE SAVENNES

Il est difficile de donner une idée bien exacte de l'origine sédimentaire des échantillons carbonatés prélevés dans la région de Savennes, car l'hétérogénéité chimique constatée provient d'une alternance de roches allant des carbonates presque purs (0767) à des niveaux de constitution gneissique (04 - 09 - 10), avec entre ces pôles tous les termes possibles. On pourra d'ailleurs constater (fig. 21) que dans le diagramme  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ , les points représentatifs de tous les échantillons se concentrent sur et au voisinage d'une même droite.

Sans tenter de faire de distinction au sein même du gisement, on se bornera à essayer de dégager la tendance générale de l'origine que traduit la majeure partie des propriétés géochimiques des roches métamorphiques considérées.

Tableau 93

Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\bar{m}_1$	$\text{Sr}/1000\text{Ca}$ $\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ $\bar{m}_3$	$\text{MgO}/\text{CaO}$ $\bar{m}_4$
0167	0,39	0,88	0,55	0,08
0267	1,28	0,76	10,22	0,08
0567	3,07	3,44	2,80	0,07
0667	1,96	2,96	2,27	0,05
0767	0,86	2,05	2,27	0,06
0867	6,89	2,39	3,25	0,12
1267	2,31	1,13	1,60	0,08
1367	8,48	0,70	2,00	0,13
:	:	:	:	:

\* : exception faite pour 01 et 02

#### 1) Composition chimique

A priori il semble indubitable qu'une influence détritique d'intensité variable a pu intervenir lors du dépôt des sédiments carbonatés qui sont à l'origine des cipolins de Savennes. Mais quelques anomalies se produisent simultanément, permettant difficilement de rapprocher ces roches d'échantillons déjà observés. Ainsi, les teneurs en bore (à l'exception de 1367) sont anormalement basses, compte tenu de la silice présente, tandis que le potassium et le titane sont fort peu développés dans la plupart des prélèvements, même lorsque l'on s'adresse à des échantillons où  $\text{SiO}_2$  est bien représenté tels 0567 avec  $\text{TiO}_2 = 0,02 \%$  ou 1367 avec  $\text{K}_2\text{O} = 0,04 \%$ .



Il est évident que certains niveaux plus que d'autres ont été soumis à d'importantes transformations chimiques, qu'elles soient dues à des migrations *synm*étamorphiques centrifuges ou centripètes ou à une altération prolongée post-métamorphique. Ceci est particulièrement visible en 1367 où la calcite est à l'état micritique. Le strontium y atteint son expression la plus faible : 300 p. p. m.

Bien qu'elles ne se généralisent pas avec une telle intensité, ces modifications entraînent d'importants écarts dans la dispersion des teneurs moyennes, empêchant toute précision dans des comparaisons effectuées avec leur aide.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  (fig. 16 et 17) englobent l'ensemble de tous les faciès carbonatés sédimentaires étudiés.

La chaux, comprise entre 39 et 51,50 %, élimine la possibilité d'une origine récifale, oolitique ou à Foraminifères planctoniques. L'aluminium, réparti entre 0,70 et 3 %, offre une limite supérieure et même une valeur moyenne (1,11 %) qui ne s'observent pas habituellement dans les roches carbonatées sédimentaires. Sa limite inférieure intéresse tous les faciès, ce qui se produit également pour  $\text{K}_2\text{O}$ , quoique très limité : entre 0,04 et 0,14 %. Quant aux traces, l'intervalle de variation du bore (de 0 à 19 p. p. m.) couvre tous les faciès. Enfin, le strontium présente des teneurs tout à fait inhabituelles (300 p. p. m. en moyenne).

Sans atteindre certaines d'entre elles, des concentrations comparables n'ont été observées que dans les sédiments lacustres (50 - 55) et exceptionnellement dans un calcaire coquillier (71). D'ailleurs, l'intervalle de variation, dont la limite inférieure correspond à la valeur moyenne de la Sioule, n'appartient (fig. 17) qu'au faciès lacustre. Si l'on considère les teneurs moyennes des différents éléments ou oxydes, il se dégage une tendance\* vers une origine de calcaire coquillier ou détritique lacustre, avec une légère prédominance pour la dernière. Encore faut-il préciser qu'une calcarénite feldspathique calco-sodique permettrait des résultats identiques.

L'ordre de dispersion des éléments "majeurs-mineurs" ne peut être comparé à rien de ce qui a pu être observé dans les roches sédimentaires, sauf en ce qui concerne le rang des deux premiers termes ( $\text{CO}_2 < \text{CaO}$ ), entrevu dans le faciès lacustre.

Du point de vue des rapports entre les éléments, on aboutit également à des résultats d'une très médiocre cohérence. Si les valeurs de quelques rapports pris isolément peuvent être rapprochés de certains faciès, à Foraminifères ben-

---

\* : Le faciès à Foraminifères benthoniques a été laissé de côté par suite de ses teneurs en strontium, qui sont difficilement comparables avec celles présentement observées

thoniques et lacustres ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ ) ou lacustre "chimique" ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ ), leur association n'en demeure pas moins tout à fait particulière.

L'intervention des traces aboutit également à une multiplicité de résultats, et si Sr/1 000 Ca moyen (1,79 à 1,83) n'a jusqu'à présent été observé que dans les calcarénites lacustres et exceptionnellement dans un calcaire coquillier, d'ailleurs très pauvre en silice,  $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O} = 10$  et ne peut être comparé qu'aux observations effectuées dans les calcaires sapropélifères et oolitiques (11).

Quant à l'association des rapports  $\text{Ga}/\text{Pb} > 1$ ,  $\text{Pb}/\text{Sn} > 1$ ,  $\text{Cu}/\text{Pb} < 1$  et  $\text{Ni}/\text{Cu} < 1$ , elle ne pourrait appartenir qu'aux calcaires récifaux et coquilliers, en tenant compte du fait que  $\text{Ni}/\text{Cu}$  est strictement supérieur à l'unité dans les faciès oolitiques et crinoïdiques. Donc, en règle générale, avec la dispersion chimique, on se heurte à une multiplicité de possibilités qui ne permettent pas de fixer une origine certaine.

## 2) Corrélations

Si l'on considère la fréquence d'intervention des éléments "majeurs-mineurs" dans des corrélations confirmées, on ne peut trouver aucun ordre qui puisse se rapporter à ceux précédemment établis dans les différents faciès sédimentaires. Un seul intérêt se dégage du rang de  $\text{SiO}_2$  intervenant plus que la phase carbonatée : ce fait n'est relevé que dans les calcaires sapropélifères et lacustres.

Quant aux relations "totales", confirmées par les corrélations partielles, si du point de vue qualitatif et quantitatif une tendance légèrement plus nette se dessine en faveur des calcaires lacustres, la participation des traces les relègue au second rang, tout en éliminant très certainement les faciès planctoniques, récifaux et benthoniques.

## IV. CONCLUSIONS

Un essai d'interprétation de l'origine, à travers les processus mis au point précédemment, se solde par un demi-échec. En effet, on n'observe pas ici, comme dans la Sioule, tout un faisceau de conclusions convergeant vers une seule qualité. On peut tout au plus éliminer certaines possibilités peu probables, à savoir les faciès benthoniques, planctoniques et récifaux et constater que la tendance la plus fréquemment rencontrée intéresse une calcarénite, qu'elle soit lumachellique, sapropélifère, lacustre ou polyvalente.

Face à ces difficultés apparaissant lors d'un rapprochement possible

avec d'éventuels homologues sédimentaires, il semble plus facile de trouver des liens géochimiques cohérents avec d'autres calcaires métamorphiques, c'est-à-dire ceux de la série de la Sioule. D'ailleurs, des auteurs ont assimilé les cipolins de la Sioule à ceux de la Moyenne Dordogne, du fait qu'ils se trouvent dans deux séries cristallophyliennes présentant de multiples identités (J. Jung, 1946) et des similitudes lithostratigraphiques (J. Grolier, 1965). De plus, dans un aperçu géochimique des cipolins du Massif Central (P. Debrabant, 1967), par le simple jeu des corrélations totales, avait été mise en évidence l'existence d'une dizaine de relations communes aux gisements de Moureuille et de Savennes.

Il est évident qu'a priori :

- les observations lithostratigraphiques portant sur l'ensemble des séries,
- l'intercalation de bancs silicatés à compositions chimiques voisines dans les lentilles de Moureuille et Savennes,
- l'accumulation des sulfures dans ou à proximité des niveaux gneissiques,
- la disposition linéaire des points représentatifs des échantillons dans le diagramme moléculaire  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$  (fig. 20), qu'ils viennent de la Sioule ou de Savennes (même famille de roches calcomagnésiennes),
- l'identité d'intervention du magnésium,
- les limites supérieures simultanément très élevées des intervalles de variations de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cantonnant tous les faciès sédimentaires étudiés au-dessous de la valeur moyenne correspondante,
- l'association de rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très élevés (Moureuille, Malmouche),

invitent à rapprocher les deux ensembles carbonatés et à leur donner une origine qui ne sera certainement pas commune (la teneur en certains éléments s'y opposant), mais très probablement voisine.

Après cette accumulation d'observations, il est utile de préciser quelles sont les propriétés identiques, ainsi que les points de dissemblance qui apparaissent entre les deux séries.

#### 1) Propriétés chimiques proprement dites

On aurait pu comparer directement les intervalles de variation ou les teneurs moyennes des différents éléments ou oxydes dans les deux séries à identifier. Mais cette méthode manquant un peu de la rigueur souhaitable, a été utilisé le processus du contrôle de l'identité statistique des populations chimiques.

Les calculs correspondant au test de l'identité des teneurs, déterminées par les analyses chimiques, ont été effectués pour tous les éléments et sont résumés dans le tableau 94. On peut y constater que dans 50 % des cas, les écarts

observés sur les teneurs moyennes des oxydes ou éléments étudiés ne sont pas significatifs. Par conséquent, on peut considérer avec 95 % de chance que sont identiques les distributions et les teneurs moyennes en :

:SiO<sub>2</sub> : CaO : MgO :Na<sub>2</sub>O :TiO<sub>2</sub> :H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> : CO<sub>2</sub> : Sn : V : Cu : Ni

---

La Sioule : 5,68:45,37: 4,13: 0,22: 0,07: 0,50:37,96: 10 : 6 : 9 : 9

---

Savennes : 6,62:45,29: 3,65: 0,25: 0,05: 0,24:39,35: 7 : 5 : 10 : 9

---

: : : : : : : : : : :

---

Les plus gros écarts s'observent aux niveaux de H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> et l'on remarquera parmi les majeurs l'homogénéité de la silice, de la chaux, du magnésium et surtout du sodium. On insistera sur le fait que les rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O sont simultanément supérieurs à 1 dans les deux ensembles.

En effet, le cas est assez rare si l'on considère l'ensemble des gisements de roches sédimentaires carbonatées étudiées ; il ne s'est produit que dans quelques calcaires isolés et le phénomène ne persistait généralement pas en utilisant les valeurs moyennes des teneurs (tableau IX, volume II).

MgO/CaO est identique à ce que l'on peut observer dans la Sioule, soit 0,09. Mais ce rapport en lui-même n'a que peu d'intérêt puisque les teneurs en chaux et en magnésie sont identiques dans les deux ensembles, ce qui implique des conditions de précipitation chimique parfaitement cohérentes entre les deux localisations.

Si l'on considère les ordres de dispersion des majeurs ou des traces, on constate que dans les deux séries de carbonates, MgO occupe le 3ème rang et SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> sont simultanément relégués dans les oxydes les plus dispersés. Tandis que si l'on fait abstraction du plomb et du baryum, l'ordre de dispersion des traces est exactement le même, soit :

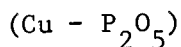
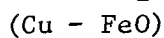
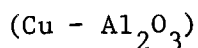
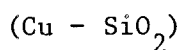
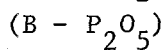
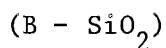
Ga < Sr < Sn < ... Ni < Cu < B

## 2) Corrélations

En comparant les relations entre "majeurs-mineurs" ayant subsisté dans les cipolins de la Sioule et de Savennes après discrimination par les corrélations partielles, on constate que plus de la moitié d'entre elles sont communes aux deux ensembles : (SiO<sub>2</sub> - CaO), (SiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (SiO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub>) et (TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). De plus apparaissent les liaisons uniquement partielles : (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO) et (Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub>).

Si l'on considère maintenant l'intervention des traces, on peut leur attribuer simultanément onze relations :

Positives



Négatives

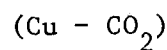
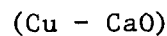
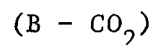
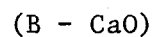


Tableau 94

Identité des populations chimiques  
de Savennes (67) et de la Sioule (68)

$$\begin{array}{l} (1) \text{ V } 67 > \text{ V } 68 : F^1 0,05 = 3,44 \quad \delta_1 = 7 \quad \delta_1 = 16 \\ (2) \text{ V } 68 > \text{ V } 67 : F^2 0,05 = 2,66 \quad \delta_2 = 16 \quad \delta_2 = 77 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} t = 2,609 \text{ au seuil } 95 \%$$

	: V 67	: V 68	: F <sup>1</sup>	: F <sup>2</sup>	: V commune	: t exp.
SiO <sub>2</sub>	: 120,50	: 39,98	: 3,01*	:	: 64,49	: 0,27*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,81	: 6,93	:	: 3,83	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 2,22	: 0,50	: 4,44	:	:	:
FeO	: 1,06	: 0,01	: 106	:	:	:
CaO	: 56,58	: 28,12	: 2,01*	:	: 36,78	: 0,030*
MgO	: 1,03	: 2,00	:	: 1,94*	: 1,70	: 0,86*
Na <sub>2</sub> O	: 0,07	: 0,12	:	: 1,71*	: 0,10	: 0,11*
K <sub>2</sub> O	: 0,004	: 0,078	:	: 19,50	:	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,004	: 0,005	:	: 1,25*	: 0,005	: 0,68*
MnO	: 0,0005	: 0,00005	: 10	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,008	: 0,033	:	: 4,13	:	:
H <sub>2</sub> O	: 0,08	: 0,09	:	: 1,13*	: 0,09	: 1,85
CO <sub>2</sub>	: 36,17	: 24,66	: 1,47*	:	: 28,16	: 0,61
B	: 136,48	: 268,72	:	: 1,97	: 228,47	: 2,26
Pb	: 720,25	: 11,77	: 61,19	:	:	:
Sn	: 20,75	: 15,63	: 1,33	:	: 17,19	: 1,97*
Ga	: 1,25	: 2,91	:	: 2,34*	: 2,40	: 3,76
V	: 9,73	: 6,41	: 1,52	:	: 7,42	: 1,01
Cu	: 59,25	: 37,36	: 1,59*	:	: 44,02	: 0,18*
Ni	: 46,94	: 34,06	: 1,38*	:	: 37,98	: 0,09*
Sr	: 548,775	: 27,246	: 20,14	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

\* : on peut considérer les variances comme étant égales et les différences entre les valeurs moyennes comme non significatives.

Elles concernent le bore et le cuivre et sont antagonistes de la phase carbonatée. Dans les deux gisements, il existe d'importantes quantités de sulfures qui se rassemblent au voisinage du gneiss encaissant et y entraîne le cuivre,

Ainsi, les similitudes sont nombreuses et impliquent en particulier des conditions de précipitation chimique de carbonates tout à fait voisines : milieu assez réducteur (sulfures), à salinité anormale (magnésie,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ ) et à l'influence détritique certaine ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé, teneurs moyennes en  $\text{SiO}_2 > 55 \%$ ).

Néanmoins des différences subsistent ; elles ne sont peut être pas profondes mais elles peuvent avoir de l'importance. C'est ainsi que bien des quantités de soude identiques sont conservées dans les carbonates, il n'en va pas de même pour la potasse.  $\text{K}_2\text{O}$  est moins bien représenté à Savennes (à peine supérieur au tiers de la soude), que dans la Sioule (au moins égal à la soude), en ce qui concerne les teneurs moyennes par gisement. Cette différence est élargie par l'indépendance en corrélation totale de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  à Savennes, ce qui différencie les principaux groupements covariants des deux séries. Le même effet est obtenu par l'intervention du compagnon de  $\text{K}^+$  (dans le cycle magmatique) soit  $\text{Ba}^{2+}$ , largement représenté dans la Sioule et ne dépassant en aucun cas 100 p. p. m. à Savennes (dans les carbonates).

Inversement, le strontium (fidèle compagnon de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le cycle magmatique) est deux fois plus fréquent à Savennes où il atteint des teneurs pouvant dépasser 2 000 p. p. m.

Il est donc manifeste que si les deux séries calcaires comparées proviennent de la précipitation de carbonates déposés dans des conditions voisines de faciès, elles ont bénéficié d'apports détritiques d'origines différentes : dans la Sioule à dominante sodi-potassique, à Savennes à dominante calco-sodique.

#### D. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE PEYRALBE

=====

##### I. COMPOSITION CHIMIQUE (tableau 95)

Les paragenèses observées indiquent que le cipolin de Peyralbe résulte du métamorphisme de calcaires dolomitiques relativement purs (O6, anciennement exploité) ou de calcarénites magnésiennes. La composition chimique des échantillons étudiés va donc être extrêmement hétérogène quant aux éléments majeurs. De nombreux indices d'altération secondaire ont pu d'ailleurs être relevés dans l'étude pétrographique. Tout ceci se traduit (tableau 95) par des écarts très élevés sur la valeur moyenne. En outre, qu'il s'agisse de "majeurs-mineurs" ou

de traces, seul MgO est assez stable pour présenter un écart relatif inférieur à 20 %.

La silice éminemment variable fluctue de 1 à 30 %. Les échantillons silicatés sont en même temps très alumineux (moyenne > 5 %) et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y demeure sensiblement élevé et constant (de l'ordre de 2,15). Les hautes teneurs en alumine confirment bien l'importance du microcline observé en lames minces, corroborée par les titres les plus élevés en  $\text{K}_2\text{O}$  relevés dans les calcaires métamorphiques étudiés : de 1 à 2 %. Malgré cela, le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  a un comportement tout à fait incohérent, tantôt très faible (02 - 03 - 04) tantôt supérieur à l'unité (01 - 02), par suite de la présence d'exceptionnelles quantités de soude dans certains échantillons (2 à 3 %). Le rapport des teneurs moyennes est < 1 (0,84) et son association à  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,42) implique une origine à dominance détritique certaine.

Tous ces phénomènes sont exactement inversés lorsque l'on considère le calcaire cristallin (06). Là,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est faible (0,53) pour  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  le plus élevé (3,20). La genèse de cette roche est donc à dominante largement chimique ou biochimique. D'ailleurs, les titres en sodium et potassium y sont sans commune mesure par rapport aux cipolins siliceux (0,16 %  $\text{Na}_2\text{O}$  pour 0,05 %  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Parmi les "majeurs-mineurs", seul MgO est un élément d'homogénéité, titrant 3 à 4 % quelque soit l'échantillon.  $\text{TiO}_2$ , largement développé dans les prélèvements silicatés, peut dépasser 1 % (05) mais tombe à 0,02 % en 06. Exactement l'inverse se produit à propos du manganèse dont la concentration quintuple en 06 (0,11 %).

Les sulfures sont bien représentés à l'état diffus dans toute la roche, sauf en 06. Quant aux traces, la répartition de la plupart d'entre elles peut être assez incohérente. Si le bore passe de 8 p. p. m. en 06 à 24 p. p. m. en 05, le plomb varie de 2 à 11 p. p. m. en 02, le gallium 18 en 05, le vanadium 22 p. p. m. en 02. Seul le cuivre demeure à peu près stable (6 p. p. m. en moyenne).

Les teneurs en baryum et en strontium sont très élevées et leur rapport s'inverse lorsque l'on passe des anciennes calcarénites au calcaire pur. Ainsi, Ba avec des titres supérieurs à 1 000 p. p. m. (1 700 en 01) surpasse systématiquement Sr (au plus égal à 1 000 p. p. m.) en 01, 02, 03, 04, 05. Dès que l'on considère le calcaire cristallin (06), Sr monte à 1 610 p. p. m. et Ba tombe à 300 p. p. m., il n'est donc pas possible de lier les fortes teneurs en Sr et Ba directement à la présence de minéraux argileux originels, le rapport Sr/Ba resterait sensiblement du même ordre en passant aux calcaires cristallins. Après altération des minéraux détritiques, Sr s'est séparé de Ba, est passé en solution puis vraisemblablement, a précipité avec la calcite sous forme de  $\text{SrCO}_3$ .

Tableau 95

Composition chimique moyenne  
du calcaire métamorphique de Peyralbe

%	: Moyennes : sur 6 éch.	: Variances	: Ecart-types : $\sigma$	: $\sigma_m t$	: Ecart : relatifs en %
SiO <sub>2</sub>	: 13,38	: 83,42	: 9,13	: 9,58	: 72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 5,54	: 9,63	: 3,10	: 3,25	: 59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,07	: 0,13	: 0,36	: 0,38	: 36
FeO	: 0,56	: 0,31	: 0,56	: 0,59	: 105
CaO	: 37,78	: 60,33	: 7,77	: 8,16	: 22
MgO	: 3,62	: 0,26	: 0,51	: 0,54	: 15
Na <sub>2</sub> O	: 1,20	: 1,87	: 1,37	: 1,44	: 120
K <sub>2</sub> O	: 1,43	: 0,74	: 0,86	: 0,90	: 63
TiO <sub>2</sub>	: 0,50	: 0,13	: 0,36	: 0,38	: 76
MnO	: 0,04	: 0,001	: 0,03	: 0,03	: 75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,32	: 0,06	: 0,24	: 0,25	: 78
H <sub>2</sub> O	: 0,24	: 0,05	: 0,22	: 0,23	: 96
CO <sub>2</sub>	: 33,08	: 59,78	: 7,73	: 8,11	: 25
p. p. m.					
B	: 14,17	: 32,14	: 5,67	: 5,95	: 42
Pb	: 6,67	: 11,89	: 3,45	: 3,62	: 54
Sn	: 7,17	: 14,81	: 3,85	: 4,04	: 56
Ga	: 6,67	: 28,89	: 5,37	: 5,64	: 85
Cu	: 6,33	: 2,89	: 1,70	: 1,78	: 28
Ni	: 8,00	: 9,33	: 3,06	: 3,21	: 40
Sr	: 1 009	: 75 403	: 275	: 289	: 29
Ba	: 1 158	: 207 014	: 455	: 478	: 41
:	:	:	:	:	:

Limite de confiance à 95 %, t = 2,571

## II. CORRELATIONS

### 1) Corrélations totales

Comme dans les autres calcaires métamorphiques du Massif Central français, les corrélations totales ont déjà été invoquées dans une étude antérieure (P. Debrabant, 1967), on se bornera donc à rapporter les liaisons nouvelles qui sont apparues avec l'étude de B, Ga, V, Si et Ba.



Le bore ne représente qu'une seule relation avec le gallium ( $\ln \text{Ga} - \ln \text{B}$ ) = 0,84. Le gallium dont la distribution se trouve induite par la silice, est antagoniste de  $\text{CaCO}_3$ . Il offre encore deux dépendances positives intenses, respectivement avec  $\text{FeO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

La seule relation pour le vanadium se résume à l'opposition ( $\text{V} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).  $\text{Sr}$  et  $\text{Ba}$  sont intensément antagonistes ( $\text{Sr} - \text{Ba}$ ) = -0,94. Leurs distributions sont interdépendantes du groupement covariant qui dirige les "majeurs-mineurs" soit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le baryum, lié positivement à la silice, n'a que des relations positives avec les oxydes précités. L'inverse caractérise le strontium. On ajoutera à cet ensemble les relations :

$$\text{MnO} - \text{Sr} = 0,96$$

$$\text{MnO} - \ln \text{Ba} = -0,90$$

$$\ln \text{Al}_2\text{O}_3 - \ln \text{Ba} = 0,86$$

Par ses liaisons avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}$  indique en toute logique son actuelle position dans les orthoclases (en particulier dans le microcline). En définitive,  $\text{Ga}$  et  $\text{Ba}$  ont leurs distributions induites par  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}$  par  $\text{CaO}$  ;  $\text{Sr}$  et  $\text{Ni}$  sont antagonistes de la silice.

Les distributions de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sr}$  et  $\text{Ba}$  sont à tendance lognormale, seule celle de  $\text{Ga}$  présente une forme nettement arithmétique.

## 2) Corrélations partielles (tableau 96)

Tous les coefficients ayant une signification suffisante sont très élevés en valeur absolue. Ils infirment peu de relations sauf la dépendance ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), phénomène mis en évidence dans la plupart des faciès sédimentaires (oolitiques, récifaux, coquilliers, benthoniques ...). De même sont infirmées les relations de  $\text{Na}_2\text{O}$  avec la phase silicatée, bien que soit conservé l'antagonisme ( $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ ). Quelques relations non décelées en corrélation totale, apparaissent notamment avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apparemment indépendant, également avec  $\text{MgO}$  qui se rapproche de  $\text{TiO}_2$  d'une façon totalement inhabituelle. Il en est d'ailleurs de même de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

On remarque que la dépendance positive totale ( $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ ) est fortement confirmée en corrélation partielle. Elle provient sans nul doute de l'ilménite dont elle prouve la présence.

En définitive, subsistant après la discrimination par les corrélations partielles, on relève les relations suivantes, caractéristiques des calcaires métamorphiques de Peyralbe :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
SiO <sub>2</sub> - CaO	= -0,99	-0,99	100 %	;	CaO - K <sub>2</sub> O	= -0,87	-0,90 96 %
SiO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	= -0,99	-0,98	100 %	;	FeO - TiO <sub>2</sub>	= 0,89	0,89 96 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaO	= -0,98	-0,91	97 %	;	FeO - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 0,90	0,90 97 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CO <sub>2</sub>	= -0,97	-0,97	99 %	;	Na <sub>2</sub> O - lnCO <sub>2</sub>	= 0,88	-0,98 99 %
lnCaO - Na <sub>2</sub> O	= -0,89	-0,97	99 %	;	K <sub>2</sub> O - CO <sub>2</sub>	= -0,88	-0,89 95 %

Il s'agit surtout d'antagonismes à la phase carbonatée

Tableau 96

Corrélations partielles à trois variables  
dans le calcaire métamorphique de Peyralbe

	:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:CaO	:MgO	:Na <sub>2</sub> O	:K <sub>2</sub> O	:TiO <sub>2</sub>	:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	:-0,89*	:-0,96°	:-0,99	:	:-0,90*	:	:	:	:-0,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:-0,87°	:-0,91	:-0,90°	:-0,93*	:	:	:	:-0,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:-0,97°	:	:	:	:	0,92°	:-0,95°
FeO	:	:	:	:	:	:	0,89	0,90	:
CaO	:	:	:	:	:-0,97	:-0,90	:	:	:
MgO	:	:	:	:	:	:	0,97°	:	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	0,89°	:	:-0,98
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	:	:-0,89
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : corrélation infirmant la corrélation totale correspondante.

° : relation non observée en corrélation totale.

### III. CONCLUSIONS

#### 1) Origine

Si l'on veut rechercher une origine sédimentaire aux calcaires métamorphiques de Peyralbe, la seule possibilité qui soit envisageable réside dans les calcarénites feldspathiques dont les rares exemples observés dans l'étude des roches sédimentaires se limitent au Couvinien de Givet (17) ou à l'Oligocène lacustre de Chaptuzat (59).

En comparant les intervalles de variations des teneurs en éléments ou oxydes, aux figures 16 et 17 (chapitre IX), on aboutit à l'élimination totale des faciès biochimiques.

Tableau 97

Réf.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{m}_1$	Sr/1000	Ca	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$	MgO/CaO	$\bar{m}_4$
0166	2,58	:	1,47	:	:	1,38	:	0,08	:
0266	2,15	:1,88	1,47	:	:	0,11	:	0,11	:
0366	2,02	: $\bar{a}$	1,61	:1,74	:	0,60	:1,18	0,10	:0,10
0466	3,49	:2,15*	1,30	:	:	0,31	:	0,09	:
0566	2,66	:	2,42	:	:	1,47	:	0,15	:
0666	0,53	:	2,15	:	:	3,20	:	0,06	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : sans O6

La limite supérieure de la chaux est nettement plus basse que tout ce que l'on a pu observer dans les roches sédimentaires et si la silice englobe entre sa valeur moyenne et sa limite inférieure les faciès les plus détritiques,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  n'en intéressent aucun (par excès). Des teneurs moyennes aussi élevées n'ont jamais été observées pour ces trois oxydes. L'influence détritique est confirmée par un rapport des valeurs moyennes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,42 associé au rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  inférieur à l'unité (0,84). Le premier paramètre est assez semblable à ce que l'on peut rencontrer dans les calcaires sapropélicifères. Vu l'importance de  $\text{K}_2\text{O}$ , on remarquera l'extrême faiblesse de  $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O}$ , tout à fait particulière (1).

MgO/CaO est aussi élevé que dans la Sioule (tableau 97) et il est vraisemblable qu'une salinité anormalement forte peut être invoquée dans la sédimentation originelle, compte tenu des variations incohérentes de  $\text{Na}_2\text{O}$ , des teneurs très élevées en strontium et surtout du fait que malgré des titres non négligeables, les variations du bore ne sont pas fonction de la silice et pourraient parfaitement être indépendantes des "majeurs-mineurs" (*c. f.* gisement 55).

Du point de vue des corrélations, si les relations existant entre "majeurs-mineurs" sont polyvalentes et trop rares pour permettre une décision, il n'y a aucun doute en ce qui concerne l'intervention des traces en corrélation totale. En effet, des analogies avec les calcaires à dominante détritique ou les calcarénites feldspathiques apparaissent de très loin les plus importantes et les plus nombreuses. Près de 60 % des relations décelées dans les calcaires métamorphiques de Peyralbe sont communes aux faciès précités. Parmi les 19 relations, ce sont surtout le gallium, le nickel, le strontium et le baryum qui interviennent le plus souvent.

On signalera que même en éliminant les relations concernant Ba,

l'analogie précédente subsiste de très loin avec 15 relations communes à Peyralbe et au faciès lacustre.

Par conséquent, on peut invoquer à l'origine pour les calcaires métamorphiques de Peyralbe une calcarénite feldspathique déposée en milieu lagunaire ou lacustre, certainement réducteur (sulfures) et subissant des apports classiques d'une zone d'alimentation sodi-potassique.

Le  $\text{CaCO}_3$  précipité servant vraisemblablement de ciment aux minéraux détritiques, cette alimentation devait être intermittente étant donné l'hétérogénéité des analyses et surtout la présence d'un calcaire relativement pur (06).

## 2) Relations avec les autres calcaires métamorphiques du Massif Central

Étant donné l'identité des faciès retenus pour présider à la mise en place des roches carbonatées des différents gisements étudiés et compte tenu des similitudes aperçues entre la Sioule et Savennes, il était normal de constater que la teneur en MgO et le rapport MgO/CaO sont identiques à ce que l'on observe à Savennes ou dans la Sioule. De même les rapports des titres moyens  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  sont du même ordre à Peyralbe et dans la Sioule. De plus, on peut ajouter la présence commune d'importantes quantités de baryum. Cependant, malgré les analogies, toute tentative de rapprochement un peu élaboré aboutit à un échec quasi total.

Un essai d'identification des populations chimiques a été tenté entre la Sioule et Peyralbe. On y constate que près de 70 % des écarts sur les valeurs moyennes sont significatifs. Notamment, les teneurs en oxydes d'éléments majeurs principaux ne peuvent être rapprochées ayant des distributions différentes, en particulier CaO, MgO et bien entendu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . L'identité des teneurs en magnésie n'est qu'apparente. Du point de vue des traces, seuls Pb et Sn ont des distributions semblables dans les deux régions, tandis que Sr et Ba ne peuvent être quantitativement comparés.

Si l'on examine à présent les corrélations, du point de vue des "majeurs-mineurs", on ne rencontre pas d'associations (confirmées) différentes de celles qui s'imposent dans la plupart des faciès. Quant à l'intervention des traces, on décèle 8 liaisons communes avec la Sioule, mais en grande partie imputables au baryum, tandis qu'il n'en existe aucune qui puisse réunir Savennes à Peyralbe.

Donc, si les différents calcaires étudiés ont pris naissance dans des faciès identiques, ils l'ont fait dans des environnements chimiques pouvant être très différents et dont le caractère était induit par les matériaux détritiques qui ne font nulle part défaut.

Du point de vue purement chimique, il est préférable de rapprocher les calcaires métamorphiques de Peyralbe de ceux de <sup>x</sup> Sussac (64) qu'il est déjà possible de mettre en parallèle par leurs paragenèses offrant simultanément d'importantes quantités de quartz et de biotite. Malheureusement, le petit nombre des échantillons recueillis à Sussac (*c f.* descriptions pétrographiques, volume II), ne permet pas d'essayer une identification véritablement élaborée.

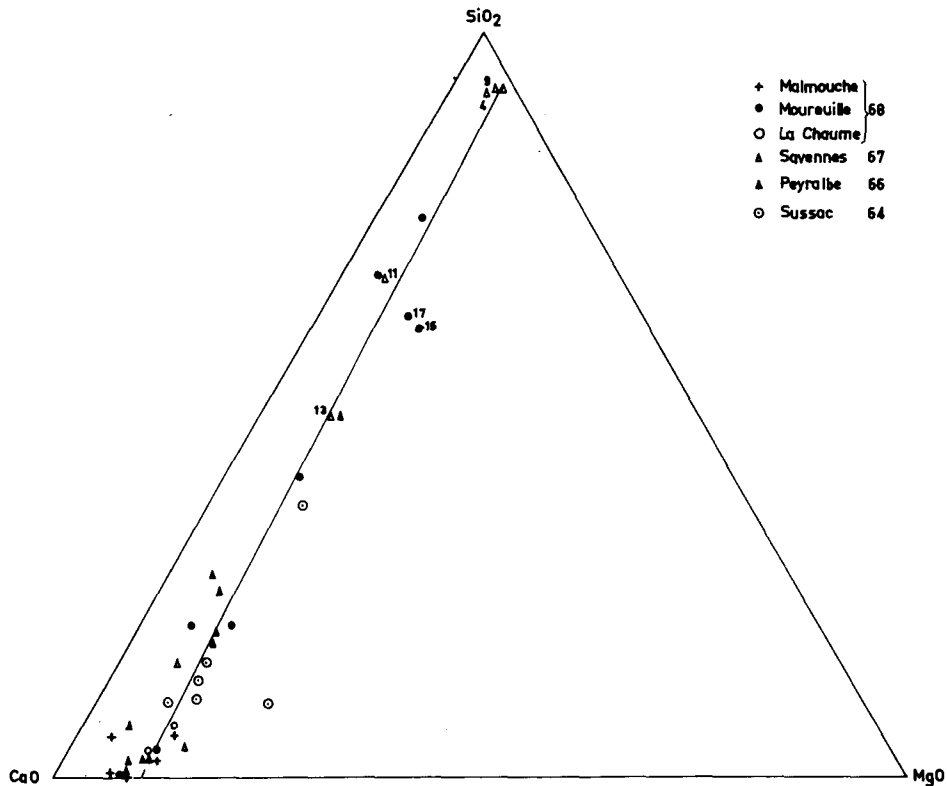


Fig. 20 .- Représentation des gisements de calcaires métamorphiques du Massif Central dans le diagramme SiO<sub>2</sub> - CaO - MgO.

x : Comme à Peyralbe, les cipolins de Sussac sont fortement siliceux, alumineux et sodi-potassiques. Les teneurs en MgO sont du même ordre ainsi que les concentrations en baryum et strontium.

C H A P I T R E X I

=====

LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE  
(ST-THURIAL-CORPS-NUDS)

## C H A P I T R E X I

=====

## LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE

	pages
A. COMPOSITION CHIMIQUE	327
B. CORRELATIONS	330
I. CORRELATIONS TOTALES	"
1) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	332
II. CORRELATIONS PARTIELLES A TROIS VARIABLES	333
C. CONCLUSIONS	"

LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE

Son étude est entreprise à la suite de celle des calcaires métamorphiques du Massif Central français pour avoir un élément sédimentaire carbonaté d'âge briovérien à mettre en parallèle avec les cipolins de la Sioule supposés du même âge par Grolier (1965).

On rappellera qu'il s'agit d'échantillons prélevés dans les environs de Corps-Nuds (01 à 07) et de St-Thurial (08 - 13), les deux localités se trouvant distantes d'environ 26 km. De ce fait, on constatera quelques légères différences entre les deux séries de prélèvements.

A. COMPOSITION CHIMIQUE (tableau 100)

=====

Les analyses chimiques sont très hétérogènes en ce qui concerne la silice et la chaux.  $\text{SiO}_2$  varie de 7 à 57 % (teneur moyenne 35,14 %), tandis que la chaux peut passer de 17 à 53 % (en moyenne 31,38 %). Il y a donc en général dans cette calcarénite moins de CaO que de  $\text{SiO}_2$  (tableau 98). Le fait que le quartz domine nettement la phase argileuse, entraîne des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés (tableau 99) de l'ordre de 9, auxquels correspondent des paramètres  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  nettement inférieurs, mais non négligeables (2,46 en moyenne dans la région de Corps-Nuds). L'association de l'ordre de grandeur de ces deux paramètres est due à l'influence détritique considérable de ces calcarénites pouvant passer sans transition à de simples grès calcaireux.

L'importance des sulfures est suffisante pour qu'en moyenne les teneurs en FeO soient supérieures (0,80 %) à celles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,52 %) :  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,54$ .

La magnésie n'est pas négligeable mais on ne rencontrera dans les échantillons considérés que de 2 à 4 % de dolomite.

Le titane et le bore sont naturellement bien représentés, en particulier B atteint 67 p. p. m. en 01. Une partie de cet élément provient sans nul doute de la tourmaline détritique observée en lame mince, tandis que les concentrations considérables en strontium doivent très certainement leur existence aux plagioclases, également détritiques. On se souviendra (*cf.* descriptions pétrographiques, volume II) que la phase détritique contient tous les éléments d'une roche éruptive à caractère calco-sodique. Les concentrations en Sr de 1 140 à 2 600 p. p. m. (soit en moyenne 1 900 p. p. m.) confirment de fait, car elles ne semblent pas véritablement liées aux indicateurs de salinité (B,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et leur origine paraît surtout plagioclasique.



Tableau 98

Composition chimique moyenne des calcaires  
de St-Thurial et de Corps-Nuds

%	: Moyenne : sur 13 éch.	: Variances	: Ecart-types : $\sigma$	: $\sigma_m t$	: Ecart relatifs : en %
SiO <sub>2</sub>	: 35,14	: 199,461	: 14,12	: 8,53	: 24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 3,75	: 1,648	: 1,28	: 0,77	: 21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,52	: 0,057	: 0,24	: 0,14	: 27
FeO	: 0,80	: 0,261	: 0,51	: 0,31	: 39
CaO	: 31,38	: 88,463	: 0,41	: 5,69	: 18
MgO	: 0,55	: 0,018	: 0,13	: 0,08	: 15
Na <sub>2</sub> O	: 0,61	: 0,339	: 0,58	: 0,35	: 57
K <sub>2</sub> O	: 0,35	: 0,023	: 0,15	: 0,09	: 26
TiO <sub>2</sub>	: 0,13	: 0,006	: 0,08	: 0,05	: 38
MnO	: 0,03	: 0,000	: 0,01	: 0,006	: 20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,11	: 0,002	: 0,05	: 0,03	: 27
H <sub>2</sub> O	: 0,28	: 0,11	: 0,11	: 0,07	: 25
CO <sub>2</sub>	: 23,85	: 63,858	: 7,99	: 4,83	: 20
P. p. m.					
B	: 25,77	: 288,639	: 16,99	: 10,27	: 40
Pb	: 3,62	: 2,082	: 1,44	: 0,87	: 24
Sn	: 2,85	: 1,822	: 1,35	: 0,82	: 29
Ga	: 4,23	: 2,793	: 1,67	: 1,00	: 24
Cu	: 4,27	: 3,870	: 1,67	: 1,00	: 24
Ni	: 3,31	: 1,444	: 1,20	: 0,73	: 22
Sr	: 1 906	: 196 454	: 443	: 268	: 14
Ba	: $\approx$ 200	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:

Limite de confiance 95 % ; t = 2,179

On peut souligner les petites différences qui chimiquement existent entre les gisements de la région de Corps-Nuds (plus détritiques) et ceux de la région de St-Thurial, plus carbonatés. Les premiers échantillons sont systématiquement plus riches en alumine, en titane, en K<sub>2</sub>O et en éléments traces, quels qu'ils soient. De ce fait, les rapports Sr/1 000 Ca très élevés en moyenne (3,88) se différencient nettement dans les deux séries (tableau 99), atteignant 5,59 à Corps-Nuds et 2,72 à St-Thurial (en moyenne). De plus, il faut remarquer que Na<sub>2</sub>O, très élevé à Corps-Nuds (1,06 % en moyenne), offre une concentration

faible à St-Thurial (0,07 %). Par suite, les rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très élevés dans les premiers affleurements (2,46) deviennent très inférieurs à l'unité à St-Thurial; Ce phénomène n'est certes pas dû à une augmentation de la phase détritique en allant de Corps-Nuds à St-Thurial, puisque l'on passe d'un sédiment à prédominance détritique, contenant 44,89 % de  $\text{SiO}_2$  pour 44,31 % de  $\text{CaCO}_3$ , à un sédiment contenant 23,75 % de  $\text{SiO}_2$  pour 69,62 % de  $\text{CaCO}_3$ . L'inversion du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est simplement le résultat de la mise en solution du sodium entre Corps-Nuds et St-Thurial, lors du dépôt du sédiment originel. D'ailleurs, on observe beaucoup moins de plagioclases à St-Thurial, une importante quantité d'entre eux ayant adors été altérée.

Tableau 99

Réf.	: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :	$m_1$	: Sr/1000 Ca :	$m_2$	: $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ :	$m_3$
0161	: 11,79	:	: 4,79	:	: 2,16	:
0261	: 8,85	:	: 6,22	:	: 1,90	:
0361	: 8,10	:	: 4,90	:	: 2,20	:
0461	: 10,46	: 9,45	: 6,30	: 5,59	: 2,40	: 2,46
0561	: 9,11	:	: 5,63	:	: 3,60	:
0661	: 9,06	:	: 7,25	:	: 3,75	:
0761	: 8,76	:	: 4,02	:	: 1,22	:
=====						
0861	: 9,18	:	: 2,80	:	: 0,22	:
0961	: 5,98	:	: 2,90	:	: 0,60	:
1061	: 7,25	: 8,77	: 2,41	: 2,72	: 0,25	: 0,31
1161	: 10,82	:	: 3,51	:	: 0,57	:
1261	: 7,20	:	: 2,41	:	: 0,11	:
1361	: 12,22	:	: 2,28	:	: 0,14	:
Moyenne	:	: 9,14	:	:	:	:
générale	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

Une partie du strontium fut également solubilisée, mais dans un rapport beaucoup moins élevé (de l'ordre de 1/2 contre 1/15 pour  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Il est vraisemblable que les deux gisements se trouvaient à des distances différentes d'une même source d'alimentation calco-sodique.

Enfin, on signalera (tableau 99) que l'hétérogénéité chimique se traduit par le fait qu'aucun écart relatif sur les valeurs moyennes des teneurs en éléments ne descend à 10 %. Ainsi, CaO et  $\text{CO}_2$ , habituellement peu dispersés,

présentent respectivement 18 et 20 % d'écart relatif sur les concentrations moyennes.

On peut néanmoins caractériser le Briovérien carbonaté d'Ille-et-Vilaine par :

$$25,5 \% < \text{CaO} < 37 \%$$

$$0,47 \% < \text{MgO} < 0,63 \%$$

$$19 \% < \text{CO}_2 < 28,6 \%$$

$$1\ 600 \text{ p. p. m.} < \text{Sr} < 2\ 200 \text{ p. p. m.}$$

Tableau 100

Corrélations totales "majeurs-mineurs"  
dans le Briovérien carbonaté de Corps-Nuds et de St-Thurial

	:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	: 0,95*	: 0,85	: -1,00	:	: 0,85	: 0,91*	: 0,87a	: 0,63a	:	: -1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,90	: -0,94	:	: 0,90a	: 0,87*	: 0,79a	: 0,76a	: 0,62	: -0,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	: -0,61°	:	:	:	:	:	:	:
FeO	:	:	: -0,90a	:	: 0,98	: 0,78	: 0,89	: 0,77a	: 0,74*	: -0,91a
CaO	:	:	:	:	: -0,89°	: -0,91a	: -0,89*	: -0,69*	: -0,55°	: 1,0
MgO	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,55	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	: 0,76	: 0,87	: 0,73	: 0,63°	: -0,91a
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	: 0,87	:	: 0,59	: -0,89
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	: 0,63*	:	: -0,90*
MnO	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,58*	: -0,69*
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : liaisons "Long-Log"

liaisons "semi-log", a : affecter du logarithme les oxydes de la ligne supérieure,

° : affecter du logarithme les oxydes de la colonne de gauche.

## B. CORRELATIONS

=====

### I. CORRELATIONS TOTALES

Elles sont assez nombreuses et surtout caractérisées par un développement des liaisons entre traces.

#### 1) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 100)

L'opposition des phases silicatée et carbonatée est ici maximum et linéaire (fig. 21). Les coefficients des corrélations des couples (SiO<sub>2</sub> - CaO)

et  $(\text{SiO}_2 - \text{CO}_2)$  sont pratiquement égaux à l'unité. Ceci prouve que dans l'ensemble des carbonates étudiés dans ce chapitre, on passe sans aucune discontinuité et d'une façon toute progressive des calcarénites riches en chaux au grès calcaireux. Il peut donc exister d'une façon formelle tous les termes entre le calcaire pur qui contiendrait de l'ordre de 55 % de CaO (si  $\text{SiO}_2 = 0$ ) et le grès feldspathique offrant 82 % de  $\text{SiO}_2$  (si  $\text{CaO} = 0$ ). L'intérêt de cette constatation réside dans le fait que l'explication la plus probable du phénomène amène à considérer au moment de la sédimentation une constance quantitative assez rigoureuse du phénomène de précipitation de  $\text{CaCO}_3$ , quel que soit la proximité de la zone d'alimentation ; l'apport en éléments détritiques varie seul avec l'éloignement.

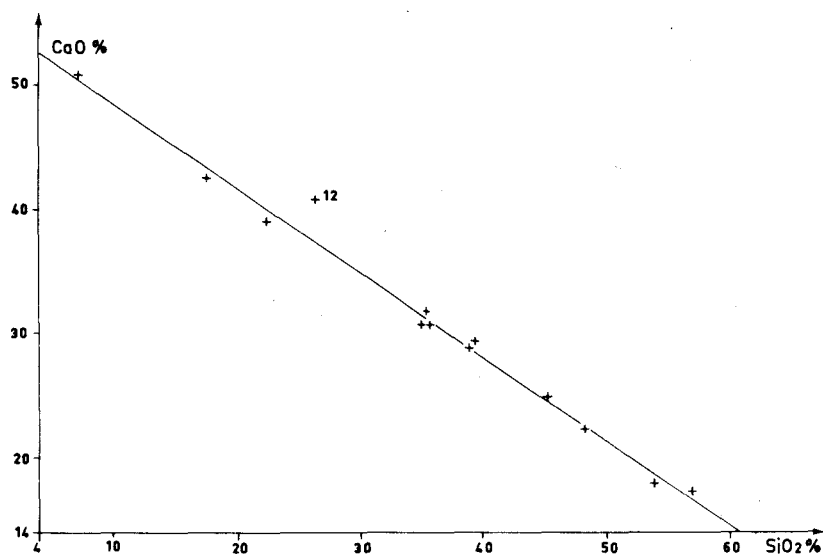


Fig. 21 .-  $\text{CaO} = f(\text{SiO}_2)$  dans le Briovérien carbonaté d'Ille-et-Vilaine.

Face à l'antagonisme  $(\text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3)$  la responsabilité de la plupart des corrélations est imputable au groupement intensément covariant, comprenant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  et dominé par la cohésion du couple  $(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) : 0,95$  ; la totalité de l'alumine est donc silicatée sous forme de feldspaths, de phyllites détritiques ou de minéraux argileux. Le groupement précité induit les liaisons auxquelles participent  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

A l'opposé, on trouve trois oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ , tout à fait indépendants de l'environnement chimique auquel ils appartiennent. Ainsi,  $\text{H}_2\text{O}^-$  ne possède aucune relation avec d'autres éléments ou oxydes. Quant à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ , du point de vue des "majeurs-mineurs", leur seule relation consiste en leur antagonisme commun.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne présentera d'ailleurs aucune relation avec les traces. Etant donné le nombre de leurs liaisons améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs, il semblerait que CaO et  $\text{CO}_2$ ,

donc le carbonate de calcium, offrent une distribution lognormale.

## 2) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 101)

Aucun élément trace ne paraît lié positivement aux variations de la chaux et les éléments qui entrent en covariance avec les "majeurs-mineurs" sont B, Sn, V et Cu et sont tous liés à la phase silicatée et en particulier aux termes du groupement covariant précisé plus haut. Bien entendu, ce comportement entraîne leur antagonisme vis-à-vis de  $\text{CaCO}_3$ .

Outre l'ensemble des liaisons ainsi précitées, il n'y a que le bore qui présente des relations avec MnO et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , d'ailleurs toutes deux d'égale intensité et dues aux interdépendances entre les majeurs.

Tableau 101

Corrélations "majeurs-mineurs-traces"  
dans le Briovérien carbonaté de Corps-Nuds et de St-Thurial

	: B	: Pb	: Sn	: Ga	: V	: Cu	: Ni
$\text{SiO}_2$	: 0,80a	:	: 0,73a	:	: 0,59	: 0,63a	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 0,79a	:	: 0,56a	:	:	: 0,57a	:
FeO	: 0,81a	:	: 0,70a	:	: 0,65	: 0,68a	:
CaO	: -0,86°	:	: 0,77*	:	: -0,70°	: -0,73*	:
$\text{Na}_2\text{O}$	: 0,78	:	: 0,64*	:	: 0,64	: 0,67a	:
K <sub>2</sub> O	: 0,85a	:	: 0,80a	:	: 0,64	: 0,58a	:
$\text{TiO}_2$	: 0,78	:	: 0,79a	:	: 0,68	: 0,64a	:
MnO	: 0,61*	:	:	:	:	:	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,61*	:	:	:	:	:	:
$\text{CO}_2$	: -0,85 °	:	: -0,77*	:	: -0,70*	: -0,72*	:
=====							
B	:	: 0,66	: 0,86a	: 0,72	: 0,91	: 0,90	:
Pb	:	:	: 0,60	: 0,90	: 0,85	: 0,79	: 0,81*
Sn	:	:	:	: 0,70	: 0,78	: 0,82	:
Ga	:	:	:	:	: 0,86	: 0,78a	: 0,78*
V	:	:	:	:	:	: 0,96a	: 0,57*
:	:	:	:	:	:	:	:
=====							
*, a, ° : conventions habituelles (cf. tableau 100)							

On soulignera que le strontium paraît totalement indépendant du milieu géochimique et ne présente aucune relation. L'ensemble des autres éléments-traces quoique très interdépendant se scinde en deux groupes : le premier relatif à B, Sn, V et Cu concerne les termes dont la distribution est induite par la phase

silicatée ; le second comprend Pb, Ga et Ni et paraît indépendant de toute phase majeure.

On ne relève aucun antagonisme dans les relations entre traces parfois très intenses telles (B - V) : 0,91, (B - Cu) : 0,90, (Pb - Ga) : 0,90, (V - lnCu) : 0,96. Ceci suggère que même sans avoir de dépendance significative avec les éléments de la phase silicatée, toutes les traces en sont issues et ne proviennent pratiquement pas d'un processus de précipitation chimique.

On soulignera que de par la forme de leurs distributions, le bore et le vanadium d'une part (normaux), l'étain et le cuivre d'autre part (lognormaux) ne semblent pas devoir faire partie des mêmes structures.

## II. CORRELATIONS PARTIELLES A TROIS VARIABLES

Les corrélations ayant une significativité supérieure à 95 % sont en définitive peu nombreuses, mais elles confirment toutes les relations perçues en corrélations totales. Si l'on veut caractériser les gisements de Corps-Nuds et de St-Thurial par des relations "majeurs-mineurs" confirmées, on peut en définitive associer :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
SiO <sub>2</sub> - CaO	= -1	-0,98	94 %	;	FeO - Na <sub>2</sub> O	= 0,98	0,89 99 %
SiO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	= -1	-0,94	94 %	;	FeO - TiO <sub>2</sub>	= 0,89	0,72 99 %
lnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO	= -0,61	-0,69	98 %	;	lnFeO - lnP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 0,74	0,63 95 %
Na <sub>2</sub> O - TiO <sub>2</sub>	= 0,87	0,64	95 %	;	K <sub>2</sub> O - TiO <sub>2</sub>	= 0,87	0,80 99 %
					K <sub>2</sub> O - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 0,59	0,61 95 %

On remarque la disparition du rôle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la cohérence qui subsiste entre FeO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub>.

### C. CONCLUSIONS

=====

Le calcaire briovérien constitue chimiquement une exception dans l'ensemble des roches carbonatées étudiées. Si l'on considère les compositions chimiques proprement dites, il n'existe pratiquement pas de rapprochement possible avec les calcaires métamorphiques de la Sioule. Dans une comparaison a priori, on observe ainsi plus de 45 % de chaux dans la Sioule et l'on en compte à peine 32 % dans la région de St-Thurial. Quant à la silice, en face d'une moyenne de 5,68 % dans la Sioule, St-Thurial offre six fois plus, soit 35,14 %. Si les teneurs en potassium sont du même ordre, celles du sodium sont trois fois plus importantes à St-Thurial et résultent d'une phase détritique à dominante calco-sodique. Il s'en suit une lacune du baryum (près de 600

p. p. m. en moyenne dans la Sioule où la prédominance est sodi-potassique) et des teneurs considérables en strontium (près de 2 000 p. p. m. pour un peu moins de 700 dans la Sioule). On pourra objecter que ce dernier critère n'a pas empêché certains rapprochements chimiques directs entre Savennes et la Sioule ; malheureusement, les écarts sur Sr n'étaient en rien aussi considérables et la répartition de 50 % des éléments s'avérait identique entre les deux séries de gisements. Présentement, un essai d'identification des populations chimiques entre la Sioule et le Briovérien d'Ille-et-Vilaine (tableau 102) aboutit à un échec complet. Il n'y a que  $TiO_2$ ,  $H_2O^-$  et B qui présentent des variances égales avec pour  $H_2O^-$  et B des différences non significatives sur leurs concentrations moyennes.

Les environnements géochimiques ne peuvent donc être globalement rapprochés. Ce fait est corroboré par les valeurs moyennes des paramètres résumées ci-dessous :

	: St-THURIAL :		
	: et :	SIOULE	
	: CORPS-NUDS :		
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 9,37	:	2,21
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	: 1,74	:	0,89
MgO/CaO	: 0,018	:	0,532
Sr/1 000 Ca	: 3,88	:	0,98
Ga/Pb	: > 1	:	< 1
Pb/Sn	: > 1	:	< 1
:	:	:	:

Cependant, il existe quelques analogies entre les faciès de St-Thurial et de la Sioule. En effet, comme on a pu s'en rendre compte par les teneurs en sulfures et surtout en fer ferreux, le Briovérien carbonaté d'Ille-et-Vilaine s'est déposé dans un milieu assez réducteur. L'appellation de calcarénite à caractère sapropélicifère conviendrait à ce sédiment, que l'on pourrait présenter comme une extension très détritique du faciès de sédimentation des calcaires de la Sioule. Ainsi, en considérant l'ordre de dispersion des éléments majeurs (tableau 198), on peut écrire :

\* MgO < CaO < MnO, CO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub> < H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> < K<sub>2</sub>O < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < TiO<sub>2</sub> < FeO < Na<sub>2</sub>O et l'on constate que les quatre oxydes les moins dispersés sont identiques dans la Sioule, que K<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub> y occupent exactement le même rang et enfin que Na<sub>2</sub>O, dans

\* : ordre de dispersion des "majeurs-mineurs" dans la Sioule.

CaO < CO<sub>2</sub> < MgO < MnO < FeO < H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < K<sub>2</sub>O < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> < P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < Na<sub>2</sub>O

Tableau 102

Identité des populations chimiques des calcaires métamorphiques  
de la Sioule (68) et du Briovérien de St-Thurial (61)

(1) V 68 > V 61  $F^1$  0,05 = 2,60  $\delta_1 = 16$   $\delta_2 = 12$  }  $t = 2,048$   
V 61 > V 68  $F^2$  0,05 = 2,42  $\delta_2 = 12$   $\delta_2 = 16$  au seuil 95 %

	: V 68	: V 61	: $F^1$	: $F^2$	: V commune	: t exp.
SiO <sub>2</sub>	: 39,98	: 199,461	:	: 4,99	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 6,93	: 1,648	: 4,24	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,50	: 0,057	: 8,77	:	:	:
FeO	: 0,01	: 0,261	:	: 26,1	:	:
CaO	: 28,12	: 88,463	:	: 3,15	:	:
MgO	: 2,00	: 0,018	: 111,111	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,120	: 0,339	:	: 2,83	:	:
K <sub>2</sub> O	: 0,078	: 0,023	: 3,39	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,005	: 0,006	:	: 1,20*	: 0,005	: 2,14
MnO	: 0,00005	: 0,00022	:	: 4,40	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,033	: 0,002	: 16,5	:	:	:
H <sub>2</sub> O	: 0,09	: 0,11	:	: 1,22*	: 0,099	: 1,83*
CO <sub>2</sub>	: 24,66	: 63,858	:	: 2,59	:	:
B	: 268,72	: 288,639	:	: 1,07*	: 277,257	: 0,35*
Pb	: 11,77	: 2,082	: 5,65	:	:	:
Sn	: 15,63	: 1,822	: 8,58	:	:	:
Ga	: 2,91	: 2,793	: 1,04*	:	: 2,860	: 5,84
V	: 6,41	: 0,828	: 7,74	:	:	:
Cu	: 37,36	: 3,870	: 9,65	:	:	:
Ni	: 34,06	: 1,444	: 23,59	:	:	:
Sr	: 27,246	: 196454	: 7,21	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

\* : on peut considérer les variances comme étant égales et les différences entre les valeurs moyennes comme non significatives.

un cas comme dans l'autre, y présente les variations les plus intenses. Il ne peut guère s'agir de coïncidences (l'identité porte sur plus de 50 % des oxydes), surtout en ce qui concerne Na<sub>2</sub>O dont le rang est dû à ses variations d'un gisement à l'autre pour un même carbonate. Ainsi, Na<sub>2</sub>O surpasse K<sub>2</sub>O à Moureuille, à Malmouche et à Corps-Nuds, entraînant des rapports Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O > 1 dans ces trois localités, tandis qu'à St-Thurial et à la Chaume-des-Veaux, l'inverse



se produit et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  moyen n'atteint pas 0,50.

Par ailleurs, l'étude des corrélations totales et partielles effectuée en comparant les résultats portant sur tous les faciès sédimentaires et sur ceux de la Sioule permet de constater que le Briovérien d'Ille-et-Vilaine possède un peu plus de relations communes avec la Sioule (exactement 21). Parmi les corrélations "majeurs-mineurs" confirmées, la liaison ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) leur est spécifique tandis que parmi les traces, on peut leur imputer toutes les corrélations positives du cuivre avec les éléments de la lignée détritique  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , B et négatives avec  $\text{CaO}$  ou  $\text{CO}_2$ . En effet, dans les roches sédimentaires étudiées, Cu dépend généralement positivement des variations de la chaux.

On soulignera que de nombreuses relations (20) et (19) sont également communes avec les calcaires lacustres (calcarénites) et sapropélifères, mais sans aucune spécificité. Il est évident que parmi les identités retenues, certaines peuvent n'être qu'apparentes. Ainsi, on rappellera que la dépendance positive ( $\text{SiO}_2 - \text{Cu}$ ) dans les cipolins de la Sioule est vraisemblablement imputable à une migration synmétamorphique vers les zones à sulfures (plus silicatées). Cependant, d'autres analogies semblent plus caractéristiques et l'on retiendra l'indépendance commune de  $\text{MgO}$  vis-à-vis des majeurs qui, à l'exception de St-Thurial et de la Sioule, ne se révèle que dans les calcaires lacustres.

En définitive, il est très vraisemblable que lors de la sédimentation des roches échantillonnées dans la région de St-Thurial et de la Sioule, certains phénomènes voisins ont présidé à leur mise en place, mais avec des intensités nettement différentes. De ce fait, l'identité des deux formations est peut-être possible mais n'est pas établie avec certitude.

---

C H A P I T R E X I I

=====

LES ENCLAVES CARBONATEES, PALEOZOIQUES DU BOURBONNAIS

## C H A P I T R E XII

=====

## LES ENCLAVES CARBONATEES, PALEOZOIQUES DU BOURBONNAIS

	pages
A. GENERALITES	340
B. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE ST-LEON (60)	341
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
1) Intervalles de variation	"
2) Rapports entre les éléments	342
II. LES CORRELATIONS	344
1) Corrélations totales	"
2) Corrélations partielles à trois variables	346
C. CALCAIRES DE DIOU-GILLY (72)	"
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	348
1) Corrélations totales	"
a) Liaisons "majeurs-mineurs"	"
b) Liaisons entre traces	350
2) Corrélations partielles à trois variables	351
III. CONCLUSIONS	352
D. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE FERRIERES (94)	355
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	357
1) Corrélations totales	"
2) Corrélations partielles à trois variables	358
III. CONCLUSIONS	359
E. CALCARENITES DE LARDOISIERE (93)	362
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	363
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	364
b) Corrélations entre traces	367
2) Corrélations partielles à trois variables	"
F. CORNEENNE CALCIQUE DU DAUPHANT (98)	368
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"

	339
	pages
II. CORRELATIONS	371
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
b) Corrélations entre traces	375
2) Corrélations partielles à trois variables	376
III. CONCLUSIONS	"

## A. GENERALITES

=====

Il paraissait utile d'apporter une contribution à l'étude géochimique des enclaves carbonatées du Bourbonnais qui mettent en jeu un nouveau paramètre : le métamorphisme de contact. On possède ainsi, quant à leurs origines, de meilleurs présomptions stratigraphiques. En outre, leur faible extension et le nombre restreint de gisements facilitent grandement leur étude.

55 échantillons ont donc été prélevés avec l'aide de Di Nota<sup>\*</sup> pour :

- a) Le Frasnien du Bourbonnais;
- b) Le Viséen supérieur métamorphisé par les granites du Mayet-de-Montagne et de Lachaux.

Le tableau 103 rend compte de l'échantillonnage complet.

TABLEAU 103

Réf.	Nombre	Etage	Localisation
:	d'éch.	:	approchée
60	10	Frasnien (?)	Région de St Léon (Carrière des Gouttes-Pommiers)
		métamorphique	
72	9	Frasnien	Environs immédiats de Diou et Gilly
93	11	Viséen supérieur	Région de Lardoisière (Vallée du Sichon)
94	18	Viséen moyen	Région de Ferrières-sur-Sichon
98	7	Viséen supérieur	Région de Chateldon

Remarques importantes :

a) Selon Grandjean et al., (1940), le calcaire de St-Léon (60) serait l'équivalent des calcaires de Diou-Gilly métamorphisés par les granites du Charollais. Les gisements de Diou et Gilly, séparés d'environ 1 km par la vallée de la Loire, sont distants d'une quinzaine de kilomètres de la carrière des Gouttes-Pommiers. On notera qu'un épanchement de tuf rhyolitique métamorphisé légèrement certains bancs de Gilly.

b) Le calcaire (94) de Ferrières métamorphisé par le granite du Mayet-de-Montagne serait d'âge voisin (Viséen) de celui de Lardoisière non métamor-

\* : Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

phique (distance Ferrières-Lardoisière : 13 km).

## B. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE St-LEON (60)

=====

### I. COMPOSITION CHIMIQUE

Ce calcaire est remarquablement pur mais par suite du métamorphisme, il y a eu formation de quelques rares silicates calco-magnésiens, avec départ de  $\text{CO}_2$  qui ne peut plus saturer tout le CaO et le MgO présents sous forme de carbonate. Une estimation des pourcentages initiaux en chaux, en supposant que tout le CaO et le MgO étaient à l'origine sous forme de calcite ou de dolomite, conduit à une teneur moyenne de l'ordre de 53,32 % contre 54,21 observés actuellement (tableau 104).

Les titres en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont relativement faibles et peu dispersés. Le rapport moyen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  est de l'ordre de 0,66, inférieur à  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (0,89). Il est donc pratiquement certain qu'à l'origine, la lignée chimique ou biochimique fut presque totalement à la base du processus de sédimentation et que la silice se trouvait uniquement sous forme de minéraux argileux.

Du point de vue de MgO, la roche n'aurait pu dépasser 2,75 % de dolomite primitive.

Le rapport  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  présente une valeur très constante, oscillant faiblement autour de 0,019.

Quant aux traces, le strontium est assez fluctuant mais, à l'exception de 0660 où sa concentration atteint 650 p.p.m., le rapport Sr/1000 Ca reste relativement stable avec une moyenne de 0,32 (0,77 pour 06).

On note enfin dans 0960 une teneur en plomb de 19 p.p.m., anormalement supérieure par rapport aux autres échantillons.

Si, comme le supposent les auteurs, ce calcaire métamorphique n'est autre que l'équivalent de Diou, il doit présenter les caractéristiques géochimiques du faciès récifal ou périrécifal. On verra en conclusion ce qu'il faut en penser.

#### 1) Intervalles de variation

Si l'on examine les teneurs moyennes (tableau 104) et leurs intervalles de dispersion, on constate que les hautes concentrations en chaux, et notamment la moyenne supposée à l'origine du sédiment (53,32 %), ne peuvent appartenir qu'aux calcaires oolitiques, récifaux ou à Foraminifères planctoniques (fig. 16, chapitre IX). L'intervalle de variation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  semble éliminer le faciès oolitique, mais celui-ci persiste si l'on considère  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , qui

éliminent le faciès à Foraminifères planctoniques. A ce propos, on soulignera que l'intervalle de variation de  $\text{Na}_2\text{O}$ , soit 0,04 à 0,06 % est rigoureusement le même que celui des calcaires récifaux.

D'un autre côté, les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont trop faibles (fig. 17, chapitre IX) pour s'inscrire dans le faciès récifal et n'intéressent que le faciès oolitique.

La concentration en fer la plus voisine est celle du faciès récifal (0,42 % pour 0,39 % dans 60), mais les variations du titane sont les mêmes que dans le faciès oolitique.

Enfin, si l'on considère la répartition des traces, on constate que les intervalles de dispersion du plomb, 2 à 8 p.p.m., et de l'étain, 3 à 4 p.p.m. (tableau VI, volume II), sont rigoureusement identiques à ceux du faciès récifal et si la concentration moyenne en strontium (274 p.p.m.) est voisine de celle des calcaires oolitiques (296 p.p.m.), elle se rapproche beaucoup plus du faciès récifal si l'on excepte 0660, tandis que la limite inférieure de l'intervalle correspondant (180 p.p.m.) ne peut se comparer qu'à celle de ce faciès et se trouve confondue avec elle (182 p.p.m.).

## 2) Rapports entre les éléments

Du point de vue des rapports entre éléments ou oxydes, les paramètres qui favoriseraient l'hypothèse du calcaire oolitique sont les suivants (tableau IX, volume II) :

- valeur moyenne du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0,63\* pour 0,66\* (60)
- valeur moyenne du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  : 0,91\* pour 0,83\* (60) et rapport des teneurs moyennes correspondantes 0,75 pour 0,71 (60)
- $\text{MgO}/\text{CaO}$  : 0,008\* pour 0,007 (60)

Inversement, en faveur de l'hypothèse purement récifale, on s'assure le concours d'un excellent indicateur d'environnement, soit  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$ . En effet, si l'on fait abstraction de la concentration tout à fait isolée qui s'observe en 0660, le rapport moyen est égal au rapport des valeurs moyennes, soit 0,27, ce qui correspond exactement au paramètre récifal. En outre, si l'on considère les expressions :

$$\text{Ga}/\text{Pb} < 1$$

$$\text{Pb}/\text{Sn} > 1$$

$$\text{Cu}/\text{Pb} < 1$$

$$\text{Ni}/\text{Cu} < 1$$

l'association des trois premières intéresse plusieurs faciès, dont les calcaires

TABLEAU 104

Composition chimique moyenne du calcaire  
métamorphique de St-Léon

%	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma$	: $\sigma^t$	: Ecart relatifs	:
	: sur 10 éch.	:	:	:	:	: en %	:
SiO <sub>2</sub>	: 0,41	: 0,023	: 0,15	: 0,11	:	27	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,61	: 0,08	: 0,09	: 0,06	:	10	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,52	: 0,026	: 0,16	: 0,11	:	21	:
FeO	: 0,04	: 0,000	: 0,03	: 0,02	:	50	:
CaO	: 54,21	: 0,176	: 0,42	: 0,30	:	1	:
MgO	: 0,38	: 0,035	: 0,19	: 0,14	:	37	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,000	: 0,02	: 0,01	:	20	:
K <sub>2</sub> O	: 0,07	: 0,001	: 0,03	: 0,02	:	29	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,02	: 0,000	: 0,007	: 0,005	:	25	:
MnO	: 0,04	: 0,000	: 0,025	: 0,02	:	50	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,02	: 0,000	: 0,004	: 0,003	:	15	:
H <sub>2</sub> O	: 0,32	: 0,011	: 0,11	: 0,08	:	25	:
CO <sub>2</sub>	: 41,28	: 0,566	: 0,75	: 0,54	:	1	:
p.p.m.							:
B	: 4,40	: 1,040	: 1,02	: 0,73	:	17	:
Pb	: 5,30	: 21,410	: 4,63	: 3,31	:	62	:
Sn	: 3,60	: 0,640	: 0,80	: 0,57	:	16	:
Ga	: 4,40	: 1,040	: 1,02	: 0,73	:	17	:
Cu	: 4,10	: 0,290	: 0,54	: 0,39	:	10	:
Ni	: 3,60	: 0,240	: 0,49	: 0,35	:	10	:
Sr	: 274	: 17504	: 132	: 94	:	34	:

Intervalle de confiance à 95 %;  $t = 2,262$

récifaux et oolitiques (tableau IX, volume II). Mais si l'on joint le 4ème rapport aux trois précédents, on constate que Ni/Cu est strictement supérieur à 1 dans les calcaires oolitiques et que la possibilité d'avoir Ni/Cu < 1 pourrait se rencontrer dans le faciès récifal. Le sens du rapport indiqué dans le tableau IX s'inversant lors de l'antagonisme des écarts relatifs sur les valeurs moyennes de Cu et Ni.



## II. LES CORRELATIONS

On précisera qu'à titre expérimental furent introduites dans l'ensemble des valeurs entrant dans les calculs des corrélations, plusieurs données supplémentaires, à savoir :

$T_c$  = la teneur en cations

$X$  =  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$

$Y$  =  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

$Z$  =  $\text{MgO}/\text{CaO}$

### 1.) Corrélations totales

Elles sont en définitive peu nombreuses et les éléments majeurs, notamment CaO ne semblent pas avoir une grande influence sur les interdépendances, cette fois dirigées, semble-t-il, par MnO,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui ont des teneurs quasi constantes dans les échantillons.

Le détail des corrélations "majeurs-mineurs-traces" est donné dans le tableau 105.

Avec  $\text{SiO}_2$ , apparaissent l'antagonisme habituel ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ) et la dépendance positive avec le bore.

On remarquera que MgO possède avec  $\text{P}_2\text{O}_5$  le plus grand nombre de liaisons. En fait, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , de par leurs valeurs relativement constantes (entre 04 et 1060), forment un ensemble indépendant, pouvant peut-être caractériser le gisement et que l'on concrétisera par un schéma simple (fig. 22).

Dans ce polyèdre qui représente la quasi totalité des corrélations entre majeurs et mineurs, tous les participants ont entre eux des dépendances d'une intensité du même ordre.

Il n'en va pas de même lorsque l'on s'adresse aux liaisons existant entre les majeurs et les traces. Ainsi, s'il est manifeste que les relations ( $\text{TiO}_2 - \text{Cu}$ ), ( $\text{TiO}_2 - \text{Sr}$ ) et ( $\text{MnO} - \text{Cu}$ ), ( $\text{MnO} - \text{Sr}$ ) résultent de l'interdépendance ( $\text{TiO}_2 - \text{MnO}$ ) et rendent difficile la possibilité de connaître lequel de Ti ou de Mn est géochimiquement lié à Cu et Sr, il n'en reste pas moins vrai que Sr et Cu n'ont pas de liaison significative.

Du point de vue des relations "traces-traces" qui, a priori, n'entrent pas dans la covariance générale, on remarquera les corrélations (Pb - B), (V - Cu) et (Ga - LPb).

Considérons maintenant les liaisons obtenues avec les valeurs  $T_c$ , X, Y, Z introduites lors des calculs.

Des corrélations importantes apparaissent entre Z ( $\text{MgO}/\text{CaO}$ ) et  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Mais il est difficile de les prendre en considération en ce

sens que MgO intervient dans Z et qu'il est par ailleurs fortement lié avec les quatre variables citées. Il en est de même pour la liaison X ( $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ) avec le bore, élément associé à la silice.

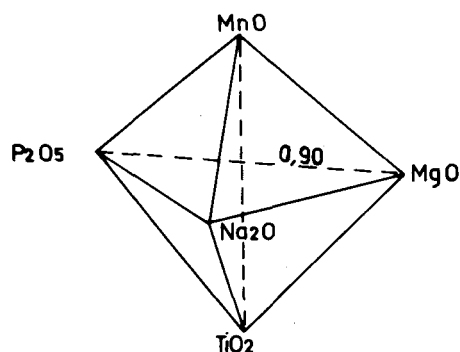


Fig. 22.- Groupement covariant dans le calcaire métamorphique de St-Léon.

TABLEAU 107

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans le calcaire métamorphique de St-Léon

	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B	V	Cu	Sr
SiO <sub>2</sub>	-0,83					0,67			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,77							
MgO		0,77*	0,70*	0,70*	0,90*				
Na <sub>2</sub> O			0,65*	0,65*	0,78*				
TiO <sub>2</sub>				1,00	0,76			-0,69	0,67*
MnO					0,76			-0,69	0,67*
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>							0,77*	0,70	

\* : Liaisons "Log-Log".

Plus intéressante semble être la dépendance positive ( $\text{K}_2\text{O} - \text{X}$ ) :  $R = 0,69$ , car  $\text{K}_2\text{O}$  n'a a priori, aucune corrélation significative avec  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{CaO}$ . K semblerait donc croître avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ , du moins tant que ce rapport ne dépasse pas la valeur de 0,013.

On précisera encore que les liaisons avec MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO et Na<sub>2</sub>O (parmi les mineurs) et Sr (parmi les traces), sont améliorées par l'utilisation du logarithme de leurs teneurs. Ce phénomène, à l'exclusion de Na<sub>2</sub>O, fut observé dans les calcaires récifaux.

## 2. Corrélations partielles à trois variables

Dans le but d'élargir ultérieurement la comparaison entre les différents gisements, on admet dans les résultats précisés ci-dessous (tableau 106) toutes les corrélations ayant une crédibilité supérieure à 90 %.

TABLEAU 106

	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	
SiO <sub>2</sub>	- 0,86	:	:	:	:	:	:	-0,93*	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0,61	:	:	0,62	0,61	0,68*	-0,66*	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	0,78	0,62	:	:	:	:	:
MgO	:	:	:	:	0,64	0,65	0,77	:	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	0,67*	:	:	:	:	:

\* : Coefficient ayant une crédibilité > 95 % et dont l'équivalent n'apparaît pas dans les corrélations totales.

Les corrélations partielles font apparaître un certain nombre de liaisons insoupçonnées par les corrélations totales.

Cependant, lorsqu'un couple d'éléments est associé par les deux types de corrélations, le coefficient de corrélation partielle confirme toujours le coefficient de corrélation totale (en signe). En se basant sur cette observation, on pourrait caractériser la chimie globale des roches des "Gouttes-Pommiers" par les liaisons positives "majeurs-mineurs" suivantes :

(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O), (MgO-TiO<sub>2</sub>), (MgO-MnO), (MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

On remarque particulièrement la liaison partielle (SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); quoique faible (0,22), elle est positive alors qu'en général, elle se trouve infirmée.

Quant aux liaisons négatives confirmées de façon identique, ce sont : (CaO-SiO<sub>2</sub>), (SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) et (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>)

### C. CALCAIRE DE DIOU - GILLY (72)

=====

#### I. COMPOSITION CHIMIQUE

On se souviendra que les échantillons 01 à 03 ont été étudiés dans le faciès récifal. Une première caractéristique de cet ensemble réside dans l'hétérogénéité apparente de l'échantillonnage. Ceci se traduit (tableau 107) par des écarts relatifs considérables sur les concentrations moyennes de la

plupart des "majeurs-mineurs", notamment  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Quelques pourcents de silice et d'alumine apparaissent, tandis que 0572 confirme les observations des auteurs quant à la présence de bancs dolomitiques (F. Grandjean et al., 1940). En effet, 0572 est un calcaire dolomitique avec au moins 12,81 % de dolomite, alors que simultanément s'y accroissent les concentrations en silice, en alumine et en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

TABLEAU 107

Composition chimique moyenne du Frasnien  
de Diou - Gilly (72)  
(L'intervalle de confiance est à 95 %;  $t = 2,306$ )

%	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma_m$	: t	: Ecart relatifs	:
	: sur 9 éch.	:	: $\sigma$	:	:	: en %	:
$\text{SiO}_2$	: 1,25	: 1,728	: 1,31	: 1,07	:	86	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 1,19	: 1,048	: 1,02	: 0,83	:	70	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 0,58	: 0,046	: 0,21	: 0,17	:	29	:
$\text{FeO}$	: 0,07	: 0,003	: 0,06	: 0,05	:	71	:
$\text{CaO}$	: 53,09	: 5,806	: 2,41	: 1,96	:	4	:
$\text{MgO}$	: 0,61	: 0,668	: 0,82	: 0,67	:	110	:
$\text{Na}_2\text{O}$	: 0,04	: 0,000	: 0,01	: 0,008	:	20	:
$\text{K}_2\text{O}$	: 0,08	: 0,006	: 0,07	: 0,06	:	75	:
$\text{TiO}_2$	: 0,02	: 0,000	: 0,01	: 0,008	:	40	:
$\text{MnO}$	: 0,02	: 0,000	: 0,02	: 0,02	:	100	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,03	: 0,001	: 0,04	: 0,03	:	100	:
$\text{H}_2\text{O}$	: 0,44	: 0,438	: 0,21	: 0,17	:	39	:
$\text{CO}_2$	: 40,70	: 2,416	: 1,55	: 1,26	:	3	:
p.p.m.							:
B	: 5,11	: 0,321	: 0,57	: 0,46	:	9	:
Pb	: 15,11	: 666	: 25,81	: 21	:	139	:
Sn	: 3,11	: 1,210	: 1,10	: 0,90	:	29	:
Ga	: 3,78	: 0,617	: 0,79	: 0,64	:	17	:
Cu	: 3,56	: 0,246	: 0,50	: 0,41	:	12	:
Ni	: 3,22	: 0,395	: 0,63	: 0,51	:	16	:
Sr	: 148	: 4928	: 70	: 57	:	39	:

Une distinction apparaît entre les calcaires de Diou et ceux de Gilly. Elle s'opère surtout par le plomb et le strontium. A Diou, on remarque ainsi de fortes teneurs en Pb et de très faibles quantités de Sr auxquelles corres-

pond un rapport moyen Sr/1000 Ca de 0,08 (0,23 à Gilly). Cette division est accentuée par les rapports moyens  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,62 à Diou; 1,12 à Gilly) par suite de la présence de quartz à Gilly, alors qu'à Diou la silice semble totalement fixée sous forme de minéraux argileux.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  offre des valeurs extrêmes totalement différentes, de l'ordre de 0,2 en 04 ou 05 et de 1,33 de 06 à 09. Ce paramètre se comporte en raison inverse du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; il en effet supérieur à l'unité, lorsque ce dernier est  $< 1$ . L'influence détritique est donc fluctuante et de légères variations de faciès peuvent être envisagées à Gilly.

## II. CORRELATIONS

### 1) Corrélations totales

Elles sont caractérisées par une faible dépendance des traces vis à vis des éléments majeurs et mineurs. En effet, seuls FeO et  $\text{TiO}_2$  (tableau 108) sont liés avec les traces et encore ces liaisons sont-elles toutes négatives, à l'exception de ( $\text{TiO}_2$ -Sr).

TABLEAU 108

	B	Pb	V	Cu	Ni	Sr	Ga
$\text{TiO}_2$	-0,69a	- 0,77*	- 0,89°	- 0,69*	- 0,78°	0,90*	
FeO							- 0,73°

\* : liaisons "Log-Log"

Liaisons "semi-Log", a : affecter du logarithme l'élément en ligne

o : affecter du logarithme l'oxyde en colonne.

Le comportement du titane est exceptionnel vis à vis des autres éléments. On remarquera qu'il intéresse la seule liaison que présente le bore.

### a) Liaisons "majeurs-mineurs"

Elles sont assez nombreuses et se trouvent rassemblées dans le tableau 109. L'interdépendance entre les majeurs est ici très forte et bien entendu, l'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ) domine l'ensemble du système.

Les corrélations positives sont induites par la trilogie ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ). Cette intense cohésion entre les trois oxydes dirige les relations avec  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  (fig. 23).

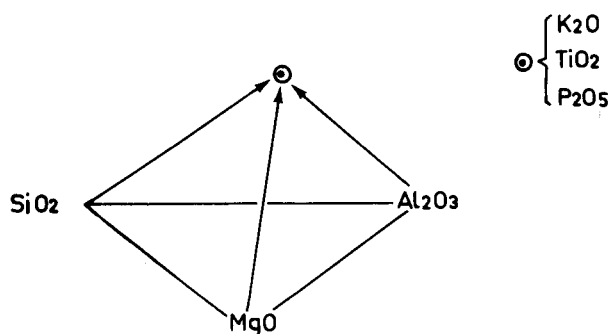


Fig. 23.- Principale trilogie covariante dans les calcaires de Diou-Gilly

Ainsi, les liaisons avec  $P_2O_5$ , apparemment quelconques avec les divers éléments concernés, sont toutes améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs quand il s'agit de corrélations avec  $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ . De plus  $K_2O$ ,  $TiO_2$  et  $P_2O_5$  n'ont pas systématiquement de liaisons communes. On remarque à cet égard que la corrélation intense observée entre  $K_2O$  et  $P_2O_5$  est vraisemblablement indépendante du triangle (Si-Al-Mg) et se trouve induite par FeO dont la dépendance fortuite et très moyenne avec  $SiO_2$  se fait par l'intermédiaire de  $K_2O$ ,  $R(FeO-K_2O) = 0,92$ .

Enfin, il apparaît qu'à l'intérieur de ce système, vu la valeur absolue des coefficients de corrélation,  $SiO_2$  induit l'ensemble des liaisons avec le triangle ( $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ ).

Il y a absence totale de corrélation significative avec  $MnO$  et  $H_2O^-$ , tandis que  $Na_2O$  n'en présente qu'une seule, soit  $(LNa_2O-LAl_2O_3) = 0,70$ .

On peut ainsi considérer  $MnO$ ,  $H_2O^-$  et  $Na_2O$  comme étant indépendants du milieu géochimique où ils se trouvent.

Toutes les relations avec le plomb ou avec le strontium (sauf une) sont améliorées par l'utilisation des logarithmes des teneurs. Pb et Sr pourraient donc avoir une distribution lognormale, comme cela se produit généralement dans les faciès récifaux (tableau XIII, volume II). L'étain, qui, apparemment, n'a aucune liaison significative avec un élément isolé, semble en rapport inverse avec Tc :  $R(Tc-Sn) = -0,72$ ; il devrait donc être lié positivement avec CaO.

Enfin, on rappellera que la plupart des liaisons avec X, Y, Z relèvent d'interactions entre éléments, quoiqu'une exception pourrait être envisagée pour  $Na_2O$ , semi-logarithmiquement lié à Y et Z :

$$(Na_2O - LY) = 0,68 \text{ et } (Na_2O - LZ) = 0,70$$

TABLEAU 109

Corrélations totales "majeurs-mineurs" dans le Frasnien de Diou-Gilly

	:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:FeO	:CaO	:MgO	:Na <sub>2</sub> O	:K <sub>2</sub> O	:TiO <sub>2</sub>	:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:CO <sub>2</sub>	:
SiO <sub>2</sub>	: 0,93	: 0,84	: 0,73	:-0,92	: 0,94	:	: 0,82	:	: 0,82*	:-0,93	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	: 0,84	:	:-0,98	: 0,96	: 0,70*	: 0,74	: 0,78	: 0,67*	:-0,81	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:	:-0,82	: 0,77	:	:	:	:	:	:
FeO	:	:	:	:	: 0,67a	:	: 0,92	:	: 0,80	:-0,82	:
CaO	:	:	:	:	:-0,98	:	:-0,80a	:-0,74	:	: 0,85	:
MgO	:	:	:	:	:	:	: 0,86*	: 0,81	: 0,76*	:-0,87	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,83a	:-0,81	:
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:-0,67	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:-0,71a	:
Tc	:-0,72	:	:	: 0,82	:-0,75	:	:-0,72a	:	:	:	:

\*, a, ° : Conventions habituelles (cf. tableau 108)

b) Liaisons entre traces (Tableau 110)

De fortes corrélations existent entre le cuivre et le nickel, le vanadium et le strontium (notamment Sr présente avec Ga sa seule corrélation positive).

TABLEAU 110

	: Pb	:	Ga	:	V	:	Cu	:	Ni	:
V	: 0,79	:	:	:	:	:	: 0,84*	:	: 0,87	:
Cu	:	:	:	:	: 0,84*	:	:	:	: 0,67	:
Ni	: 0,78a	:	:	:	: 0,87	:	: 0,67	:	:	:
Sr	: -0,73*	:	: 0,92a	:	: -0,81°	:	:	:	: -0,83°	:

\*, a, ° : mêmes conventions (cf. tableau 108)

Les teneurs en Na<sub>2</sub>O pourraient donc suivre les variations de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO, MgO/CaO sans avoir de relation significative avec les différents termes de ces rapports.

En résumé : on invoquera pour définir les corrélations totales survenant dans les calcaires de Diou-Gilly :

- l'influence prépondérante de la trilogie (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) pouvant induire des

corrélations externes mais simultanées,

- le groupement apparemment indépendant mais à éléments fortement covariants ( $\text{FeO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ),
- l'action de  $\text{TiO}_2$  sur la répartition des traces,
- la covariance incontestable de V-Cu-Ni.

## 2) Corrélations partielles à trois variables

Toutes les corrélations partielles significatives (tableau 111) confirment les corrélations totales observées (tableau 109).

La liaison partielle ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) reste faible (0,31), mais elle est positive avec une crédibilité de 54 %.

TABLEAU 111

	: CaO	: MgO	: $\text{K}_2\text{O}$	: $\text{TiO}_2$	: $\text{P}_2\text{O}_5$	: $\text{CO}_2$	:
$\text{SiO}_2$	: -0,91	:	:	: 0,79	:	: -0,91	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: -0,91	: 0,68	:	: 0,74	:	: -0,88	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	:	:	:	: 0,63	:	:	:
FeO	:	:	: 0,87	:	: 0,86	:	:
CaO	:	: -0,91;	:	:	:	:	:
MgO	:	:	:	: 0,86	:	: -0,88	:
$\text{K}_2\text{O}$	:	:	:	:	: 0,82	:	:

Il n'apparaît pas de relation nouvelle par rapport aux corrélations totales, à l'exception de la liaison ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) dont la crédibilité n'est d'ailleurs que de 90 %.

L'association des résultats concernant les deux types de corrélations permet de caractériser les calcaires de Diou-Gilly par les liaisons "majeurs-mineurs" suivantes :

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ), ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), ( $\text{FeO-K}_2\text{O}$ ), ( $\text{FeO-P}_2\text{O}_5$ ), ( $\text{MgO-TiO}_2$ ) et ( $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ) et il se trouve confirmé qu'il existe des interdépendances profondes à l'intérieur des ensembles respectifs ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ ) et ( $\text{FeO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ).

Quant aux liaisons négatives confirmées par les corrélations partielles, on citera ( $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ), ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{CaO-MgO}$ ), ( $\text{CO}_2\text{-SiO}_2$ ), ( $\text{CO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{CO}_2\text{-MgO}$ ).



### III. CONCLUSIONS

Il peut être intéressant de comparer les résultats tant analytiques que statistiques obtenus dans les calcaires frasniens de Diou-Gilly et leur équivalent métamorphique exploité à 15 km au S dans les carrières de St-Léon (fig. 24).

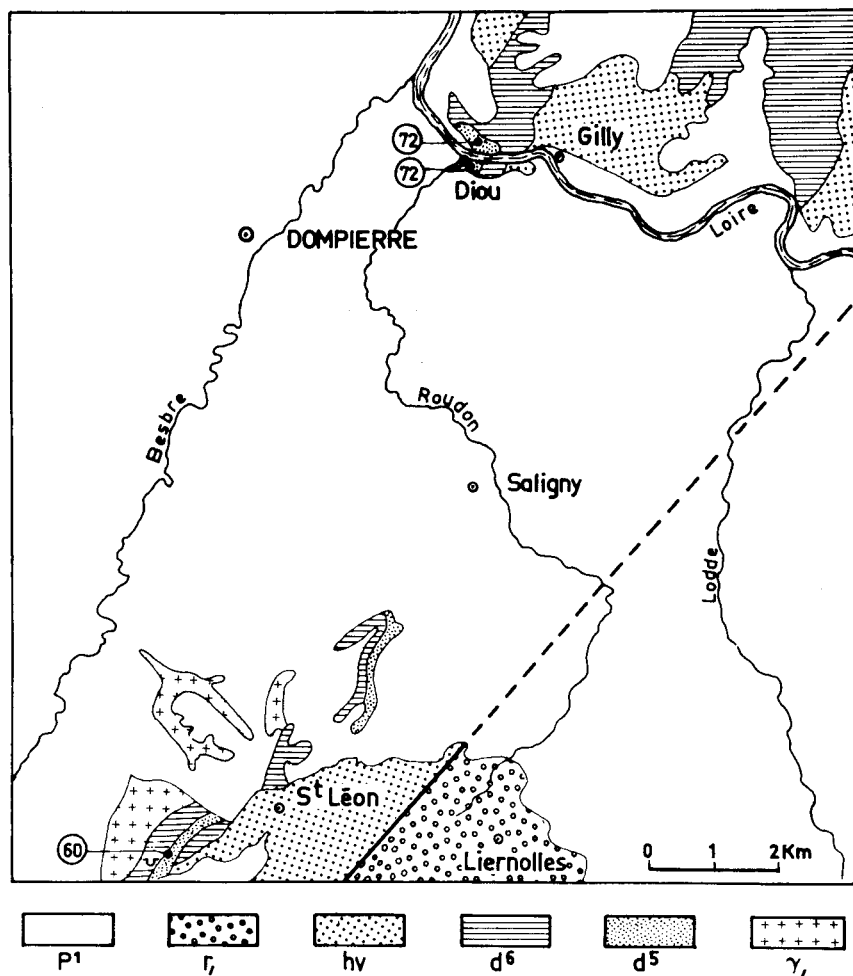


Fig. 24.- Les enclaves carbonatées de St-Léon et de Diou-Gilly.

On ne peut envisager ici de nier l'origine voisine des deux carbonates, mais il est possible d'attirer l'attention sur un certain nombre de points qu'ils ont en commun ou qui les différencient et de voir si le métamorphisme peut être la cause de leurs éventuelles différences.

Avant toute chose, il faut insister sur une certaine hétérogénéité qui se fait jour dans le gisement de Diou-Gilly, où les quantités de silice et d'alumine varient du simple au double d'un banc à l'autre et où apparaissent brutalement, dans les zones supérieures, des teneurs en dolomite de l'ordre de 12 %. Ce dernier point est fréquent dans les bancs les plus riches en Polypiers des calcaires récifaux, en particulier paléozoïques, où  $Mg^{2+}$  remplace le calcium de l'a-

ragonite du test des Polypiers au moment de la diagenèse (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950).

L'hétérogénéité des carbonates de Diou-Gilly se prolonge jusque dans les teneurs en traces, certains bancs étant enrichis en Pb ou au contraire appauvris en Sr (ces deux éléments, ainsi que l'absence de titane, distinguent d'ailleurs le gisement de Diou de celui de Gilly).

Si l'on considère les concentrations en Sr observées à Diou, on peut expliquer leur faiblesse, en supposant que cet élément était primitivement incorporé dans les débris d'Echinodermes, (K. K. Turekian, 1963b, K. H. Wolf et al., 1967). Or, comme on peut l'observer en lame mince, en O1, O2 et O372, les Entroques ont subi une forte recristallisation, ce qui a pu éliminer une bonne partie du strontium.

A Gilly où la recristallisation a également eu lieu et même plus intensément, alors que les teneurs en strontium sont moyennes et voisines de celles de St-Léon, il faut admettre que le faciès périrécifal a changé, ou du moins, que les échantillons ne proviennent pas d'anciens calcaires à entroques; ceci est d'ailleurs corroboré par le développement supposé des Coelentérés correspondant à l'augmentation de la teneur en MgO.

Après cette mise au point, on comparera l'ensemble des échantillons de Diou-Gilly à ceux prélevés à St-Léon. En premier lieu, on se souviendra que les propriétés géochimiques de 60 lui offrent une origine récifale ou oolitique.

Lorsque l'on examine a priori les teneurs moyennes de 60 et 72, il est difficile de nier que leurs origines chimiques ou biochimiques soient sensiblement proches, bien que le calcaire de Diou-Gilly soit plus silico-alumineux donc vraisemblablement un peu plus détritique. Les teneurs en fer, calcium, sodium, potassium, titane, bore, gallium et en cations sont égales ou très voisines. De même, on retrouve à St-Léon quelques variations brutales dans les teneurs en Pb et en Sr (qui atteignent 650 p.p.m. pour O660 et tombent à 160 p.p.m. pour O260). Ainsi, dans l'ordre de dispersion des éléments-traces, au niveau des deux gisements, on retrouve, dans les éléments les moins dispersés, Ni et Cu et dans les plus dispersés occupant les mêmes rangs, Sr et Pb.

Les rapports moyens  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prennent respectivement pour valeurs à St-Léon 0,66, à Diou 0,62 et à Gilly 1,12.

Il faut donc admettre que dans l'éventualité d'une identité de la composition des minéraux argileux ayant participé à l'élaboration primitive de ces différentes roches, le quartz se développe à Gilly où il est d'ailleurs discrètement observable en lames minces.

Quant à Sr/1000 Ca, en faisant abstraction de O660, il varie très peu lorsque l'on passe de Gilly à St-Léon (0,23 à 0,27) et présente la valeur caractéristique des faciès récifaux.

Les rapports  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$ , faibles pour le faciès récifal, sont identiques (06) dans les deux gisements.

Une analogie très importante se développe lorsque l'on considère les associations de rapports entre traces. Elles sont identiques dans les deux gisements où l'on observe simultanément :

$$\text{Ga}/\text{Pb} < 1$$

$$\text{Pb}/\text{Sn} > 1$$

$$\text{Cu}/\text{Pb} < 1$$

$$\text{Cu}/\text{Ni} \ll 1$$

Bien que MgO soit présent, il ne semble pas que les échantillons aient pu dépasser à St-Léon une concentration de 2,75 %, en dolomite primitive.

Les dissemblances et surtout les points communs se traduisent dans les corrélations totales et partielles. A St-Léon,  $\text{SiO}_2$  intervient peu dans les corrélations alors que l'inverse se produit à Diou-Gilly où l'influence des liaisons avec la silice induit une grande part des corrélations totales observées pour X, Y et Z.

Les points qui statistiquement rapprochent les gisements étudiés sont plus nombreux.

Il y a tout d'abord la faible participation des traces dans les corrélations totales "majeurs-mineurs-traces" et l'influence de  $\text{TiO}_2$  dans ces liaisons. Cu et Sr sont liés à  $\text{TiO}_2$  dans les deux gisements avec le même signe :

- a) la liaison ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) est améliorée dans les deux cas par l'utilisation des logarithmes des teneurs;
- b) le coefficient de corrélation de la liaison ( $\text{Cu-TiO}_2$ ) est le même (-0,69), ce qui veut dire que l'estimation du pourcentage de Cu, dont la distribution est induite par  $\text{TiO}_2$ , est le même, soit  $R^2(\text{Cu-TiO}_2) = 48 \%$ .

Dans les deux gisements, le couple (Cu-V) est uni positivement; par conséquent on peut estimer que la liaison ( $\text{V-TiO}_2$ ) dans le triangle ( $\text{Cu-V-TiO}_2$ ) serait négative à St-Léon comme elle l'est à Gilly d'une façon significative.

Si l'on étudie les comportements des éléments "majeurs-mineurs", on constate dans les deux gisements la communauté des liaisons positives partielles ou totales des couples : ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ), ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ), ( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ), ( $\text{TiO}_2\text{-MnO}$ ) dans lesquelles les dépendances ( $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ ) sont améliorées

par l'utilisation des valeurs logarithmiques des teneurs. Enfin, dans les deux gisements, la dépendance ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est confirmée par une corrélation partielle positive bien que de significativité inférieure à 95 %. On se souviendra que dans l'étude générale de chacun des faciès sédimentaires considérés, la confirmation par les corrélations partielles de la dépendance positive ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est un fait assez rare et que dans la plupart des cas, on assiste à une infirmation.

Le métamorphisme n'a donc pas fait disparaître certaines liaisons par des migrations préférentielles, ni même changé leur signe ou le mode de distribution des éléments liés. Ainsi, on retrouve dans le gisement de St-Léon les corrélations intenses qui existent à Gilly à l'intérieur de l'ensemble ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ ).

On peut donc conclure à la réalité d'une similitude entre les calcaires frasniens de Diou-Gilly et ceux de St-Léon mais certaines distinctions chimiques font douter d'une rigoureuse identité de faciès.

En effet, si pour expliquer les différences dans les teneurs en strontium, on peut invoquer un phénomène de recristallisation hydrothermal, celui-ci ne peut rendre compte de l'homogénéisation de la roche de St-Léon ni de la diminution des teneurs en silice, car, en général, il est responsable du phénomène inverse. De plus, on a vu qu'une origine oolitique n'est pas impossible. Il est vrai que les calcaires oolitiques s'accommodent fort bien d'un environnement périrécifal.

Il se pourrait donc qu'à St-Léon, Diou et Gilly, l'on se trouve en présence d'anciens faciès périrécifaux distincts mais synchrones. Cependant, il est plus probable que les échantillons ont été prélevés dans les niveaux stratigraphiquement différents d'une même série périrécifale. La distinction perçue entre Diou et Gilly rend ce second point le plus plausible.

#### D. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE FERRIERES (94)

=====

##### I. COMPOSITION CHIMIQUE (Tableau 112)

Cette roche qui possède en moyenne près de 53 % de chaux, offre une composition chimique extrêmement stable et homogène en ce qui concerne les éléments majeurs. Ainsi,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  présentent des écarts sur leurs teneurs moyennes inférieures ou égaux à 20 %. Pour une même limite, supérieure, on compte parmi les traces Pb, Sn, Ga, Cu et Sr. On peut estimer que ce carbonate a perdu environ 2 % du  $\text{CO}_2$  originel au cours de

son métamorphisme. La silice et l'alumine ne sont pas négligeables, avec respectivement des concentrations moyennes de 1,90 et 1,26 %. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (portant sur ces valeurs moyennes) n'est que de 1,51 (1,54<sup>\*</sup>). Le faciès récifal s'en rapproche le plus (1,47). Par ailleurs, il semble très probable qu'à l'origine toute la silice se trouvait rassemblée sous forme de minéraux argileux vraisemblablement illitiques.  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  assez stable oscille peu autour de 0,28<sup>\*</sup>;  $\text{K}_2\text{O}$  domine largement la soude, pourtant sa concentration (0,17 %) n'est pas exceptionnelle ; de l'ordre de ce que l'on peut attendre d'un sédiment carbonaté biochimique ou chimique.

On soulignera que le rapport des valeurs moyennes (0,35) se rapproche le plus de celui des calcaires coquilliers (0,43) ou récifaux (0,50). Les quantités modestes de  $\text{MgO}$  (0,40 %) avec parfois des teneurs extrêmement faibles (0,01 %) permettent de penser que le sédiment initial n'a jamais pu contenir plus de 4 % de dolomite.

Comme dans la plupart des carbonates où l'influence détritique intervient peu, le titane reste très faible et ne se décèle que dans moins de 28 % des prélèvements. Parallèlement  $\text{MnO}$  suit exactement le même exemple (il s'observe dans environ 28 % des échantillons), tandis que  $\text{P}_2\text{O}_5$ , très constant, ne dépasse pas 0,01 %.

Bien entendu, les titres en bore ne sont guère élevés (7 p.p.m.), à l'exception de 1094 (15 p.p.m.). Quant au strontium, ses faibles teneurs (219 p.p.m.) surtout dans les échantillons 01 à 15 entraînent un rapport moyen  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  de 0,27, identique à ce que l'on peut observer (tableau IX, volume II) dans les calcaires récifaux (0,26) ou crinoïdiques (0,28). Enfin, avec les teneurs en fer (0,49 %) on aboutit à la même conclusion : calcaire récifal 0,42 %, calcaire crinoïdique 0,55 %.

On retiendra l'intervalle assez élevé des variations de l'étain (4 à 7 p.p.m.) qui ne se rencontre dans aucun faciès sédimentaire. Comme cela se remarque dans la Sioule, les carbonates paraissent constituer un élément d'attraction envers  $\text{Sn}$  au cours du métamorphisme. Il est vrai que  $\text{Sn}^{2+}$ , par son rayon et son potentiel ioniques (0,93 et 2,15), possède des propriétés de remplacement diadochique de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,99$ ,  $z/r = 2,02$ ) (K. Rankama et al., 1950).

On remarque que les échantillons 16 à 18, prélevés en dehors de la carrière de Ferrières, ne présentent que de faibles différences avec l'ensemble 01 à 15. Ils sont un peu plus silicatés et contiennent jusqu'à 400 p.p.m. de Strontium et un peu moins d'étain.

---

\* : Valeur moyenne des rapports.

TABLEAU 112

Composition chimique moyenne du calcaire  
métamorphique de Ferrières-sur-Sichon

%	Moyennes	Variances	Ecart-types	$\sigma_m$	t	Ecart-relatifs
	sur 18 éch.		$\sigma$			en %
SiO <sub>2</sub>	1,90	1,219	1,11	0,55		29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,26	0,121	0,35	0,17		13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	0,008	0,09	0,04		8
FeO	0,15	0,002	0,05	0,02		13
CaO	52,61	1,029	1,01	0,50		1
MgO	0,40	0,073	0,27	0,13		33
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,004	0,06	0,03		50
K <sub>2</sub> O	0,17	0,003	0,05	0,03		18
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,000	0,02	0,01		50
MnO	0,005	0,000	0,005	0,002		40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,000	0,004	0,002		20
H <sub>2</sub> O	0,37	0,109	0,33	0,16		43
CO <sub>2</sub>	39,34	1,198	1,09	0,54		1
p.p.m.						
B	5,44	6,379	2,53	1,26		23
Pb	3,72	0,918	0,96	0,48		13
Sn	5,55	3,556	1,89	0,94		17
Ga	3,39	0,369	0,61	0,30		9
Cu	3,33	0,353	0,59	0,29		9
Ni	4,78	3,007	1,74	0,87		18
Sr	219	4469	67	33		15

Limite de confiance à 95 %, t = 2,11.

II. CORRELATIONS1) Corrélations totales

Elles sont peu nombreuses, dispersées et faibles en valeur absolue. Il ne semble pas, en outre, se dégager de groupements fortement covariants donnant leur empreinte à l'ensemble des corrélations, si ce n'est l'habituel antagonisme vis à vis de CaCO<sub>3</sub>.

On relèvera les corrélations "majeurs-mineurs" :

$\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 = 0,83$	$\text{CaO} - \text{SiO}_2 = -0,82$
$\ln\text{SiO}_2 - \ln\text{H}_2\text{O}^- = 0,53$	$\text{CaO} - \text{TiO}_2 = -0,56$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} = 0,66$	$\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 = 0,52$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} = 0,61$	$\text{K}_2\text{O} - \ln\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,59$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 = 0,63$	$\text{H}_2\text{O}^- - \ln\text{K}_2\text{O} = -0,57$
$\text{FeO} - \text{Na}_2\text{O} = 0,75$	$\text{CO}_2 - \ln\text{Fe}_2\text{O}_3 = -0,71$
$\text{FeO} - \text{K}_2\text{O} = 0,62$	

La liaison entre Ti et Si est la plus importante en valeur absolue, tandis que MgO et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ne présentent aucune corrélation significative.

Les corrélations "majeurs-mineurs-traces" sont très étroitement induites par l'antagonisme ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) : ceci est particulièrement sensible dans le cas du vanadium. Elles sont rassemblées ci-dessous.

#### Corrélations positives

B - FeO = 0,62	V - CaO = 0,55
B - $\text{K}_2\text{O}$ = 0,52	V - Cu = 0,73
$\ln\text{B} - \text{MnO} = 0,55$	Ni - $\text{CO}_2 = 0,54$
Ga - Sn = 0,60	Sr - $\text{CO}_2 = 0,55$

#### Corrélations négatives

B - $\ln\text{Sn} = -0,57$	V - $\text{H}_2\text{O}^- = -0,75$
Ga - $\ln\text{Fe}_2\text{O}_3 = -0,59$	Ni - $\ln\text{Fe}_2\text{O}_3 = -0,67$
V - $\text{SiO}_2 = -0,65$	

V et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dont les liaisons sont améliorées par l'utilisation des logarithmes pourraient avoir ici une distribution lognormale.

CaO est lié positivement à la teneur en cations

Pb, Sn et Cu ne présentent aucune corrélation significative avec les éléments majeurs ou mineurs. D'ailleurs, Pb n'est l'objet d'aucune liaison (quelle qu'elle soit).

## 2) Corrélations partielles à trois variables

Pratiquement toutes les corrélations "majeurs-mineurs" sont confirmées par un coefficient de corrélation partielle (tableau 113), à l'exception de la liaison ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ) où la valeur absolue de ce coefficient est presque toujours supérieure à celle du coefficient de corrélation totale.

Aucune liaison nouvelle ayant une crédibilité supérieure à 95% n'apparaît par l'intervention des corrélations partielles.

TABLEAU 113

	FeO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	
SiO <sub>2</sub>		-0,78			0,83		0,57		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67		0,61		0,70				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								-0,72	
FeO			0,76	0,62					
Na <sub>2</sub> O					0,54				
K <sub>2</sub> O							-0,52		
TiO <sub>2</sub>						0,55			

MgO, MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'interviennent pas et ont des distributions totalement indépendantes de l'ensemble.

On peut en définitive caractériser les calcaires métamorphiques de Ferrières par une série de relations provenant en fait de l'intense cohésion qui règne au sein des ensembles (TiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O) et (FeO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O). On relèvera :

	Rp	Rt	CRp
SiO <sub>2</sub> - CaO =	-0,82	: -0,78	: 100%
SiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> =	0,83	: 0,83	: 100%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - FeO =	0,66	: 0,67	: 99%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> O =	0,61	: 0,61	: 98%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub> =	0,63	: 0,70	: 100%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CO <sub>2</sub> =	-0,71	: -0,72	: 100%
FeO - Na <sub>2</sub> O =	0,75	: 0,76	: 100%
FeO - K <sub>2</sub> O =	0,62	: 0,65	: 99%
Na <sub>2</sub> O - TiO <sub>2</sub> =	0,52	: 0,54	: 95%
TiO <sub>2</sub> - MnO =	0,55	: 0,56	: 96%

### III. CONCLUSIONS

Les renseignements accumulés ci-dessus permettent de tirer des conclusions assez restrictives quant à l'aspect sédimentaire du calcaire métamorphique de Ferrières-sur-Sichon.

Les concentrations moyennes et leurs intervalles de variation limitent l'origine probable à deux environnements géochimiquement peu différenciés.

SiO<sub>2</sub>, compris entre 1,35 et 2,45%, élimine en premier lieu le faciès



planctonique ( par excès ) et benthonique ( par défaut ).

La chaux supprime la possibilité sapropélicifère, tandis que la concentration estimée de  $\text{CO}_2$  (41,3%), en éliminant le faciès coquillier, s'ajuste exactement à l'intervalle de variation des faciès oolitiques, planctoniques et récifaux.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la dispersion du bore ne peuvent pas concerner le faciès oolitique.

Les calcaires lacustres (même de précipitation chimique) ne sauraient en aucun cas rendre compte de teneurs en strontium dont la limite supérieure est de 234 p.p.m. ( figure 17, chapitre IX). De même le faciès planctonique est au-dessus de 350 p.p.m.

L'ensemble des autres propriétés se partagent entre les faciès récifaux et crinoïdiques. Il en est ainsi, par exemple, des intervalles de variation de  $\text{MnO}$ , du rapport  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  (0,27) ou de la teneur en fer.

En faveur de l'hypothèse purement récifale, on trouve:

- l'association des rapports des valeurs moyennes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1;51$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,35$ ;
- la concentration moyenne en strontium, 219 p.p.m. pour 220 (tableau VI, volume II);
- la forme \* de l'histogramme (Fig.25) des valeurs des rapports  $\text{Sr}/1000\text{Ca}$ , dans l'intervalle (0,1 - 0,5), qui est très exactement comparable à celles des calcaires récifaux ( Fig.6, chapitre III);

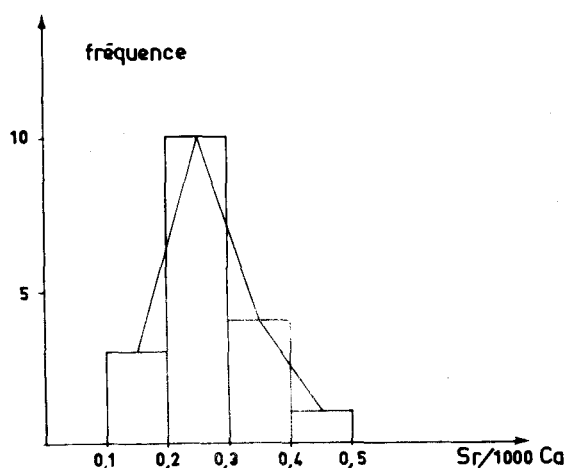


Fig.25. Fréquence des valeurs du rapport  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  dans le calcaire métamorphique de Ferrières

\* On se rappellera que le mode  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  est le même dans les calcaires récifaux et crinoïdiques (intervalle 0,2-0,3) mais que l'histogramme "crinoïdique" accuse une nette dissymétrie (fig.8, Chap.IV): l'intervalle (0,3-0,4) étant très dépourvu.

- la teneur moyenne en MgO, soit 0,40 (0,48 dans le faciès récifal) et le rapport MgO/CaO : 0,008 pour 0,009 dans le faciès récifal et 0,014 dans le faciès crinoïdique, où l'on se souviendra que les Crinoïdes ont la capacité de concentrer  $Mg^{2+}$  à partir de l'eau de mer;
- le titre moyen en  $H_2O^-$  : 0,37% pour 0,38;
- l'intervalle exact de variation du gallium ( 3-4 p.p.m.), plus élevé dans le faciès crinoïdique;
- la teneur en bore (par défaut).

Enfin, dans l'ordre de dispersion des majeurs, on reconnaît parmi les éléments les plus stables CaO,  $CO_2$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Al_2O_3$  dans l'ordre exact du faciès récifal.

L'étude des corrélations d'une part et surtout l'étude de l'association des relations "majeurs-mineurs" confirmées et des corrélations "majeurs-mineurs-traces" d'autre part élimine radicalement les faciès sapropélicifères, à Foraminifères planctoniques et benthoniques qui n'offrent qu'une ou deux relations généralement présentes dans tous les faciès. Néanmoins, a priori, une certaine ambiguïté subsiste en ce sens que tous les autres environnements présentent de multiples et communes relations ( 10). Le calcaire crinoïdique domine pourtant l'ensemble des faciès de précipitation chimique ayant 12 dépendances communes avec le calcaire métamorphique de Ferrières, notamment en ce qui concerne le bore, le vanadium et le nickel. En outre, à l'instar du faciès crinoïdique, l'environnement géochimique ne possède apparemment aucune influence sur les distributions de MgO et  $P_2O_5$ .

Cependant, l'indépendance de Pb est commune aux calcaires récifaux et crinoïdiques, tandis que l'apparition du groupement (Pb -Sn -Cu ) dont les distributions des termes ne subissent partiquement pas le contrôle de l'interdépendance des "majeurs-mineurs", est un phénomène purement récifal.

Comme on peut s'en apercevoir au terme de cette analyse, il paraît délicat de vouloir trancher entre les deux types vers lesquels convergent les propriétés géochimiques étudiées. Peut-être un argument structural, en l'occurrence la parfaite stratification du calcaire métamorphique de Ferrières alliée à un maximum de relations statistiques, plaiderait-il pour une origine crinoïdique. Mais le nombre des analogies d'ordre purement chimique favorise les identités profondes entre les environnements géochimiques des faciès récifaux et crinoïdiques, mises en évidence dans les chapitres III et IV et confirmant les conclusions de Carrozi (1953).

## E. CALCARENITE DE LARDOISIÈRE (93)

I. COMPOSITION CHIMIQUE

Quelle que soit la situation de leur prélèvement, tous les échantillons sont fortement silicatés (17 à 42% de  $\text{SiO}_2$ ) et alumino-potassiques. Il s'agit d'anciens dépôts détritiques, parfois même conglomératiques et le rapport des teneurs moyennes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  atteint 3,80 (3,70\*), le quartz apparaissant en quantité notable.

Il est important de remarquer l'extrême faiblesse des concentrations en  $\text{Na}_2\text{O}$  vis à vis de la potasse, ce qui entraîne un rapport des valeurs moyennes  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  de l'ordre de 0,06, fait tout particulier. Malgré la kaolinisation complète des orthoclases, une partie importante du potassium a été conservée dans la roche sous forme de séricite.

Le fer occupe également une position majeure (près de 5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 02 et surtout des titres supérieurs à 1% pour FeO). La répartition du magnésium est hétérogène, mais il peut exister dans certains échantillons jusqu'à 13% de dolomite secondaire.  $\text{P}_2\text{O}_5$  est éminemment variable d'un échantillon à l'autre. Titrant 0,32% en moyenne,  $\text{TiO}_2$  atteint 0,51% en 01. Les rapports  $10\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont remarquablement stables; à l'exception de 1093, ils varient peu autour de 0,40 (tableau 114). Parallèlement, se développent des concentrations en bore et gallium.

Les titres en strontium sont parmi les plus faibles que l'on ait pu relever dans les roches carbonatées (138 p.p.m.), mais compte tenu du manque de chaux, le rapport Sr/1000 Ca reste quand même de l'ordre de 0,31 (tableau 119). Quant au baryum, il ne se décèle qu'en 05 et 06 qui offrent respectivement 200 et 480 p.p.m.

Enfin, le cobalt donne une raie bien nette dans le spectre de chaque échantillon.

On soulignera que les prélèvements latéraux plus schisteux (01 - 02 - 03 - 11) offrent quelques différences avec la série 04 à 1093. Moins bien pourvus par la lignée chimique, ils contiennent davantage de silice, d'alumine, de potassium et de titane. Inversement, ils renferment moins de chaux et surtout de cuivre, au maximum 15 p.p.m., alors que dans leurs homologues non schisteux, on observe de 15 à 53 p.p.m. de Cu. Compte tenu des fortes teneurs de cet élément, le rapport Ni/Cu est strictement inférieur à 1, ce qui n'apparaît dans aucun des faciès sédimentaires précédemment définis. On ajoutera que dans les prélèvements latéraux, le strontium ne dépasse pas 100 p.p.m., tandis qu'ailleurs,

---

\* rapports moyens.

les concentrations de cet élément varient de 120 à 270 p.p.m.

## II. CORRELATIONS

### 1) Corrélations totales

Elles sont dominées par la covariance très intense groupant  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  (fig. 26) et caractérisées par plusieurs faits :

TABLEAU 114

Composition chimique moyenne des calcarénites  
de Lardoisière

%	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma_m t$	: Ecart-relatifs	:
	: sur 11 éch.	:	: $\sigma$	:	: en %	:
$\text{SiO}_2$	: 31,24	: 63,247	: 7,95	: 20,99	: 67	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 8,19	: 9,789	: 3,13	: 2,10	: 26	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 2,76	: 1,113	: 1,05	: 0,71	: 26	:
FeO	: 1,02	: 0,196	: 0,44	: 0,30	: 29	:
CaO	: 29,08	: 62,498	: 7,91	: 5,31	: 18	:
MgO	: 1,01	: 0,921	: 0,96	: 0,64	: 63	:
$\text{Na}_2\text{O}$	: 0,11	: 0,025	: 0,16	: 0,11	: 100	:
$\text{K}_2\text{O}$	: 1,70	: 0,655	: 0,81	: 0,54	: 32	:
$\text{TiO}_2$	: 0,32	: 0,017	: 0,13	: 0,09	: 28	:
MnO	: 0,04	: 0,000	: 0,02	: 0,01	: 25	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,07	: 0,006	: 0,08	: 0,05	: 71	:
$\text{H}_2\text{O}$	: 0,41	: 0,019	: 0,14	: 0,09	: 22	:
$\text{CO}_2$	: 19,84	: 55,330	: 7,44	: 5,00	: 25	:
p.p.m.						:
B	: 58,73	: 514,017	: 22,67	: 15,23	: 26	:
Pb	: 5,01	: 0,810	: 0,90	: 0,60	: 12	:
Sn	: 2,55	: 3,251	: 1,88	: 1,26	: 49	:
Ga	: 6,45	: 12,066	: 3,47	: 2,33	: 36	:
Cu	: 26,27	: 320,380	: 17,90	: 12,03	: 46	:
Ni	: 3,09	: 1,537	: 1,24	: 0,83	: 27	:
Sr	: 138	: 4051	: 64	: 43	: 31	:
Ba	: de 62 à 225	:	:	:	:	:

BU  
LILLE

L'intervalle de confiance est à 95 %;  $t = 2,228$

- la multiplication des corrélations "significatives" entre les traces et les majeurs;
- la non participation pratiquement totale de la moitié des mineurs, soit  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$  et  $H_2O^-$  ( $Na_2O$  n'a qu'une liaison avec le gallium et  $MnO$  avec le vanadium);
- parmi les traces, V et Ni se scindent des autres éléments et ne présentent pas de dépendances significatives avec l'ensemble.

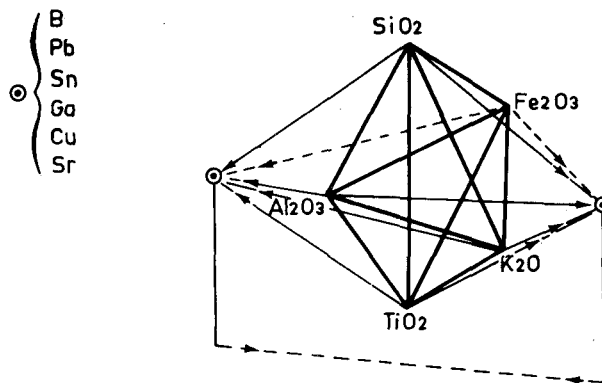


Fig. 26.- Groupement covariant dans les calcarénites de Lardoisière

a) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"

Elles sont rassemblées dans le tableau 115 et l'on remarque que la quasi totalité des corrélations est améliorée par une transformation logarithmique.

Il ressort très nettement de l'observation des résultats que les majeurs et mineurs, à l'exception des constituants de  $CaCO_3$ , se scindent en deux groupements bien distincts. L'un est fortement covariant, l'autre comporte des oxydes, donc des éléments qui semblent parfaitement indépendants de l'ensemble, et même entre eux.

Dans le groupement caractéristique à forte covariance, des liaisons ( $TiO_2-SiO_2$ ) : 0,97, ( $TiO_2-Al_2O_3$ ) : 0,98, ( $TiO_2-K_2O$ ) semblent prépondérantes.

Ce phénomène pourrait être dû à l'antagonisme minéralogique existant entre la calcite présente et l'association quartz, ilménite ( $\ln TiO_2-LF_2O_3 = 0,88$ ), phylites ou minéraux argileux.

On soulignera l'antagonisme intense entre  $CaO$  et  $SiO_2$  : 0,99. La relation qui en découle est pratiquement linéaire (fig. 27) et s'explique soit par l'intervention du phénomène de métasomatose intensément développé et observé dans toutes les lames minces, soit par la constance de la précipitation de  $CaCO_3$ , quelque soit la quantité d'apports détritiques, comme dans les calcarénites de St-Thurial (cf. chapitre XI).

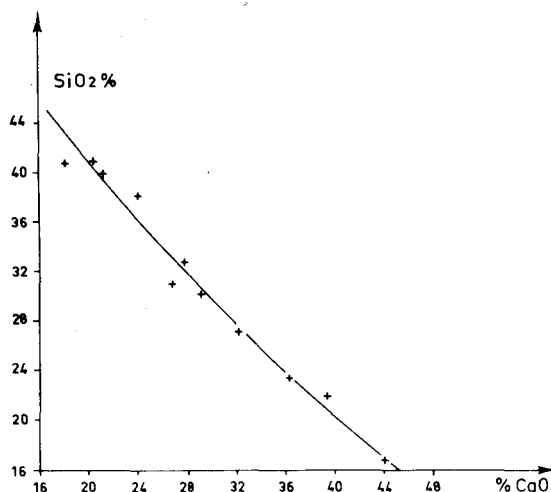


Fig. 27.-  $\text{SiO}_2 = f(\text{CaO})$  dans les calcarénites de Lardoisière

Les liaisons avec les traces sont évidemment étroitement interdépendantes du groupe hautement covariant dont les 5 oxydes sont systématiquement liés aux mêmes traces par le même signe, à l'exception des dépendances ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sn) et ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sr) d'une assez faible significativité.

Cet ensemble de corrélations contrôlé par la covariance des majeurs, est néanmoins intéressant à considérer, car il permet, dans les roches carbonatées de Lardoisière, de scinder les traces étudiées en trois groupes :

- le premier, parfaitement indépendant et réunissant le couple (V-Ni) qui, dans ce cas, se sépare de Cu.
- le second concerne les traces entrant dans la covariance des majeurs, mais liées positivement à CaO. Il s'agit de Pb, Sn, Cu et Sr;
- le troisième correspond aux traces entrant dans la covariance des majeurs mais liées positivement à  $\text{SiO}_2$ , soit B et Ga.
- Il est possible de considérer que toutes les traces ont une distribution à tendance logarithmique.
- Les liaisons que l'on peut interpréter comme indépendantes de la covariance générale sont au nombre de trois. Il s'agit des couples ( $\text{Ga-LNa}_2\text{O}$ ), ( $\text{LMnO-LV}$ ) et ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Sr).

Les relations obtenues avec la teneur en cations sont positives pour CaO et  $\text{CO}_2$  et les traces liées à  $\text{CaCO}_3$ . Elles présentent bien évidemment un signe contraire avec les autres éléments. Le groupement de mineurs indépendants ne présente pas de corrélation avec la teneur en cations.

TABLEAU 115

Corrélation "majeurs-minéurs-traces" dans  
les roches carbonatées de Lardoisière

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85°	0,87°	:	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	0,60	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	-0,99	-0,92	-0,84a	-0,63*	:	:	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	0,96*	0,94°	0,93°	-0,96**	:	:	:	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	0,97	0,98°	0,88°	-0,97	:	:	0,96*	:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	-0,91	-0,85	-0,86a	0,89	:	:	-0,92a	-0,93a	:	:	:
B	0,93	0,91°	0,87a	-0,92	:	:	0,92*	0,96*	:	:	-0,91
Pb	-0,68a	-0,82a	:	-0,64a	0,71	:	-0,72a	-0,80a	:	:	0,79
Sn	-0,71°	-0,79	-0,71a	0,73a	:	:	-0,80a	-0,79a	:	:	0,78
Ga	0,96*	0,82*	0,78*	0,63*	0,93°	0,66a	0,89*	0,93	:	:	-0,86
V	:	:	:	:	:	:	:	:	0,63*	:	:
Cu	-0,77°	-0,62°	-0,89*	0,73	:	:	-0,79*	-0,71°	:	:	0,77*
Sr	-0,65*	:	-0,72*	0,67*	:	:	-0,74*	-0,70	:	:	0,64*
Tc	-0,77	-0,68	-0,87	0,76	:	:	-0,85°	-0,74*	:	:	0,85

\*, a, ° : Conventions habituelles (cf. tableau 108)

b) Corrélations entre traces

	: Pb	: Sn	: Ga	: Cu	: Sr	:
B	: -0,75°	: -0,69	: 0,93	: -0,79	: -0,65a	:
Pb	:	: 0,79	: -0,64a	:	:	:
Sn	:	:	:	: 0,63*	:	:
Ga	:	:	:	: -0,68	: -0,69*	:
V	:	:	:	:	: -0,71a	:
Cu	:	:	:	:	: 0,67a	:

\* , a , ° : Conventions habituelles (cf. tableau 108)

Ces liaisons sont parfaitement guidées par les interdépendances entre les majeurs, à l'exception peut-être de (V-lnSr). Par conséquent, au groupement Pb, Sn, V, Cu et Sr, lié à la chaux, s'oppose en bloc le couple (B-Ga) contrôlé par la silice.

2) Corrélations partielles à trois variables

	: CaO	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: CO <sub>2</sub>	:
SiO <sub>2</sub>	: -0,99	: 0,65	: 0,74	: 0,59*	: -0,74	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: -0,88	: 0,82	: 0,85	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: -0,72	: 0,82	: 0,69	:	:	:
CaO	:	: 0,85	: -0,90	: 0,66	:	:
K <sub>2</sub> O	:	:	: 0,92	:	:	:

\* : Crédibilité 92 %

Elles confirment toutes les corrélations totales observées avec K<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub>. Notamment la liaison partielle de ces deux oxydes a une significativité très forte (100 %). Donc les liaisons et les covariations internes dans la distribution à l'intérieur de l'ensemble (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O), le sont surtout par l'intermédiaire du couple (K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>) dont la dépendance des termes est linéaire et croissante (fig. 28).

Or, la majorité du titane dans les sédiments est située dans les minéraux argileux (E. T. Degens, 1965); cette liaison (K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>), accompagnée des corrélations (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) et (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>), confirme donc que le groupe des phyllites contient suffisamment de séricite ou d'illite, coexistant avec la kaolinite décelée par diffractométrie.



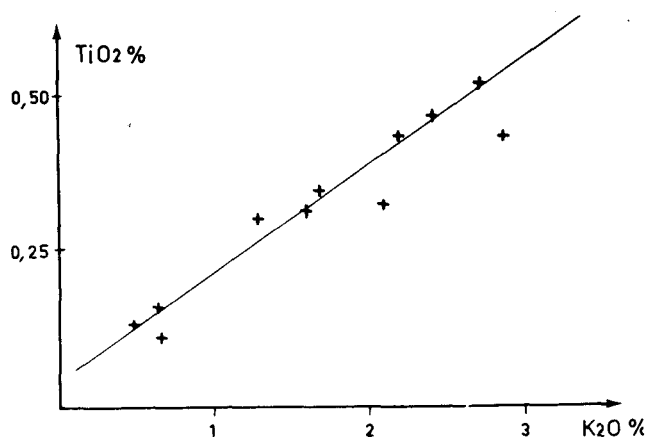
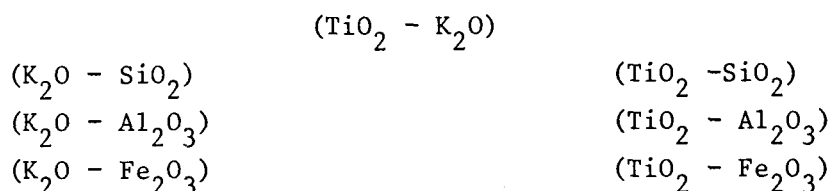


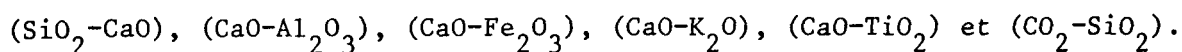
Fig. 28.—  $\text{TiO}_2 = f(\text{K}_2\text{O})$  dans la cornéenne carbonatée du Dauphant.

On peut ainsi attribuer aux roches carbonatées de Lardoisière les corrélations suivantes:

soit positives:



soit négatives:



De plus, on ajoutera à ces spécificités que  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  et vraisemblablement  $\text{FeO}$  ont des distributions indépendantes de leur encadrement chimique, tandis que les corrélations partielles font apparaître des liaisons positives significatives entre  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{CaCO}_3$ .

Remarque : Au terme de cette courte étude, il n'est possible de rapprocher cette calcarénite sédimentaire (légèrement dynamométamorphisée) d'aucun des faciès carbonatés précédemment étudiés. Il s'agit là d'une roche très détritique, parfois faiblement magnésienne, dont certaines propriétés sont véritablement particulières. On citera le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  exceptionnellement faible, l'apparente contradiction géochimique entre la richesse en potassium et la pauvreté en baryum ou le rapport  $\text{Ni}/\text{Cu}$  strictement inférieur à l'unité.

#### F. CORNEENNE CALCIQUE DU DAUPHANT (98)

=====

##### I. COMPOSITION CHIMIQUE (tableau 118)

A priori, ces roches semblent de la même famille que les précédentes.

On y reconnaît les teneurs élevées en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui conduisent à un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4,55, s'expliquant par l'abondance de quartz et de silicates calco-magnésiens.

La roche, à l'origine, a pu contenir jusqu'à 13 % de dolomite et la teneur en  $\text{MgO}$ , sans être excessive (moyenne 2,1 %), fait comprendre l'apparition

TABLEAU 116

Composition chimique moyenne de la cornéenne du Dauphant

Réf.	Moyennes	Variances	Ecarts-types	$\sigma_m$	t	Ecarts-relatifs	
:	:	:	$\sigma$	:	:	en %	:
$\text{SiO}_2$	43,95	44,421	6,66	5,95	14	:	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,72	2,358	1,54	2,27	23	:	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,76	0,546	0,74	0,66	24	:	:
$\text{FeO}$	0,39	0,003	0,06	0,05	13	:	:
$\text{CaO}$	25,12	26,134	5,11	4,57	19	:	:
$\text{MgO}$	2,10	0,196	0,44	0,39	19	:	:
$\text{Na}_2\text{O}$	2,62	0,612	0,78	0,70	27	:	:
$\text{K}_2\text{O}$	1,86	0,361	0,60	0,54	29	:	:
$\text{TiO}_2$	0,42	0,014	0,12	0,11	26	:	:
$\text{MnO}$	0,05	0,000	0,02	0,02	40	:	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,08	0,002	0,04	0,04	50	:	:
$\text{H}_2\text{O}$	0,47	0,009	0,09	0,08	17	:	:
$\text{CO}_2$	9,60	22,229	4,71	4,21	44	:	:
p.p.m.							:
B	14,71	257,919	16,06	14,36	98	:	:
Pb	4,43	5,959	2,44	2,18	49	:	:
Sn	2,00	0,857	0,93	0,83	42	:	:
Ga	8,57	2,531	1,59	1,42	17	:	:
Cu	6,14	38,122	6,17	5,52	90	:	:
Ni	3,29	0,776	0,88	0,79	24	:	:
Sr	340	10686	103	92	27	:	:
Ba	1760	438514	662	592	33	:	:

L'intervalle de confiance est à 95 % ;  $t = 2,365$

de silicates calcomagnésiens (diopside).

Il va sans dire qu'une bonne partie du  $\text{CO}_2$  saturant le  $\text{CaCO}_3$  originel a disparu, notamment en 07 où l'on ne retrouve pour 19,04 % de  $\text{CaO}$ , qu'un peu plus

de 1 % de  $\text{CO}_2$ . Il est vrai que cette cornéenne est riche en diopside et surtout en wollastonite. La position des points représentatifs des échantillons dans le diagramme  $\text{SiO}_2$ -CaO-MgO (fig. 31) confirme d'ailleurs exactement la paragenèse observée en lame mince, soit quartz-diopside-wollastonite.

Les alcalis\* sont bien représentés, surtout en ce qui concerne la soude dont le titre est supérieur à celui de  $\text{K}_2\text{O}$  (rapport moyen  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1,48$ ).

Cet enrichissement a pu se produire par migration du sodium au contact des granites ou microgranites calco-alcalins de la région de Lachaux. La mobilité plus grande du sodium que celle du potassium expliquerait en partie cette accumulation préférentielle de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Mais on peut également invoquer dans la roche originelle la présence de quelconques minéraux sodiques. Or, ceux-ci sont rapidement détruits par l'altération. Le sodium passe alors en solution en se séparant du potassium absorbé par les minéraux argileux. Na ne s'étant pas séparé de K, le sédiment originel était voisin de la roche mère.

Les teneurs en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont également importantes : respectivement 0,42 et 2,76 %.

Le baryum atteint une moyenne de 1760 p.p.m. et peut dépasser 2 000 p.p.m. en 03 et 07. Il s'agit là d'un excellent indice de la proximité de la zone d'alimentation du sédiment et compte tenu du sodium, cette teneur en Ba abonderait dans le sens de la présence originelle de minéraux détritiques sodi-potassiques.

Les valeurs du rapport Ba/1000 Ca sont rassemblées dans le tableau 117 qui permet de constater la stabilité du rapport atomique Sr/Ba oscillant très faiblement autour de 0,31.

TABLEAU 117

Réf.	: <u>Ba</u>	:	<u>Sr</u>	:
	: 1 000 Ca	:	<u>Ba</u>	:
			atomique	
0198	: 0,77	:	0,31	:
02	: 2,49	:	0,36	:
03	: 6,95	:	0,22	:
04	: 2,44	:	0,35	:
05	: 3,11	:	0,31	:
06	: 1,93	:	0,31	:
07	: 4,85	:	0,31	:
$\bar{m}$	: 3,22	:	0,31	:

\* : On se souviendra qu'en lame mince, on remarque la présence d'orthose perthitique.

Enfin, les quantités de gallium s'accroissent et la concentration en bore très hétérogène varie de 5 à 51 p.p.m. Quant au strontium, sa teneur moyenne de 340 p.p.m., tout à fait courante, implique en association avec celle du baryum, une zone d'alimentation, non pas calco-sodique, mais sodi-potassique. Compte tenu de la récession de la chaux, on obtient un rapport Sr/1 000 Ca relativement élevé (de l'ordre de 0,95).

On relève la présence de cobalt dans tout le gisement et celle de molybdène en 01-02-06 et 07.

A priori, la plupart des données chimiques, principalement le rapport élevé  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,55) ainsi que les quantités de  $\text{Na}_2\text{O}$  (supérieures à  $\text{K}_2\text{O}$ ), de  $\text{TiO}_2$ , Ba, B et Ga comparativement à leurs titres habituellement observés dans les carbonates), permettent de penser qu'à l'origine, la roche sédimentaire correspondant à 98, appartenait vraisemblablement à la famille des grès calcaireo-feldspathiques ou à la rigueur aux calcschistes (ce qui rend moins bien compte de la soude).

## II. CORRELATIONS (98)

### 1) Corrélations totales

Les résultats obtenus sont assez disparates. A l'exception de l'habituel antagonisme de  $\text{CaCO}_3$  vis à vis du reste des éléments chimiques de la roche, on n'observe pas d'influences importantes des majeurs ou mineurs sur le comportement des traces.

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 118)

Elles imposent de distinguer nettement les relations "majeurs-mineurs" de l'intervention des traces. En effet, les interdépendances "majeurs-mineurs" sont influencées par l'antagonisme ( $\text{SiO}_2$ -CaO) et surtout par la tétralogie intensément covariante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) qui ne semble plus intervenir lorsque l'on étudie les relations "majeurs-mineurs-traces".

Dans les corrélations "majeurs-mineurs" n'interviennent pas  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , auxquels on peut ajouter  $\text{MgO}$  qui, en fait, ne présente qu'une seule liaison significative avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Les figures 29 et 30 rendent compte de la quasi linéarité des antagonismes ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{CO}_2$ - $\ln\text{SiO}_2$ ). La régularité du second diagramme est intéressante en elle-même, mais il est facile de se rendre compte qu'elle est simplement due aux réactions de métamorphisme, transformant une partie de la calcite en silicate calcique avec élimination de  $\text{CO}_2$ . En passant de la roche sédi-

mentaire carbonatée à la roche métamorphique,  $\text{SiO}_2$  prend régulièrement la place de  $\text{CO}_2$ , d'autant que l'excès de silice observé dans 98 déplace les équilibres réactionnels en faveur des silicates.

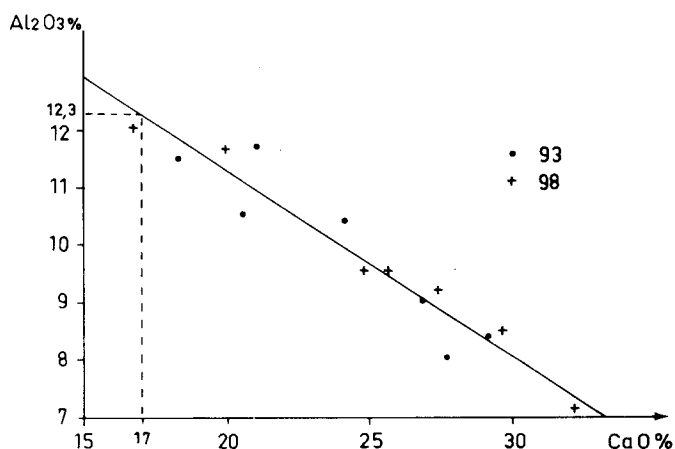


Fig. 29.-  $\text{Al}_2\text{O}_3 = f(\text{CaO})$  dans la cornéenne carbonatée du Dauphant

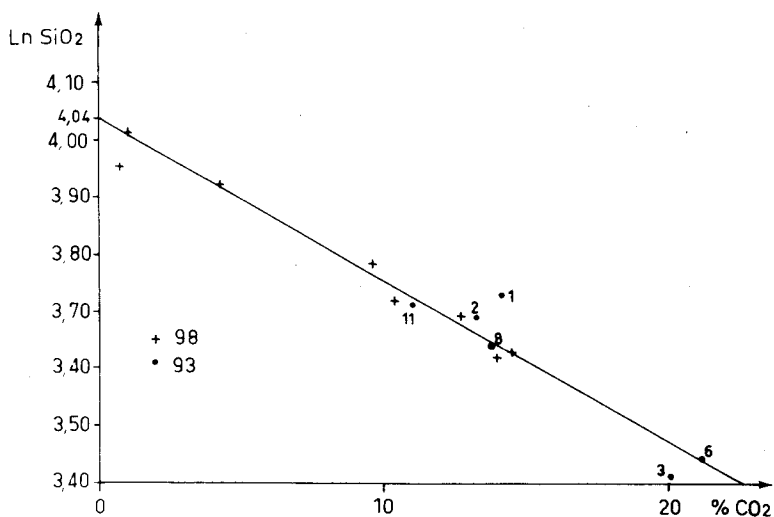


Fig. 30.-  $\ln\text{SiO}_2 = f(\text{CO}_2)$  dans la cornéenne carbonatée du Dauphant

Le diagramme (fig. 30) suggère que dans une roche métamorphique de type 98, la teneur en  $\text{CO}_2$  serait nulle pour une valeur de  $\ln\text{SiO}_2 = 4,04$ , soit, 56,82 % de silice.

Dans ce cas, la totalité du  $\text{CaO}$  de la roche originelle entrerait en combinaison dans les silicates pour donner les plagioclases et surtout le diopside et la wollastonite, largement distribués.

Pour une telle roche, les conditions chimiques sont voisines de celles de 03 et 07. On peut donc lui attribuer une teneur en  $\text{CaO}$  de l'ordre de 17 %. D'après

le diagramme (fig. 29), pour 17 % de CaO, il y aurait 12,3 % de  $Al_2O_3$ .

Quant aux teneurs en  $Na_2O$ ,  $K_2O$  et MgO, on se bornera à utiliser les valeurs moyennes entre 03 et 07, d'ailleurs assez voisines. Ainsi, pour 0 % de  $CO_2$ , on aurait une roche dont la composition chimique serait sensiblement la suivante :

$SiO_2$	56,82 %
$Al_2O_3$	12,30 %
CaO	17,00 %
$Na_2O$	3,30 %
$K_2O$	2,55 %
MgO	2,22 %
divers	5,81 %

Toutes réductions faites et compte tenu que 13,34 % de  $CO_2$  sont nécessaires pour saturer 17 % de CaO, on remarquera qu'à la composition chimique obtenue par métamorphisme, correspondrait originellement un grès calcaréo-feldspathique ( $Na_2O > K_2O$ ) contenant 45,65 % de  $SiO_2$ . C'est bien entendu à cette famille de roches qu'il faut rattacher la cornéenne du Dauphant.

Remarque : On pourrait s'attarder quelques instants pour chiffrer la composition minéralogique de la roche métamorphique correspondant à 0 % de  $CO_2$ .

On formera l'orthose : pour 2,55 %  $K_2O$ , il faut 2,76 %  $Al_2O_3$  et 9,76 %  $SiO_2$ , soit 15,07 % d'orthose;

puis l'albite : pour 3,30 %  $Na_2O$ , il faut 5,41 %  $Al_2O_3$  et 19,21 %  $SiO_2$ , soit 27,92 % d'albite;

puis l'anorthite : pour 4,13 %  $Al_2O_3$ , il faut 2,27 % CaO et 4,87 %  $SiO_2$ , soit 11,27 % d'anorthite.

Le plagioclase dominant correspond au rapport An/Ab = 0,40. Ce sera l'andésine An 40, ou un feldspath plus basique s'il se forme une perthite.

Le diopside : pour 2,22 % MgO, il faut 3,09 % CaO et 6,62 %  $SiO_2$ , soit 11,92 % de diopside;

la wollastonite : pour 11,64 % CaO, il faut 12,48 % de  $SiO_2$ , soit 24,12 % de wollastonite.

Il reste alors 3,88 % de  $SiO_2$  correspondant à la teneur en quartz.

D'où la composition minéralogique approchée :

orthose	15 %	15 %
plagioclases	39 %	
diopside	12 %	

TABLEAU 118

Corrélations "majeurs-minieurs-traces" dans les cornéennes carbonatées du Dauphant

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,74	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0,79*	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	-0,82*	-0,99	-0,78	:	:	:	:	:	:	:
MgO	:	:	0,80	:	:	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	:	0,82°	0,83	-0,82*	:	:	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	:	0,90*	0,98	-0,87°	:	0,86	:	:	:	:
H <sub>2</sub> O	:	-0,92*	:	0,87	:	:	-0,88a	:	:	:
CO <sub>2</sub>	-0,99a	-0,79	-0,79a	0,81	:	:	:	:	:	:
B	:	:	:	:	-0,76a	:	:	:	:	:
Sn	:	:	:	:	:	:	:	:	:	-0,79a
Ga	:	:	:	:	:	:	:	:	:	-0,86a
V	0,86	0,89	:	-0,87	:	:	:	:	-0,87*	-0,90a
Ni	:	:	:	:	0,89°	:	:	:	:	:
Sr	:	:	:	:	0,99*	:	:	:	:	:
Ba	:	0,79	:	-0,82	0,95*	:	:	:	:	:

\* , a , ° : Conventions habituelles (cf. tableau 108).

wollastonite	24 %
quartz	4 %
divers	6 %
total	100 %

Du point de vue des corrélations avec les traces, les liaisons avec  $\text{Na}_2\text{O}$  sont les plus nombreuses; il faut en particulier faire état de l'interdépendance étroite Sr et  $\text{Na}_2\text{O}$  dont la relation, pratiquement linéaire, suggère que  $\text{Sr}^{2+}$  est lié au  $\text{Ca}^{2+}$  des plagioclases, comme dans le cycle magmatique où "Sr suit assez fidèlement Ca et donc Na" (P. Lapadu-Hargues, 1968). Cette liaison spécifique, à l'exclusion de toute relation avec la calcite, peut expliquer l'absence de corrélation significative entre le strontium et la chaux.

Pb et Cu ne présentent aucune liaison significative. On pourrait adjoindre à ce binôme indépendant B et Sn, qui n'ont chacun qu'une seule liaison : B avec  $\text{Na}_2\text{O}$  et Sn avec  $\text{CO}_2$ .

Le baryum intervient en antagonisme de la chaux et en relation directe avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cette affinité apparente pour le sodium ( $R_t = 0,95$ ) peut s'interpréter par une relation fortuite, résultant de l'interdépendance (Sr-Ba). Mais, étant donné la simultanéité de la relation ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ba), il est plus probable qu'à l'instar de certains calcaires métamorphiques du Massif Central, il existe un peu de hyalophane, compte tenu du fait que la transformation métamorphique du calcaire par contact réunit les conditions idéales de son gisement (M. Roubault et al., 1963).

#### b) Corrélations\_entre\_traces

B - lnSr = 0,82	Ga - V = 0,88
Pb - lnGa = 0,84	V - lnBa = 0,83
Sn - Ga = 0,84	Sr - lnNi = 0,87
Sn - V = 0,83	Ba - lnSr = 0,95
Sn - Ni = 0,88	

Elles sont toutes très étroites mais l'on insistera surtout sur la liaison (Ba-Sr) particulièrement intense qui corrobore la stabilité du rapport atomique Sr/Ba (tableau 117). Par ailleurs, il existe au sein des traces, un groupement fortement covariant composé de Sn, Ga et V, dont tous les termes sont unis deux à deux par une relation très significative.

Le vanadium pourrait avoir une distribution arithmétique; celle du baryum serait lognormale.



2) Corrélations partielles à trois variables

D'une manière générale, toutes les relations décelées avec une significativité suffisante sont négatives, à l'exception de celles où intervient  $H_2O^-$ , soit  $(SiO_2-H_2O^-)$ ,  $(CO_2-H_2O^-)$  et de la dépendance du couple  $(Fe_2O_3-TiO_2)$ . Si, pour définir le gisement, on ne conserve que l'association des relations totales confirmées par les corrélations partielles, il vient :

	Rt	Rp	CRp
CaO - SiO <sub>2</sub>	= -0,80	: -1,00	: 100 %
SiO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	= 0,99	: -1,00	: 100 %
CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= -0,99	: -0,91	: 99 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CO <sub>2</sub>	= -0,79	: -0,98	: 100 %
CaO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= -0,78	: -0,86	: 99 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	= 0,98	: 0,85	: 97 %
CaO - TiO <sub>2</sub>	= 0,81	: -0,77	: 95 %

III. CONCLUSIONS

On est tenté de comparer les résultats obtenus dans les différents gisements viséens du Bourbonnais. Il est évident que la simple lecture des analyses chimiques permet d'éliminer toute identité, quelle qu'elle soit, entre les calcaires métamorphiques de Ferrières, d'une part, et les roches carbonatées échantillonnées à Lardoisière ou au lieu-dit "Chez Dauphant" d'autre part. Toutes les teneurs des éléments analysés tendent à les séparer, les roches de Lardoisière et du Dauphant étant plus silico-alumineuses que carbonatées et à tendance nettement détritique (teneurs en bore et en gallium plus élevées). Les auteurs les distinguent d'ailleurs stratigraphiquement. Les roches carbonatées du Dauphant et de Lardoisière sont considérées d'âge viséen supérieur (P. Lapadu-Hargues, 1966) tandis que les sédiments carbonatés de Ferrières font partie du Viséen moyen (M. Lemoine et al., 1960).

En fait, le calcaire métamorphique de Ferrières aurait plutôt tendance à se rapprocher chimiquement de ce que l'on observe dans les calcaires péirécifaux de Diou-Gilly. Les teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> sont très proches. De même, les valeurs moyennes des rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,12 et 1,35), Sr/1 000 Ca (0,23 et 0,24) et SiO<sub>2</sub>/CaO (0,024 et 0,030) sont du même ordre. D'ailleurs, on a pu conclure précédemment, sans grande difficulté, à la forte probabilité d'une origine récifale ou assimilée, pour les échantillons 94.

On peut donc vraisemblablement penser que ces roches viséennes et frasniennes se sont déposées dans des conditions de sédimentation voisine avec des faciès peu différents et considérer qu'à l'origine, le calcaire métamor-

phique de Ferrières faisait partie du cortège périrécifal.

D'un autre côté, il n'est pas impossible de rapprocher les roches carbonatées de Lardoisière et du Dauphant, malgré quelques disharmonies, notamment au niveau des teneurs en Ba, Sr, Cu,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CO}_2$  et de certaines différences qui en résultent au niveau des propriétés statistiques des distributions. En effet, outre le fait qu'elles sont d'âge identique ou très voisin, les roches 93 et 98 offrent de nombreuses analogies chimiques.

	: Lardoisière	: Dauphant	: 98'	:
	: 93	: 98	: (compte tenu de la disparition du $\text{CO}_2$ )	:
$\text{SiO}_2$	: 31,24	: 43,95	: 33,81	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 8,19	: 9,72	:	:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 2,76	: 2,76	:	:
FeO	: 1,02	: 0,39	:	:
Fe	: 2,72	: 2,23	:	:
CaO	: 29,08	: 25,12	:	:
MgO	: 1,01	: 2,10	:	:
$\text{Na}_2\text{O}$	: 0,11	: 2,62	:	:
$\text{K}_2\text{O}$	: 1,70	: 1,86	:	:
$\text{TiO}_2$	: 0,32	: 0,42	:	:
MnO	: 0,04	: 0,05	:	:
$\text{P}_2\text{O}_5$	: 0,07	: 0,08	:	:
$\text{H}_2\text{O}$	: 0,41	: 0,47	:	:
$\text{CO}_2$	: 19,84	: 9,60	: 22,51	:

Elles sont toutes deux carbonatées, silico-alumineuses avec des teneurs en CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , FeO,  $\text{TiO}_2$ , MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  voisines et en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  identiques (2,76 %). On y constate également une augmentation sensible simultanée du bore, du gallium et la présence de cobalt dans tous les échantillons.

En outre, on a pu observer qu'en 98, l'antagonisme de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{CO}_2$  était linéaire, ce qui permettait de penser que la silice remplace pratiquement tout le  $\text{CO}_2$  s'échappant au cours des phénomènes réactionnels développés lors du métamorphisme. Dans cette hypothèse, si l'on calcule de nouveau les analyses chimiques en saturant tout le CaO par du  $\text{CO}_2$  et en diminuant d'autant la teneur en  $\text{SiO}_2$ , on obtient alors deux moyennes analytiques extrêmement voisines. Dans cette éventualité (98'), la concentration moyenne en :

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 &= 33,81 \% \text{ au Dauphant;} \\ &= 31,24 \% \text{ à Lardoisière;} \end{aligned}$$

CO<sub>2</sub> = 22,51 % au Dauphant;  
 = 19,84 % à Lardoisière (on se souviendra que 93 est légèrement  
 métamorphique et a perdu quelques % de CO<sub>2</sub>).

	<u>93</u>	<u>98'</u>	<u>98</u>
Les rapports SiO <sub>2</sub> /CaO	1,32	1,34	1,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> /CaO	1,67	1,73	2,31
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,70	3,17	4,55
Les teneurs en cations	51,52	52,38	55,03

De plus, dans le diagramme SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO (fig. 31) on constate que près de 50 % des roches de Lardoisière, soumises à un métamorphisme identique à celui apparaissant "chez Dauphant", donneraient des paragenèses semblables à 98 (quartz + diopside + wollastonite).

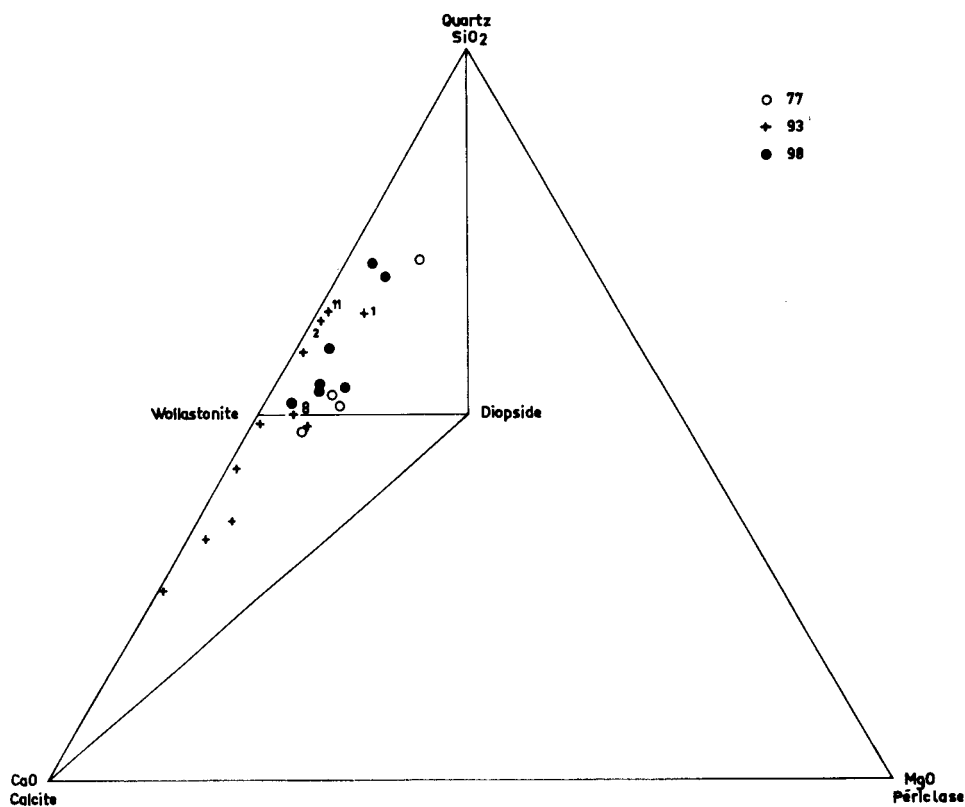
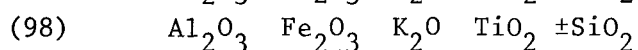
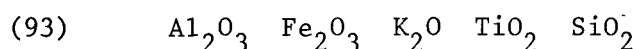


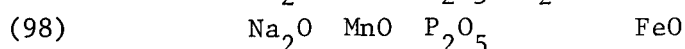
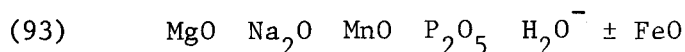
Fig. 32.- Calcarénites sédimentaires et métamorphiques représentées dans le diagramme SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO

Du point de vue des corrélations, on a vu les divergences qui apparaissent du fait des différences entre certains majeurs. Néanmoins, dans les deux gisements, les principaux groupements covariants ou les éléments indépendants sont tout à fait voisins :

Termes covariants :



Termes indépendants :



En corrélation totale, il est également possible d'associer positivement, dans les deux gisements, les sept couples :  $(TiO_2-K_2O)$ ,  $(TiO_2-SiO_2)$ ,  $(TiO_2-Al_2O_3)$ ,  $(Al_2O_3-Fe_2O_3)$ ,  $(Al_2O_3-K_2O)$ ,  $(Fe_2O_3-K_2O)$ ,  $(TiO_2-Fe_2O_3)$ , où la covariance de l'aluminium et du titane corrobore l'influence terrigène dans l'édification du sédiment originel.

A ce propos, on signalera l'identité des rapports moyens  $10 TiO_2/Al_2O_3$ , dans les deux gisements, soit 0,4 (tableau 120).

Quant aux relations confirmées par les corrélations partielles, on attribuera aux deux affleurements avec la dépendance positive  $(TiO_2-Fe_2O_3)$ , l'association des antagonismes  $(SiO_2-CO_2)$ ,  $(CaO-SiO_2)$ ,  $(CaO-Fe_2O_3)$ ,  $(CaO-TiO_2)$  et surtout  $(SiO_2-CO_2)$  et  $(Al_2O_3-CaO)$ . En effet, ces deux dernières liaisons donnent lieu dans le calcaire métamorphique du Dauphant à des antagonismes arithmétiques ou semi-logarithmiques tellement rigoureux que, si  $CO_2$  reste inférieur à 23 %, sa distribution varie simultanément avec la silice selon :

$$CO_2 = \exp. (-1,2 SiO_2 + 4,04)$$

On constate (fig. 30) que 01-02-03-06-08 et 1193 suivent approximativement la même loi. De plus, tant que  $CaO$  ne dépasse pas 32 %, (limite supérieure de 98), les points représentatifs des échantillons du Dauphant et de Lardoisière se répartissent autour de la même droite figurant l'antagonisme  $(Al_2O_3-CaO)$  dont les regressions sont donc sensiblement les mêmes (les coefficients de corrélation totale sont d'ailleurs très voisins).

Il semble ainsi que le métamorphisme soit en grande partie responsable des distinctions observées au sein des ensembles chimiques constituant les roches carbonatées de Lardoisière et du Dauphant. Il n'est donc pas impossible que l'origine de ces deux gisements soit imputable au dépôt d'un même sédiment détritique à ciment calcaire, d'autant qu'ils sont tous deux stratigraphiquement assimilables au Viséen (Lapadu-Hargues, 1966).

Il existe cependant quelques points bien précis qui s'opposent à un rapprochement total :

- les teneurs en sodium et en magnésium;

- les teneurs en baryum et en strontium;
- le comportement presque antagoniste des traces dans les deux gisements.

Il est en effet difficile d'invoquer un éloignement plus grand de Lardoisière de la zone d'alimentation, car, même s'il explique les variations du sodium et du baryum, il ne prouve rien quant au strontium extrêmement soluble. Par ailleurs, la différence d'éloignement ne serait guère importante étant donné la structure microbréchique ou poudinguiforme et la richesse en kaolinite (Millot 1964) de certains échantillons de Lardoisière, dans lesquels ce minéral est non seulement d'altération des feldspaths mais se rencontre en abondance entre les cristaux et les gravelles.

Si les mises en place des deux dépôts sont contemporaines, ce qui est fort probable étant donné la multiplicité des propriétés communes, on ne peut invoquer avec certitude la présence de feldspath dans les apports détritiques du Dauphant, pour expliquer sa richesse particulière en Na, Sr et Ba. Par ailleurs, il n'est pas non plus raisonnable de le considérer comme étant plus détritique que Lardoisière. Car, malgré 12 % de silice supplémentaire, on a pu se rendre compte grâce à l'antagonisme linéaire ( $\text{CO}_2 - \text{SiO}_2$ ) que  $\text{SiO}_2$  devait en partie sa concentration aux réactions métamorphiques libérant  $\text{CO}_2$ . On est d'ailleurs certain que ce dégagement s'est effectué puisque la wollastonite a pu cristalliser (Winkler 1966). Une fois réduit, le titre approché en silice de 98 n'est que de 2 % supérieur à 93.

Il n'y a en définitive qu'une seule explication aux quelques divergences portant essentiellement sur les alcalins et alcalino-terreux : la migration synmétamorphique, depuis le granite calco-alcalin de Lachaux vers la roche carbonatée du Dauphant, d'une phase exomorphe contenant Na, Ba et Sr.

TABLEAU 120

Réf.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\bar{m}_1$	$\frac{\text{Sr}}{1\ 000\ \text{Ca}}$	$\bar{m}_2$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	$\bar{m}_3$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_4$	
0160	0,26		0,21		0,014		0,83		
0260	0,92		0,19		0,022		0,22		
0360	0,58		0,21		0,012		1,50		
0460	0,90		0,30	0,27*	0,018		0,79		
0560	0,42	0,66	0,35	0,32*	0,015	0,019	0,86	0,83	
0660	0,68		0,77		0,022		0,71		
0760	0,74		0,30		0,022		1,20		
0860	0,50		0,32		0,018		1,00		
0960	1,02		0,30		0,025		0,42		* moyenne
1060	0,59		0,29		0,019		0,80		sans 0660
=====									
0172	0,65		0,09					0,72	
0272	1,00	0,62	0,07	0,08					
0372	0,20		0,07						
0472	1,74		0,13				0,23		
0572	1,17		0,31				0,22		
0672	0,68		0,18	0,23			1,33	0,06	
0772	0,80		0,23				1,33		
0872	1,65		0,26				1,33		
0972	0,69		0,27				1,33		
=====									
0194	2,53		0,33				0,44		
0294	1,77		0,29				0,17		
0394	1,27		0,23				0,23		
0494	0,84		0,21				0,24		
0594	1,67		0,26				0,75		
0694	1,88		0,30				0,22		
0794	1,67	1,33*	0,19				0,27	0,28*	
0894	1,58		0,17	0,27			0,40		
0994	0,61	1,54	0,23				0,29	0,35	
1094	0,71		0,24				0,27		
1194	1,52		0,23				0,31		
1294	0,95		0,24				0,33		
1394	1,39		0,25				0,21		



TABLEAU 120 (fin).

Réf.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\bar{m}_1$	$\frac{\text{Sr}}{1000 \text{ Ca}}$	$\bar{m}_2$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	$\bar{m}_3$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_4$
1494	1,03		0,17				0,35	
1594	0,77		0,24				0,28	
1694	3,72		0,33				1,55	
1794	1,55		0,50				0,15	
1894	2,23		0,42				0,17	
=====								
0193	3,61		0,18		0,44		0,03	
0293	3,39		0,27		0,37		0,01	
0393	3,38		0,22		0,36		0,03	
0493	2,98		0,28		0,33		0,05	
0593	4,61	3,70°	0,56		0,31		0,06	0,04
0693	3,43	à	0,60	0,31	0,34	0,40	0,05	à
0793	4,05	4,59	0,28		0,42		0,04	0,07
0893	3,64		0,32		0,41		0,05	
0993	4,31		0,20		0,33		0,08	
1093	13,48		0,24		0,67		0,06	
1193	3,88		0,28		0,44		0,32	
=====								
0198	4,87		0,24		0,43		0,65	
0298	4,56		0,90		0,44		1,87	
0398	4,20		1,52		0,54		0,97	
0498	4,08	4,55	0,86	0,95	0,40	0,40	1,24	1,48
0598	3,90		0,99		0,47		2,10	
0698	5,42		0,60		0,17		1,72	
0798	4,86		1,51		0,37		1,84	

\* : Excepté 1694.

° : Moyenne sans 1093.

C H A P I T R E   X I I I



LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES



C H A P I T R E   X I I I  
=====

LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES

	pages
A. GENERALITES	386
B. ETUDE SYSTEMATIQUE DES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	387
I. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU NOIRCEUX (83)	389
1) Composition chimique	"
2) Corrélations	390
a) Corrélations totales	"
b) Corrélations partielles à trois variables	392
II. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE ST-PHILIPPE (84)	393
1) Composition chimique	"
2) Corrélations	396
a) Corrélations totales	"
b) Corrélations partielles à trois variables	"
III. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU RAUENTHAL (85)	398
1) Composition chimique	"
2) Corrélations	399
a) Corrélations totales	"
b) Corrélations partielles à trois variables	"
IV. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE LIEPVRETTE (86)	"
V. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU CHIPPAL (87)	400
1) Composition chimique	"
2) Corrélations	402
a) Corrélations totales	"
b) Corrélations partielles à trois variables	"
VI. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE BAN-DE-LAVELINE	403
1) Composition chimique	"
2) Corrélations	404
a) Corrélations totales	"
b) Corrélations partielles à trois variables	405
VII. LES DOLOMIES PROPREMENT DITES	407
1) La dolomie de Mandray (88)	"
2) La dolomie de Wisembach (90)	408
3) Corrélations dans les dolomies de Mandray et de Wisembach	410

	pages
a) Corrélations totales	410
b) Corrélations partielles	411
C. ETUDE COMPARATIVE DES GISEMENTS DE CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	412
I. GENERALITES	"
II. RELATIONS ENTRE LES GISEMENTS	418
1) Corrélations Mandray - Wisembach	419
2) Analogies observées entre les gisements de St-Philippe et du Rauenthal	420
3) Analogies relevées entre les gisements du Chippal et du Noirceux	424
D. CONCLUSIONS GENERALES	427
I. PROBLEME DE L'IMPREGNATION	"
II. PROPRIETES COMMUNES AUX ROCHES CARBONATEES DES VOSGES	432
a) Covariations	"
b) Indépendances	434
III. ORIGINES	"
1) St-Philippe, le Rauenthal, le Noirceux, le Chippal	435
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	436
c) Propriétés chimiques	439
2) Ban-de-Laveline	442
3) Conclusions	443

## A. GENERALITES

L'étude des calcaires métamorphiques des Vosges présente un intérêt équivalent à celui de la connaissance géochimique des "cipolins" du Massif Central français. Ceci est dû à de nombreuses analogies qui les caractérisent les uns comme les autres et que l'on peut résumer comme suit :

- ces calcaires cristallins se présentent sous forme de lentilles interstratifiées dans des séries pélitiques, essentiellement formées de gneiss de types voisins ;

- le métamorphisme qui les affecte est un métamorphisme régional, situé au niveau de la zone B.2.3. (F. Winkler, 1965).

- l'ensemble des gisements pourrait former un niveau repère : les lentilles "constituent des traînées qui représentent peut-être un même horizon du terrain cristallophyllien" (Jung, 1928). Selon cet auteur, à l'exception de la dolomie de Mandray, tous les calcaires cristallins des Vosges sont semblables et forment deux traînées symétriques l'une de l'autre par rapport à l'accident majeur de St Marie-aux-Mines.

Le détail de l'échantillonnage correspondant est donné dans le tableau 121. La "traînée" orientale, interstratifiée dans le gneiss à grenat et sillimanite (série gneissique de Ste-Marie-aux-Mines), comporte principalement les gisements de St-Philippe et du Rauenthal, tandis qu'à l'W de l'accident de Ste-Marie, dans la série des gneiss et migmatites de Fraize-Urbeis, on trouve successivement :

- dans les gneiss à cordiérite et sillimanite, la dolomie de Mandray et le calcaire métamorphique du Chippal ;

- dans un ensemble de gneiss granitoïde (von Eller 1961), le calcaire métamorphique de Ban-de-Laveline et la dolomie de Wisembach ;

- plus au N, dans un complexe de gneiss rubanés ou granitiques à sillimanite, cordiérite ou grenat, le gisement des calcaires métamorphiques du Noirceux.

TABLEAU 122

Références	:	Nbre d'échantillons carbonatés (CaO $\geq$ 44 %)	:	Localisation approchée
83	:	6	:	Noirceux
84	:	9	:	St-Philippe
85	:	9	:	Rauenthal
87	:	7	:	Le Chippal
89	:	8	:	Ban-de-Laveline
88	:	5	:	Mandray
90	:	4	:	Wisembach
				} <u>dolomies</u>

A cet ensemble il faut ajouter deux échantillons (86) prélevés dans les blocs épars de l'ancien gisement de Lièpvre qui jalonne vers le S la "trainée" carbonatée orientale (fig. 32).

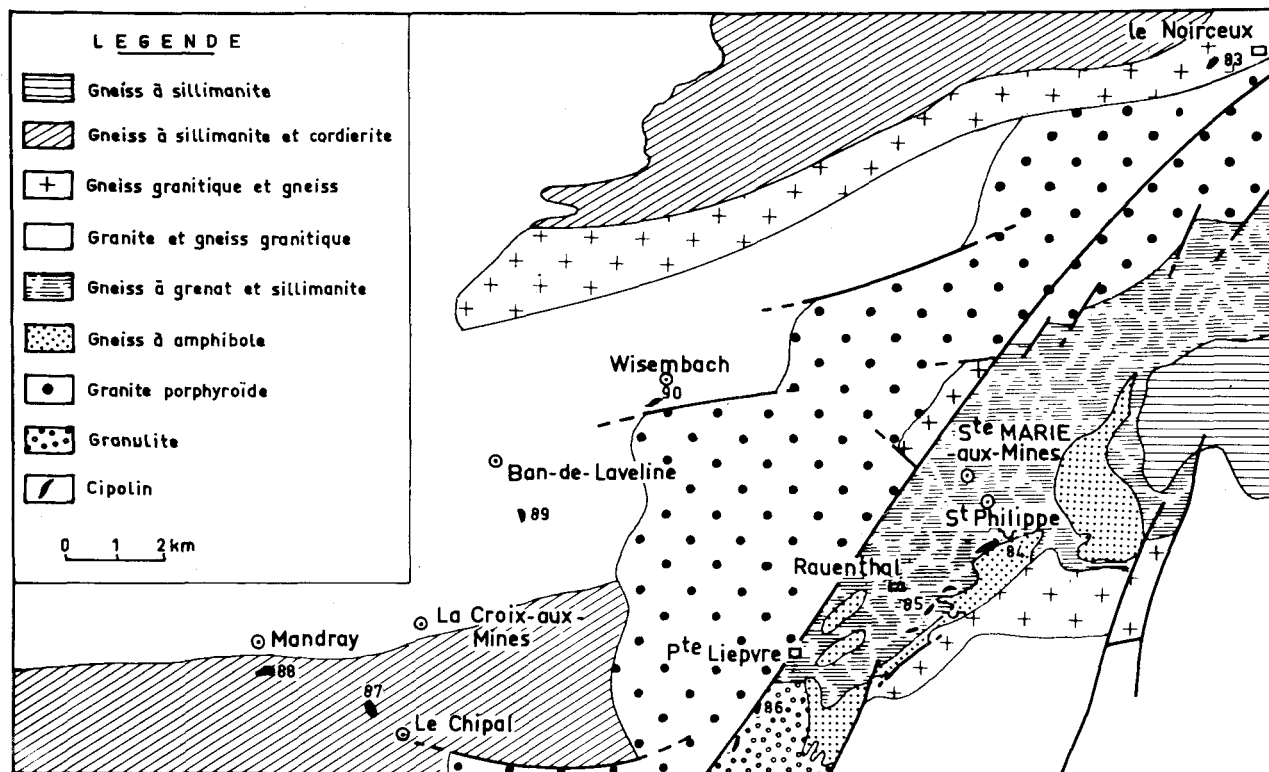


Fig. 32 - Les gisements de roches carbonatées métamorphiques des Vosges.

#### B. ETUDE SYSTEMATIQUE DES PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES.

Dans une vue d'ensemble des analyses chimiques apparaissent :

- le rôle incontestable de MgO qui occupe une place importante et dont la répartition semble, a priori, assez disparate ;
- la faiblesse générale des teneurs en strontium qui dépassent rarement 200 p.p.m. sauf à Ban-de-Laveline ;
- l'absence du baryum dont les concentrations n'atteignent pratiquement jamais 200 p.p.m. sauf dans certains échantillons très silicatés, notamment 86 (Lièpvre) et ceci, bien que le gneiss encaissant ou les roches silicatées interstratifiées (Noirceux) soient riches en cet élément qui titre couramment de 1 500 à 2 500 p.p.m. (St-Philippe - Rauenthal) et même plus de 3 000 p.p.m. en 04 et 0583 (Noirceux).

Le tableau 122 compare les compositions chimiques moyennes des différents gisements.

TABLEAU 122

Compositions chimiques moyennes des calcaires  
métamorphiques des Vosges.

Réf. :	83	84	85	87	89	88	90
% :	Noirceux	St Philippe	Raenthal	Le Chippal	Ban-de-Laveline	Mandray	Wisembach
SiO <sub>2</sub>	3,19	11,81	6,29	2,28	19,26	3,18	3,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	1,68	1,24	0,72	2,92	1,35	1,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,72	0,54	0,21	0,84	0,57	0,33
FeO	0,21	0,23	0,28	0,07	0,18	0,21	0,21
CaO	50,08	37,63	39,74	51,75	45,50	24,42	27,09
MgO	1,32	10,36	10,77	1,87	1,25	23,41	21,87
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,07	0,06	0,05	0,30	0,09	0,07
K <sub>2</sub> O	0,13	0,42	0,17	0,05	0,55	0,09	0,06
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,08	0,04	0,03	0,11	0,03	0,03
MnO	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,10	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,04	0,06	0,07	0,04	0,05	0,04
H <sub>2</sub> O	0,39	0,64	0,47	0,49	0,50	0,64	0,50
CO <sub>2</sub>	40,53	33,12	37,99	40,61	26,11	44,03	44,46
Tc	50,71	49,74	49,83	51,04	52,52	46,71	47,42
P.p.m. :							
B	8	48	6	7	55	6	4
Pb	6	4	10/5*	17	4	5	4
Sn	7	6	10	9	4	15	11
Ga	3	3	2	3	4	2	3
Cu	3	2	3	3	3	2	2
Ni	10	3	4	6	4	3	2
Sr	178	128	126	127	769	10	128

\* excepté 0385

## I. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU NOIRCEUX (83).

### 1) Composition chimique.

Etant donné que chacun des bancs carbonatés est inséré dans un environnement pélitique et vu l'hétérogénéité apparente du gisement calcaro-pélitique du Noirceux, on observe des variations importantes dans les teneurs de certains éléments bien que l'on ne s'intéresse qu'à des roches dont la teneur en CaO reste > 44 %.

Une remarque doit être faite à propos des échantillons pris aux extrémités du gisement, soit au S E (04) et au N W (12 et 13). En effet, dans ces prélèvements, on constate l'apparition de teneurs en  $\text{SiO}_2$  du même ordre (5 à 7 %) et surtout en MgO (3,5 à 5 %). Ces augmentations sont importantes, car vis à vis des échantillons les plus purs prélevés au centre du gisement, elles se font, pour  $\text{SiO}_2$ , dans un rapport de 1 à 5 et pour MgO, dans des proportions beaucoup plus grandes.

De ce fait, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est très fluctuant et si, pour les échantillons au coeur du gisement (1083), il reste faible, il correspond assez bien à celui d'une calcarénite au fur et à mesure que l'on s'approche des limites de la lentille calcaréo-pélitique : valeur moyenne 4,71 (tableau 132).

Faibles en général, les concentrations en soude et potasse entraînent un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  éminemment variable dont la valeur moyenne est de l'ordre de 0,66 (rapport des valeurs moyennes 0,31).

Les teneurs en strontium, très inférieures au "clarke" des calcaires, varient du simple au double : moyenne 178 p.p.m. (tableau 122).

Quoiqu'il en soit, certains éléments d'homogénéité peuvent être relevés, notamment :

- la teneur en CaO (de l'ordre de 50 %),
- la teneur en  $\text{TiO}_2$  (remarquablement constante 0,02 %),
- le rapport Sr/1000 Ca, assez bas mais oscillant faiblement dans la plupart des échantillons, autour de la valeur moyenne 0,23.

On signalera la présence non négligeable de graphite principalement associé aux formes organisées qui ont été signalées dans les descriptions pétrographiques (c f. : volume II).

Enfin, les roches silicatées interstratifiées dans les carbonates contiennent d'importantes teneurs en baryum (plus de 3000 p.p.m. en 03 et 05) avec accroissement simultané du bore (127 p.p.m. en 05, 82 en 1183) et du plomb (124 p.p.m. en 1183).

2) Corrélations.a) corrélations totales

Elles sont caractérisées par une importante participation des éléments-traces.

TABLEAU 124

Corrélations totales majeurs-mineurs dans le calcaire métamorphique du Noirceux.

	: FeO	: CaO	: MgO	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: CO <sub>2</sub>	:
SiO <sub>2</sub>	: 0,97*	: - 0,99	: 0,88	: 0,85*	:	: 0,84*	:	
FeO	:	: - 0,95°	: 0,92*	:	:	:	:	
CaO	:	:	: - 0,94	:	:	:	:	
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	: 0,95	: 0,98	: 0,91	: - 0,97	
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	: 0,97	: 0,99	: - 0,92	
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	: 0,93	: - 0,94	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	:	:	: - 0,89	

\* liaisons "Log-Log"

° liaisons "semi-Log", affecter du logarithme les oxydes de la colonne de gauche.

Ces corrélations sont dirigées non seulement par l'antagonisme (SiO<sub>2</sub>-CaO), mais surtout par deux ensembles de mineurs a priori indépendants et auxquels se lient des éléments traces différemment groupés.

Ce sont d'une part, la trilogie (SiO<sub>2</sub> - FeO - MgO) qui dirige la distribution du cuivre, et d'autre part (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) qui dominent nettement la répartition du nickel et du gallium en imposant un coefficient maximum en valeur absolue par l'utilisation du logarithme des teneurs correspondantes.

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> ne participent pas à la covariance générale de l'ensemble chimique. Cette indépendance se poursuit jusque dans les liaisons avec les traces où la seule corrélation observée avec ce groupe se produit négativement pour MnO et concerne le strontium dont c'est l'unique intervention.

On peut encore relever les faits suivants :

- toutes les relations avec SiO<sub>2</sub> sont systématiquement améliorées par l'emploi du logarithme de sa concentration ;

TABLEAU 124

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces" dans le calcaire métamorphique du Noirceux.

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr	Tc
SiO <sub>2</sub>	:	:	- 0,86a	- 0,84	- 0,83*	- 0,98*	- 0,83	:	- 0,85
FeO	:	:	:	- 0,83	- 0,88a	- 0,96*	:	:	:
CaO	:	:	- 0,85a	:	- 0,96a	:	:	:	0,82
MgO	:	:	- 0,87	:	:	- 0,96a	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	- 0,88a	:	:	- 0,85	:	- 0,92a
K <sub>2</sub> O	:	:	:	- 0,87a	:	:	- 0,90*	:	- 0,96
TiO <sub>2</sub>	- 0,84a	0,87	:	- 0,89a	:	:	- 0,83*	:	- 0,82
MnO	:	:	:	:	:	:	:	- 0,92a	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	- 0,82a	:	:	- 0,90a	:	- 0,88
CO <sub>2</sub>	:	:	0,82a	0,93a	:	:	0,90a	:	0,94
=====									
B	- 0,99	:	:	0,85	:	:	:	:	:
Pb	:	:	:	- 0,89a	:	:	:	:	:
Sn	:	:	:	0,82	:	0,87	0,97	:	0,88a
Ga	:	:	:	:	0,92	:	0,87*	:	:
V	:	:	:	:	:	0,87°	0,83	:	:
Ni	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* Liaisons "log-log".

Liaisons "semi-log" ° : affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la colonne de gauche.  
a : affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la ligne supérieure.



- CaO est lié positivement avec la teneur en cations ; l'inverse se produit pour  $\text{SiO}_2$  et les oxydes du groupe ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) qui se rattachent ainsi à  $\text{SiO}_2$  par l'intermédiaire des relations ( $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ) et ( $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ )

- les traces se divisent en trois groupes :

B, Pb et Sr pratiquement indépendants de la covariance,

Sn, Cu étroitement associés au groupement  $\text{SiO}_2$ , FeO, MgO

Ga et Ni associés au groupement ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ;

- Sn et Cu suivent les variations de la chaux, ainsi que vraisemblablement Ni, car la liaison (Ni - Tc) est positive ;

- B et Pb forment avec  $\text{TiO}_2$  un triangle étroitement covariant (fig.33).

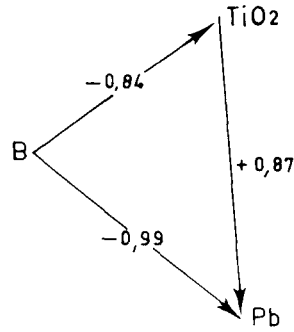


Fig. 33 - Interdépendances (B - Pb -  $\text{TiO}_2$ ) dans le calcaire métamorphique du Noirceux.

- toutes les corrélations ( $\text{SiO}_2$  - traces) sont négatives et en particulier ( $\text{SiO}_2$  - Ga) ;

- on signalera encore l'intensité de la relation ( $\ln B - \ln Pb$ ) = - 0,99 (CR = 99 %).

- les distributions de Sn, Ga, V, Cu, Ni sont à tendance lognormale.

#### b) Corrélations partielles à trois variables

Les corrélations partielles significatives sont en réalité peu nombreuses, mais quand elles les doublent, elles confirment toutes les corrélations totales observées. On rencontre :

<u>Corrélations positives</u>	
FeO - MnO	= 0,92*
$\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	= 0,96*
$\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	= 0,91
$\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$	= 0,94

<u>Corrélations négatives</u>	
CaO - MgO	= - 0,76
$\text{SiO}_2 - \text{CaO}$	= - 0,98
CaO - $\text{Na}_2\text{O}$	= - 0,89
MgO - $\text{Na}_2\text{O}$	= - 0,90*
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$	= - 0,96
$\text{TiO}_2 - \text{CO}_2$	= - 0,94

Trois nouvelles relations apparaissent (voir ci-dessus \*) par rapport aux corrélations totales. On soulignera en particulier la liaison purement géochimique (FeO - MnO) dûe aux possibilités de remplacement diadochique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dont les propriétés communes sont multiples : rayon et potentiel ionique, électronégativité, constante d'énergie réticulaire, etc...

Il n'existe pas de corrélation significative, tant partielle que totale, entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . La réalité de deux groupements distincts dans les éléments "majeurs-mineurs" est soulignée par l'opposition  $\text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$  (- 0,90) dont chaque terme appartient à l'une des deux associations.

En plus des antagonismes ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ), ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ) et ( $\text{TiO}_2 - \text{CO}_2$ ) on peut ainsi extraire avec certitude de la géochimie du gisement du Noirceux les relations positives ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ), ( $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) et ( $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) confirmant la présence du groupement intensément covariant  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

( $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) et ( $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) s'expliquent par l'entrée du titane en position octaédrale dans les pyroxènes, amphiboles et phlogopites avec les valeurs compensatrices suivantes :

" $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+ + \text{Ti}^{4+} + \text{Al}^{3+} = 2\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ " (Gordon Smith, 1963).

Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par les liaisons partielles moins fortes mais négatives observées entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et entre  $\text{MgO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ . Elles sont d'intensité comparable sauf ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}$ ) beaucoup plus forte et d'une crédibilité de 99 %, ce qui tend à prouver que les compensations avec  $\text{Na}^+$  sont les plus courantes. D'ailleurs, la corrélation totale ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) avec une valeur absolue de 0,98 pour une crédibilité supérieure à 99 % domine cet ensemble de relations et l'on se souviendra avec Lapadu-Hargues (1945) que  $\text{Na}^+$  est plus mobile que  $\text{K}^+$ .

## II. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE ST PHILIPPE (84).

### 1) Composition chimique.

La composition chimique des différents échantillons est marquée par l'hétérogénéité des bancs de cipolins, déjà observée par Jung (1928). L'auteur considère qu'il s'agit de "l'équivalent d'un calcaire à lits dolomitiques dont certaines strates étaient chargées de produits argileux".

Ainsi que cela fut signalé dans les descriptions pétrographiques, on retrouve assez bien les distinctions qu'y avait faites Jung (1948). Dans les échantillons prélevés, on peut différencier :

- des cipolins relativement "purs" (05 - 11),
- des cipolins à forstérite (02 - 03),
- des cipolins à phlogopite et forstérite.

Les analyses chimiques suivent de très près ce schéma. Ainsi, les teneurs en silice, assez faibles dans la première catégorie, deviennent supérieures à 10 % dans tous les autres échantillons.

Aux fortes concentrations en  $\text{SiO}_2$ , sont systématiquement liées des quantités plus importantes de  $\text{MgO}$  qui peuvent atteindre près de 17 % dans les cipolins à forstérite (15 % pour une analyse de Delesse, *c. f.* J.Jung, 1928) pour retomber entre 9 et 11 % (à une exception près) pour le cipolin à diopside et forstérite et plafonner à 2,70 % dans le calcaire "pur".

Le strontium suit sensiblement ce schéma, avec plus de 200 p.p.m. dans le calcaire pur, 100 à 120 dans le cipolin à phlogopite et seulement 80 dans le cipolin à forstérite.

Ces compositions ne sont pas forcément le reflet de la roche originale, du moins pour  $\text{SiO}_2$ . En effet, il existe très nettement un gradient d'imprégnation par la silice lorsque l'on s'approche du gneiss encaissant. Ce fait se vérifie en deux endroits de la carrière :

a) sur le front ouest, lorsque l'on s'éloigne du toit (gneiss typique) vers l'intérieur de la lentille, on observe dans 02 - 03 - 04 - 0584 une diminution progressive de  $\text{SiO}_2$  pour aboutir à un calcaire presque pur selon :

0284	:	17,29 % de $\text{SiO}_2$	cipolin à forstérite
03	:	12,61 % de "	" "
04	:	10,88 % de "	" à phlogopite et forstérite
05	:	5,98 % de "	calcaire "pur" ;

b) sur le front est, une apophyse de gneiss est interstratifiée dans les bancs de cipolin et comme précédemment, en s'éloignant du gneiss, la roche carbonatée est de moins en moins silicatée.

0884	:	19,73 % de $\text{SiO}_2$	, distance : 0,3 m )
0984	:	gneiss à biotite et diopside	) (fig. 34)
1084	:	10,50 % de $\text{SiO}_2$	, distance : 1 m )
1184	:	3,97 % de $\text{SiO}_2$	, distance : 3 m )

Si le gneiss est responsable de l'imprégnation du carbonate par la silice, il semble qu'il y ait eu également déplacement de matière dans l'autre sens, car 0984 contient un peu de diopside et titre 3,69 % de  $\text{CaO}$ ;

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dont la valeur moyenne dépasse largement celle d'une calcarénite ordinaire (7,43), fluctue également en fonction des distinctions pétrographiques remarquées : il est successivement de l'ordre de 4, 7,9 dans les calcaires "purs", à forstérite et à phlogopite. Cependant, toute la silice n'est certainement pas d'imprégnation et lors de son dépôt le calcaire

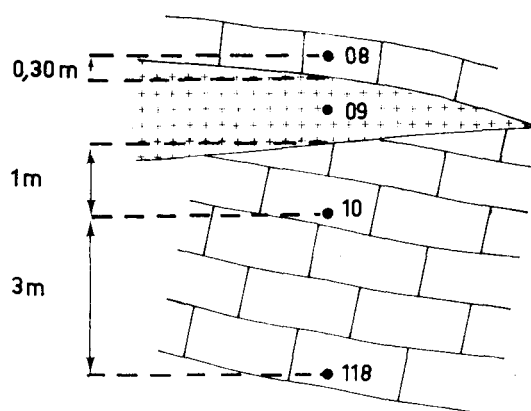


Fig. 34. - Échantillonnage du cipolin de St-Philippe front est de la carrière.

de St-Philippe a dû percevoir l'influence d'apports détritiques non négligeables car le rapport moyen  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  n'est que de 0,21. Sr/1000 Ca, assez faible (0,21 donc du même ordre qu'au Noirceux), montre également les mêmes coupures. Les valeurs les plus élevées de ce rapport demeurent dans les calcaires purs (0,29), les plus faibles dans les roches à forstérite (0,17) et intermédiaires dans les roches riches en phlogopite (0,20).

Il existe dans certains bancs des quantités notables de sulfures et de graphite. Enfin, pour clore cet aperçu chimique de la roche carbonatée de St-Philippe, on précisera que :

- un seul échantillon (0284) présente une teneur supérieure à 200 p.p.m. de baryum, avec 320 p.p.m. C'est aussi une des roches carbonatées les plus siliceuses (17,29 %  $\text{SiO}_2$ ). Le gneiss, par ailleurs, en contient beaucoup plus : 1740 à 2380 p.p.m. dans l'encaissant (0184 - 0384) et 1680 p.p.m. dans l'apophyse interstratifiée (0984);

- la teneur moyenne en bore (48 p.p.m.) assez considérable peut devenir nettement plus importante (153 p.p.m. en 03) ;

- les quantités de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont remarquablement constantes : 0,04 %.

- le CaO, dans tous les échantillons magnésiens (donc exception faite pour 05 et 11) est insuffisant pour saturer tout le  $\text{CO}_2$  offert. De plus, compte tenu de l'importante quantité de minéraux calcaro-magnésiens observés dans certains échantillons, on se trouve dans l'obligation d'envisager une dolomitisation secondaire de la roche. D'ailleurs, ces phénomènes ont été notés dans la description des lames minces où la serpentine d'altération des forstérites, ainsi que des cristaux entiers de phlogopite, sont épigénisés par de la

dolomite. Il y a donc partiellement redolomitisation.

## 2, Corrélations.

### a) Corrélations totales.

Elles présentent les caractères suivants : (tableau 125).

- domination très nette de l'ensemble des liaisons par les groupements intensément covariants : ( $\text{SiO}_2$ , FeO, MgO) et ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\pm \text{TiO}_2$ ) ; le premier coordonne les corrélations avec Cu et Ga, le second avec Sr et Ni ;
- la faible participation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ . En particulier  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a aucune liaison avec les traces ;
- il n'y a pas de corrélation significative entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- toutes les liaisons avec  $\text{SiO}_2$  sont améliorées systématiquement par l'emploi du logarithme de sa teneur ;
- du point de vue des traces, le strontium participe intensément à la covariance générale ;
- Ga et Cu ont leur distribution coordonnée par le couple ( $\text{SiO}_2$ , FeO), tandis que Sr et Ni ont leur distribution déterminée par le groupement (MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ ) ;
- Ni et Sr suivent les variations de la chaux et l'on peut vraisemblablement y joindre Cu antagoniste de  $\text{SiO}_2$  ;
- Ga suit les variations de  $\text{SiO}_2$  ; on lui associera B, antagoniste de la chaux.

Dans les corrélations entre traces assez rares, citons  $\ln\text{Sn} - \ln\text{Sr} = -0,72$  ;  $\text{Ga} - \ln\text{Cu} = -0,81$ .

Les distributions de Sr et Ga sont à tendances normales, celles de B, Cu - V et Ni, lognormales.

### b) Corrélations partielles à trois variables.

Il n'y a que peu de corrélations partielles véritablement significatives.

#### Corrélations positives

FeO - MnO	=	0,72
FeO - $\text{H}_2\text{O}^-$	=	0,80
$\text{K}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$	=	0,95
MnO - $\text{H}_2\text{O}^-$	=	0,82

#### Corrélations négatives

$\text{SiO}_2$ - CaO	=	- 0,93
$\text{SiO}_2$ - MgO	=	- 0,83
CaO - MgO	=	- 0,98
$\text{CO}_2$ - MgO	=	- 0,88
$\text{CO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$	=	- 0,81
$\text{CO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$	=	- 0,79

On constate donc plus de corrélations négatives que positives ; dans les premières interviennent toutes les liaisons significatives avec CaO ou  $\text{CO}_2$ ,

TABLEAU 125

Corrélations totales dans le calcaire métamorphique de St-Philippe

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
FeO	0,77	0,72		-0,79									
CaO	0,87a												
MgO	-0,82*				-0,97								
Na <sub>2</sub> O	0,68*	0,70	0,77	0,75°	-0,81*	0,86°							
K <sub>2</sub> O	0,84*		0,69	0,68	-0,74	0,71°	0,69a						
TiO <sub>2</sub>	0,76*		0,74*					0,91*					
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,73°							-0,89*					
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>										0,81			
CO <sub>2</sub>	-0,82a			-0,68	0,78	-0,78	-0,87a	-0,76	-0,73a				
B			-0,70°		-0,85°	0,95°							-0,71°
Sn						0,77*							
Ga	0,78			0,73						0,69			
V	-0,73*							-0,89			1,00	0,72	
Cu	-0,83			-0,74°								-0,73	
Ni					0,71	-0,76a	-0,68*						0,73
Sr					0,92	-0,94a	-0,75*	-0,83a		-0,73a	0,70		0,71

\*, °, a, : Conventions habituelles (cf. Tableau 124).

donc avec la calcite, ainsi que ( $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ) qui infirme la corrélation totale (positive). Ce fait confirme bien que  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$  ne semblent pas avoir même origine pour la totalité de leurs teneurs.

Parmi les oxydes, intervenant peu ou pas dans la covariance, lors des corrélations totales, on signalera l'existence de liaisons partielles à l'intérieur du triangle ( $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ), les relations avec  $\text{FeO}$  n'ayant pas été décelées lors de l'étude des corrélations totales. En définitive, on peut donc affecter avec sûreté aux calcaires métamorphiques de St-Philippe les relations positives ( $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) et ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ), cette dernière pouvant être due au remplacement diadochique de  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Mn}^{2+}$  dans le réseau cristallin des phlogopites ou à l'altération qui dissout  $\text{Mn}$  à l'état de bicarbonate et le précipite sous forme d'hydroxyde (Rankama et Sahama, 1950). Cette seconde interprétation est certainement plus proche de la réalité, car on retrouvera la corrélation étroite ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) dans les roches les plus affectées par les circulations hydrothermales, soit les dolomies de Mandray et Wisembach.

On retiendra enfin les liaisons négatives suivantes :

( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ), ( $\text{CaO} - \text{MgO}$ ), ( $\text{CO}_2 - \text{MnO}$ ), ( $\text{CO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ), ( $\text{CO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ).

### III. Calcaire métamorphique du Rauenthal (85).

#### 1) Composition chimique.

L'hétérogénéité dans les teneurs en éléments, quels qu'ils soient, se poursuit dans ce gisement avec l'apparition de quantités de silice pouvant atteindre 15 % et de  $\text{MgO}$  allant jusqu'à 19 %. A ce propos, comme à St-Philippe la chaux ne peut entièrement saturer le  $\text{CO}_2$  sous forme de calcite et l'on assiste à une nouvelle dolomitisation des minéraux de métamorphisme après serpentinitisation.

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est très instable et en donner une valeur moyenne n'aurait, semble-t-il, que peu d'intérêt. Les variations concomitantes de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  sont aussi flagrantes qu'à St-Philippe : le gradient d'imprégnation y est du même ordre. A ce propos, on notera que seul O2 laisse apparaître une teneur mesurable en baryum (200 p.p.m.) et on rappellera que le gneiss encaissant (0185 - 0585 et 1485) en contient une quantité élevée (de 1860 à 2340 p.p.m.).  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , très dispersé, paraît en moyenne du même ordre qu'au Noireux.

Comme dans le cipolin de St-Philippe, le strontium offre des teneurs particulièrement faibles (70 et 90 p.p.m. en O6 et O7) mais, le rapport  $\text{Sr}/1000$  Ca oscille très peu autour de 0,20. Les valeurs les plus faibles se trouvent dans les prélèvements les plus riches en  $\text{MgO}$ . Ceci confirme bien l'idée d'une

dolomitisation secondaire, la recristallisation ayant éliminé une partie du Sr originel.

## 2) Corrélations.

### a) Corrélations totales.

La covariance générale n'est pas élevée dans les calcaires métamorphiques du Raenthal. Cependant, à l'exception d' $\text{H}_2\text{O}^-$ , tous les oxydes interviennent certes mais d'une façon très dispersée (tableau 126). Ainsi, CaO ne présente que deux liaisons négatives avec FeO et MgO (l'habituel antagonisme  $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$  n'étant significatif qu'en corrélation partielle) et ses variations ont tendance à ne pas être strictement suivies par celles de  $\text{CO}_2$ .

- L'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ) est très intense, on lui opposera une dépendance positive ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ) dont on retiendra l'importance.

- Les traces interviennent très peu dans la covariance. Pb et Ni sont absolument indépendants de leur environnement géochimique et la seule liaison "trace-trace" concerne Ga et Sr (0,74) et se trouve vraisemblablement induite par l'interdépendance de ces deux éléments vis-à-vis de  $\text{SiO}_2$ .

Du point de vue des distributions, il n'est possible de se prononcer que sur celles du gallium (normales) et du strontium (lognormales).

### b) Corrélations partielles à trois variables.

Pratiquement, toutes les corrélations partielles significatives sont négatives : ce sont :

$\text{SiO}_2 - \text{CaO} = - 0,98$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} = - 0,71$	
$\text{SiO}_2 - \text{MgO} = - 0,98$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} = - 0,87$	
$\text{SiO}_2 - \text{CO}_2 = - 0,96$	$\text{CO}_2 - \text{CaO} = - 0,96$	
$\text{CaO} - \text{MgO} = - 0,99$	$\text{CO}_2 - \text{MgO} = - 0,90$	

On remarquera l'antagonisme de CaO et MgO ( - 0,99) pour une crédibilité de 100 % ; il est plus intense que l'opposition de la chaux à la silice.

Enfin, la seule liaison positive affirmant une corrélation totale de même signe concerne le couple ( $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) qui peut donc être retenu au Raenthal par opposition aux antagonismes ( $\text{CaO} - \text{MgO}$ ) et ( $\text{CO}_2 - \text{SiO}_2$ ).

## IV CALCAIRE METAMORPHIQUE DE LIEPVRETTE (86).

Très différents des autres carbonates étudiés dans cette série, cette roche, dont on ne connaît pas d'affleurement, mais seulement quelques blocs épars, forme l'extrémité sud de la "traînée" carbonatée à l'E de



l'accident de Ste-Marie-aux-Mines. Englobée dans les leptynites granitoïdes à tourmaline (J. Jung, 1928) et calcomagnésienne, elle est riche en titane, en  $H_2O^-$  et surtout en alumine (plus de 11 %). Ses titres en B, Pb et Ga sont élevés. Bien que contenant des teneurs en strontium identiques à celles de St-Philippe, on y rencontre d'importantes quantités de baryum, soit 860 et 1 860 p. p. m. (rapport atomique Sr/Ba : 0,18), comparables à celles observées dans la leptynite encaissante : 1 000 p. p. m. Cette roche est, enfin, très pauvre en strontium (30 p. p. m.).

## V. CALCAIRE METAMORPHIQUE DU CHIPPAL (87)

### 1) Composition chimique

Considérons tout d'abord le calcaire métamorphique proprement dit. Les échantillons pris au coeur de la lentille (02, 04, 05) ont une composition très cohérente dépourvue d'ailleurs de MgO (0,01 %). La quasi totalité du CaO est ici sous forme de calcite et les échantillons correspondants contiennent les teneurs les plus élevées en strontium (jusqu'à 200 p. p. m.). Mais si l'on considère la série de prélèvements verticaux (06, 07, 08, 09), on retrouve à l'approche du gneiss un phénomène déjà observé à St-Philippe, à savoir les accroissements simultanés des teneurs en  $SiO_2$  et MgO avec, bien évidemment, l'inverse pour CaO.

A priori, la réaction de l'encaissant sur le carbonate semble mobiliser non seulement la silice mais encore une partie de la magnésie.

Si cette mobilisation est contemporaine du métamorphisme, MgO a été repris une deuxième fois dans la formation secondaire de dolomite, car non seulement la quantité de CaO est insuffisante pour saturer tout le  $CO_2$  des échantillons magnésiens, mais encore des dolomitisations secondaires nombreuses ont été observées en lame mince, notamment en 09, associées le plus souvent à de la serpentine. Il est bon de préciser que :

- les pseudomorphoses ne sont pas fondamentalement liées à la présence du magnésium, car, dans 05, ont été observées des épigénies de minéraux de métamorphisme par de la calcite (05 ne titre que 0,01 % de MgO).

- les processus d'imprégnation semblent s'accompagner d'une élimination d'une partie de l'alumine. En effet, dans les trois échantillons du coeur de la lentille, les teneurs en  $Al_2O_3$  sont de l'ordre de 1,1 à 1,5 %, alors que dans la série à CaO décroissant (06, 07, 08, 09),  $Al_2O_3$  n'atteint pas 0,6 %.

On peut encore noter des teneurs en plomb et en étain plus élevées que

Tableau 126

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans le calcaire métamorphique du Rauenthal

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,70a:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	: 0,74 :	:	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	:	:	:-0,80a:	-0,93 :	:	:	:	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	:-0,91*:	:-0,69*:	:	:	:	:	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,68*:	:	:	:	:	:	: 0,68 :	:	:	:
MnO	:	:-0,82a:	:	:	:	:	:-0,80*:	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,75*:	:	:	:	:	:-0,77°:	-0,73a:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	:-0,94*:	-0,81*:	:	:	:	: 0,78 :	:-0,70a:	:	:	:
=====										
B	:	:	:	:	:	:	: 0,76°:	:	:	:
Sn	:	:	:	:	:	: 0,72 :	:-0,69 :	:	:	:
Ga	: 0,73 :	:	:	:	:	:	:	:	:	:-0,80
V	:	:-0,82 :	:	:	:	:	:	:	:	:
Cu	:	:-0,77 :	:	:	:	:	:	:	:	:
Sr	: 0,84*:	:-0,87 :	:	:	:	:-0,75 :	:	:	: 0,84*:	-0,87°
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* , °, et a : conventions habituelles (cf. tableau 124)

dans les précédents gisements, tandis que le strontium reste du même ordre (moyenne 127 p. p. m.)

0387 représente un des filons de roche granitoïde dont parle Jung (1928). Il s'agit en tout état de cause d'une albitite. En effet, la roche est pratiquement composée de plagioclase avec très peu de micas interstitiels et de calcite ayant cristallisé dans les diaclases (phénomène contemporain de la phase hydrothermale secondaire). L'analyse chimique indique une très importante teneur en Na<sub>2</sub>O.

Extrait de la composition chimique de 0387 :

	dans l'albite		dans 0387	
SiO <sub>2</sub>	: 56,55 %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 3,53	: 3,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 17,68 %			
Na <sub>2</sub> O	: 9,75 %	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,61	: 0,55

Aucune teneur en baryum supérieure à 200 p. p. m. n'a été décelée dans le gisement du Chippal, exception faite pour l'apophyse albitique qui titre 240 p. p. m. de Ba pour 210 p. p. m. de Sr. Enfin,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  devient supérieur à 1.

## 2) Corrélations

### a) Corrélations\_totales (tableau 127)

Dans ce gisement domine la covariation du groupement ( $\text{SiO}_2$ , FeO, MgO, MnO) qui induit les relations avec l'alumine parmi les majeurs et avec Cu et Ni parmi les traces.

-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  présentent, semble-t-il, une grande indépendance vis-à-vis de la distribution chimique des éléments de la roche.

- Parmi les majeurs,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  ont un comportement spécial, avec une seule liaison "majeur--mineur". L'antagonisme ( $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ ) est à retenir car il induit les corrélations avec Ga et V.

- On remarquera l'intensité de l'opposition (CaO - MgO) pratiquement linéaire ( $R_t = 0,99$  pour une crédibilité de 100 %).

- Parmi les traces, B, Sn et même Pb (qui n'a qu'une liaison négative avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ ) ont une distribution pratiquement indépendante des majeurs.

- Les teneurs en Ni et Cu sont fonctions croissantes de celles de CaO. L'antagonisme ( $\text{Ni} - \text{SiO}_2$ ) confirme ce point. Il n'existe qu'une liaison "traces-traces", soit (Cu - Ni) positive (0,80) induite par les relations respectives de ces deux éléments avec CaO, tandis que leurs distributions ont simultanément une tendance lognormale.

- Le comportement de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est assez inhabituel, en ce sens que ses trois liaisons, d'ailleurs avec les seuls majeurs, sont améliorées par l'utilisation du logarithme de sa teneur, tandis que sa relation avec CaO est positive, donc négative vis-à-vis des éléments antagonistes de la chaux et liés à la silice. Cu et Ni présentent une distribution lognormale.

### b) Corrélations\_partielles\_à\_trois\_variables

Les coefficients significatifs sont peu nombreux; ils concernent :

#### Positivement

$$\text{SiO}_2 - \text{MgO} = 0,81$$

$$\text{FeO} - \text{MnO} = 0,88$$

#### Négativement

$$\text{FeO} - \text{CO}_2 = -0,86$$

$$\text{CaO} - \text{MgO} = -0,99$$

$$\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 = -0,87$$

$$\text{MnO} - \text{CO}_2 = -0,92$$

Tableau 127

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires métamorphiques du Chippal

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
FeO	0,77	-0,82*	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	-0,92	0,80	-0,91°	:	:	:	:	:	:	:
MgO	0,92	-0,97*	0,89	-0,99	:	:	:	:	:	:
MnO	0,91	:	0,90	-0,94*	0,93	:	:	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	:	:	-0,82	:	:	:	:	:
H <sub>2</sub> O	:	:	-0,80	:	:	:	:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	-0,84	:	-0,85°	0,91°	-0,92	:	-0,93°	:	:	:
Pb	:	:	:	:	:	:	:	:	-0,80°	:
Ga	:	:	:	:	-0,76	:	0,88	:	:	:
V	:	:	:	:	0,95°	:	-0,87°	:	:	:
Cu	:	:	-0,81°	0,87°	-0,85*	:	-0,81°	:	0,80	:
Ni	-0,85°	:	0,93°	-0,94*	0,80	-0,78°	:	0,79a	0,83°	:
Sr	:	:	:	0,76*	:	:	:	:	0,92°	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* , ° et a : conventions habituelles (cf. tableau 124)

Toutes ces relations partielles confirment les corrélations totales et l'on peut utiliser les dépendances ou les antagonismes correspondants pour caractériser le calcaire métamorphique du Chippal. En outre, on ne rejettera pas la liaison (K<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub>) bien que sa crédibilité ne soit que de 86 %.

L'imprégnation simultanée du calcaire métamorphique du Chippal par SiO<sub>2</sub> et MgO est aussi bien responsable de la dépendance liant ces deux éléments que de l'antagonisme (CaO - MgO), tandis que (FeO - MnO) est, selon toute vraisemblance, dû au remplacement diadochique du fer ferreux par le manganèse dans les minéraux ferro-magnésiens. D'ailleurs Fe, Mg et Mn sont liés et forment un ensemble parfaitement covariant en corrélations totales.

## VI. CALCAIRE METAMORPHIQUE DE BAN-DE-LAVELINE (89)

### 1) Composition chimique

Ce carbonate présente de nombreuses caractéristiques qui lui sont propres et le différencient des autres roches étudiées.

Tout d'abord, il est très riche en silice (moyenne 19,26 %) sans

pour cela voir diminuer sa teneur en CaO (jusqu'à 52,52 %) ; cette association se fait au dépens du CO<sub>2</sub>. En effet, une grande partie du CaO est fixée sous forme de silicate de métamorphisme et notamment sous forme de wollastonite, contrairement aux suppositions de Jung (1928). Parallèlement, s'observent de faibles teneurs en MgO (1,25 % en moyenne). Un autre point qui particularise le gisement est le titre élevé du strontium pouvant atteindre 1 200 p. p. m., dont les plus hautes teneurs s'observent dans les échantillons les plus silicatés et les plus magnésiens à la fois. C'est une preuve quasi-formelle qu'il n'y a pas eu dans le gisement de Ban-de-Laveline de dolomitisation secondaire (d'ailleurs non observée en lame mince) et que tout le MgO se trouve occlus dans les silicates calco-magnésiens (le diopside en particulier).

On signalera que P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> demeure rigoureusement constant (0,04 %) et qu'il existe une quantité remarquable de bore (jusqu'à 234 p. p. m. dans 06, moyenne 55 p. p. m.) dont la distribution est intéressante en ce sens que contrairement à ce qui se produit habituellement, cet élément ne se concentre pas dans les échantillons les plus silicatés. Ceci donne un argument supplémentaire pour invoquer une origine, par imprégnation, d'une partie de la silice.

Enfin, les sulfures et le graphite abondent dans certains échantillons (07 et 08).

## 2) Corrélations

### a) Corrélations\_totales (tableau 128)

La scission entre les mineurs qui participent à la covariance générale et ceux dont la distribution semble indépendante du milieu, est ici extrêmement nette. Il en est de même au niveau des traces.

Ainsi se présente un ensemble intensément covariant composé de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, K<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub>, dominé par les relations entre MgO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> pratiquement linéaires (fig. 35).

Ces oxydes induisent les relations avec Na<sub>2</sub>O, Sn, Ga et Sr. On peut leur opposer MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, pratiquement indépendants.

La liaison positive (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>) est ici significative. De même, la relation (SiO<sub>2</sub> - Tc), cette fois positive, entraîne l'antagonisme entre la chaux et la somme des cations. Ce fait est vraisemblablement dû à la diminution de CO<sub>2</sub> qui favorise l'accroissement d'oxydes dont la somme des cations est plus lourde que la somme des oxygènes correspondants (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Les traces se séparent également en deux groupes très tranchés :

- Sn, Ga et Sr ont un comportement imputable à l'interdépendance des majeurs. Ce phénomène est confirmé par le fait que ces éléments, bien que liés

en apparence avec intensité aux "majeurs-mineurs" du groupement covariant défini plus haut, ne présentent pas entre eux de corrélations significatives.

- B, Pb, V, Cu, Ni parfaitement indépendants, présentent les quelques relations "traces-traces" suivantes :

$$\ln B - \ln Ga = -0,72$$

$$Sn - \ln Sr = -0,86$$

$$\ln B - \ln Sr = -0,74$$

$$V - \ln Ni = 0,80$$

Sn varie dans le même sens que la chaux, tandis que Ga et Sr se rattachent à  $SiO_2$  du point de vue de leurs distributions.

La presque totalité des coefficients de corrélation intéressant Sr, Ga et Sn est améliorée par l'utilisation du logarithme de leurs concentrations. On peut donc penser que les distributions de ces éléments sont ici lognormales.

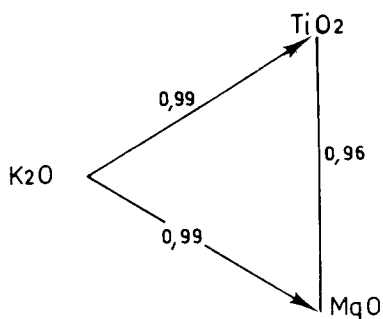


Fig. 35 .- Interdépendances ( $K_2O - TiO_2 - MgO$ ) dans le calcaire métamorphique de Ban-de-Laveline.

#### b) Corrélations partielles à trois variables

Elles concordent avec les corrélations totales en ce sens que la séparation effectuée précédemment entre les éléments entrant dans la covariance et ceux apparemment indépendants, subsistent (tableau 129).

Pratiquement toutes les corrélations partielles significatives ont des valeurs absolues supérieures aux corrélations totales correspondantes.

Uniquement avec  $Na_2O$ , apparaissent de nouvelles liaisons non décelées par les corrélations totales. En outre, la relation ( $SiO_2 - MgO$ ) est infirmée et il subsiste pour caractériser le gisement de Ban-de-Laveline les dépendances suivantes :

$(Al_2O_3 - Fe_2O_3)$	$(Fe_2O_3 - FeO)$	$(FeO - MgO)$	$(MgO - Na_2O)$
$(Al_2O_3 - FeO)$	$(Fe_2O_3 - MgO)$	$(FeO - K_2O)$	$(MgO - K_2O)$
$(Al_2O_3 - MgO)$	$(Fe_2O_3 - K_2O)$	$(FeO - TiO_2)$	$(MgO - TiO_2)$
$(Al_2O_3 - K_2O)$	$(Fe_2O_3 - TiO_2)$	$(Na_2O - K_2O)$	$(K_2O - TiO_2)$
$(Al_2O_3 - TiO_2)$		$(Na_2O - TiO_2)$	

TABLEAU 128

Corrélations totales  
dans le calcaire métamorphique de Ban-de-Laveline

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	CO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89a:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94 <sup>*</sup> :	0,91 :	:	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	0,97 <sup>*</sup> :	0,92 :	0,89°:	:	:	:	:	:	:	:	:
CaO	-0,91a:	-0,96 :	-0,94 :	-0,94°:	:	:	:	:	:	:	:
MgO	0,82 :	0,92 :	0,89 :	0,88 :	-0,97 :	:	:	:	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	0,82°:	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	0,89 <sup>*</sup> :	0,97 :	0,95 <sup>*</sup> :	0,92 :	-0,98 :	0,99 :	0,79a:	:	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	0,93 <sup>*</sup> :	0,97 :	0,96 :	-0,96 :	-0,99°:	0,96 :	0,71 <sup>*</sup> :	0,99 <sup>*</sup> :	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	-0,78 <sup>*</sup> :	:	:	:	:	:	:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	-0,99 :	-0,83 :	-0,93 :	-0,87 :	0,84 :	-0,72 :	-0,79a:	-0,87 :	-0,88 :	:	:
Sn	-0,83 <sup>*</sup> :	-0,86 <sup>*</sup> :	-0,82 :	-0,91°:	0,93 :	-0,92a:	-0,88 :	-0,89 <sup>*</sup> :	:	0,74°:	:
Ga	0,83 :	0,94 :	0,88 :	0,83 :	-0,87°:	0,86°:	0,90°:	0,92°:	0,80 :	-0,86°:	:
Ni	:	-0,74 <sup>*</sup> :	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Sr	0,74 <sup>*</sup> :	0,83°:	0,86 <sup>*</sup> :	0,75 :	-0,90°:	0,91 <sup>*</sup> :	0,84a:	0,94 <sup>*</sup> :	0,91 <sup>*</sup> :	:	:

\* et a : Conventions habituelles (cf. tableau 125).

TABLEAU 129

Corrélations partielles  
dans le calcaire métamorphique de Ban-de-Laveline

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	:	:	-0,99	-0,80	:	:	:	-0,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	0,94	:	0,93	0,78	0,97	0,97	-0,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0,76	:	0,93	:	0,91	0,91	-0,86
FeO	:	:	:	0,96	0,95	0,94	0,91	:
CaO	:	:	:	-0,93	-0,76	-0,81	:	-0,91
MgO	:	:	:	:	0,83	0,99	0,99	-0,86
Na <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	0,90	0,88	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	:	0,99	:

ainsi que les relations négatives :

(SiO<sub>2</sub> - CaO), (SiO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub>), (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub>), (CaO - MgO), (CaO - K<sub>2</sub>O), (MgO - CO<sub>2</sub>).

L'existence de l'importante covariance du groupement ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) se trouve bien confirmée et l'on retiendra surtout les trois corrélations partielles et totales les plus intenses présentant une crédibilité de 100 %, soit celles du groupement directeur ( $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

La covariation étroite d'oxydes tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , ainsi que certaines liaisons telles que celles concernant le couple (Al - Ti), confirment les déductions faites à propos de paragenèses. L'influence terrigène se révèle à travers une origine marno-calcaire.

## VII. LES DOLOMIES PROPREMENT DITES

### 1) La dolomie de Mandray (88)

Selon Jung (1928) qui l'a étudiée dans le détail, la dolomie de Mandray est un ancien calcaire à minéraux magnésiens de type St-Philippe ou le Chippal, ultérieurement dolomitisé. Suivant les données de la chimie, la roche de Mandray possède entre 71 % et 86 % de dolomite (tableau 131).

Malgré des variations très importantes pour  $\text{SiO}_2$  (de 0,43 à 10,25 %), les teneurs en  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CO}_2$  demeurent particulièrement stables. Le rapport  $\text{MgO}/\text{CaO}$  très constant reste de l'ordre de 1 (moyenne 0,96). Ainsi, lorsque tout le  $\text{CaO}$  est saturé pour donner de la dolomite, il existe encore du  $\text{MgO}$  et du  $\text{CO}_2$  inutilisés ( $\text{MgO}/\text{CaO} = 0,72$  dans la dolomite).

En calculant (tableau 130) le rapport  $\text{CO}_2/\text{MgO}$  persistant après saturation du  $\text{CaO}$  sous forme de dolomite, on obtient, en exceptant 0488, une valeur moyenne de 1,04, voisine de celle du rapport existant dans la giobertite ( $\text{CO}_3\text{Mg} : 1,09$ ).

Il serait donc tout à fait plausible qu'à Mandray, la dolomite soit associée à la giobertite, minéral de substitution. En effet, même s'il existe un peu de sidérose comme le signale Jung, il faudrait des quantités de  $\text{FeO}$  environ 50 fois plus importantes que celles déterminées par l'analyse chimique pour saturer tout le  $\text{CO}_2$  restant après dolomitisation.

On relèvera encore la présence d'une quantité de manganèse non négligeable, anormalement élevée dans les calcaires métamorphiques des Vosges et qui vraisemblablement est due à la présence de wads signalés par Jung. L'étain augmente également d'une manière significative (moyenne 15 p.p.m.).  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,



reste relativement stable et à l'exception de O2, il titre régulièrement 0,04 % Enfin, on remarquera les très faibles quantités de strontium, parfois non mesurables (moyenne 15 p. p. m.) et le rapport correspondant Sr/1 000 Ca de l'ordre de 0,02 (très faible) qui varie en raison inverse de l'expression MgO/CaO. Ceci est très significatif et prouve l'origine secondaire de la dolomitisation qui élimine le strontium par recristallisation. Enfin, plus il y a de MgO par rapport à CaO, plus la dolomitisation est poussée et moins il reste de strontium.

Tableau 130

	:	:	:	%	:	Reste	:	Reste	:	:	% moyen en
	: CaO/MgO	:	$\bar{m}$	: Dolomite	:	MgO	:	CO <sub>2</sub>	:	CO <sub>2</sub> /MgO	:giobertite
0188	: 1,00	:		: 71,82	:	6,07	:	5,96	:	0,93	: 12
0288	: 0,92	:		: 81,55	:	4,95	:	5,08	:	1,03	: 10
0388	: 0,90	:	0,96	: 85,63	:	4,66	:	5,28	:	1,13	: 10
0488	: 0,96	:		: 84,71	:	6,27	:	4,67	:	0,74	: 11
0588	: 1,03	:		: 80,07	:	7,32	:	7,51	:	1,03	: 15
=====											
0190	: 0,68	:		: 92,21	:		:		:		: 0
0290	: 0,67	:	0,82	: 93,12	:		:		:		: 0
0390	: 0,96	:		: 79,71	:	5,83	:	4,50	:	0,78	: 10,50
0490	: 0,98	:		: 79,55	:	6,31	:	5,87	:	0,93	: 12,25
:	:	:		:	:		:		:		:

## 2) Dolomie de Wisembach (90)

Il découle de l'étude pétrographique que la roche affleurant près de la ferme de Breucharais semble également être un calcaire à minéraux, dolomitisé par des phénomènes secondaires.

La dolomitisation peut ici être quasi totale. Aussi, dans O1 et O2, l'assemblage très cohérent (CO<sub>2</sub>, MgO, CaO) concourt à imposer dans ces échantillons 92 à 93 % de dolomite à l'exclusion d'autres minéraux magnésiens.

Cependant, dans les deux autres échantillons étudiés, la chaux est insuffisante à saturer tout le MgO et le CO<sub>2</sub> sous forme de dolomite. On pourrait alors accepter des pourcentages en giobertite analogues à ceux observés à Mandray. Dans ce gisement, les teneurs en strontium varient en raison inverse du rapport MgO/CaO, suivant :

	: MgO/CaO	:	Sr
0190	: 0,68	:	130
0290	: 0,67	:	200
0390	: 0,94	:	90
0490	: 0,98	:	90
	:	:	

Donc là où il peut rester un peu de calcite, (01 - 02), un peu plus de strontium s'est maintenu au cours de la recristallisation dolomitique. On remarque, de plus, une stabilité rigoureuse de  $P_2O_5$  (0,04 %) et une augmentation de Sn (valeur moyenne 11 p. p. m.) directement liée à la quantité de dolomite.

Remarque : Il ressort assez nettement de cette étude chimique une analogie certaine entre la dolomie de Mandray et celle de la Ferme de Breucharais (Wisembach). Ce résultat était d'ailleurs prévisible dès l'observation des lames minces effectuées dans ces roches, qui se trouvent dans deux zones contigües d'un même ensemble métamorphique (celui de Fraize - Urbeis) et sont tout au plus distantes de 8,5 km.

Elles résultent toutes les deux de la dolomitisation de cipolins à minéraux dont on reconnaît les mêmes fantômes épigénisés par de la dolomite. Nombreux sont les caractères chimiques purement quantitatifs qui les rapprochent.

A l'exception de l'enrichissement en MnO constaté dans la seule dolomie de Mandray, les résultats moyens de leurs analyses chimiques concordent en grande partie (tableau 129). On signalera en particulier  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , FeO,  $TiO_2$  et surtout CaO, MgO,  $CO_2$  ainsi que la teneur en cations. Par ailleurs, si on les compare aux autres gisements (tableau 133), on peut non seulement leur affecter un rapport MgO/CaO particulièrement élevé (0,96) à Mandray, 0,82 à Wisembach), mais également les expressions  $SiO_2/Al_2O_3$  les plus faibles (de 2 à 3) pour les rapports  $Na_2O/K_2O$  les plus élevés ( $\geq 1$ ), tandis que les paramètres  $10^3 B/K_2O$  sont identiques dans les deux gisements (7).

Certains échantillons sont plus calciques à Breucharais, mais 03 et 0490 sont parfaitement identiques du point de vue CaO et MgO à la dolomie de Mandray avec des rapports MgO/CaO tout à fait identiques. Les derniers échantillons laissent des quantités voisines de MgO (5 à 6 %) non saturées sous forme de dolomite par le CaO présent : ils conduisent à penser que les deux types de roches contiennent 10 à 12 % de giobertite. Ceci est particulièrement probant sur l'identité géochimique de ces roches et des phénomènes ayant présidé à l'établissement de leur actuelle composition.

Du point de vue des éléments en traces, à l'exception de Sr, on ne constate aucune différence dans la répartition qu'ils ont dans l'une et l'autre roche; l'augmentation des teneurs en Sn est de plus, simultanée. Quant au strontium, très faible à Mandray, il témoigne d'un processus de recristallisation plus avancé dans cette localité. Il peut en effet, rester un peu de calcite en certains points du gisement de Wisembach et les teneurs en Sr, plus élevées exactement en ces niveaux, indiquent une dolomitisation incomplète de tout le  $\text{CaCO}_3$ . Enfin, comme à Mandray, Sr décroît quand augmentent les teneurs en MgO.

Pour toutes ces raisons, dans les études de corrélations, on considérera les dolomies de Mandray et de Wisembach comme un seul et même milieu chimique.

### 3) Corrélations dans les dolomies de Mandray et Wisembach

#### a) Corrélations totales (tableau 131)

Un fait important apparaît immédiatement : l'absence quasi totale de covariance dans l'ensemble des majeurs et des mineurs, ce qui traduit une distribution tout à fait quelconque des éléments les uns par rapport aux autres. Ceci est vraisemblablement le résultat de la dolomitisation secondaire qui a dû éliminer une partie des éléments de la roche initiale d'une façon totalement anarchique. Cette observation aurait probablement un intérêt dans l'étude de l'origine primaire ou secondaire des dolomies.

Si l'on relève les quelques corrélations totales significatives entre les "majeurs-mineurs", il vient :

$\ln \text{SiO}_2$	-	$\ln \text{CaO}$	=	-0,68	$\ln \text{CaO}$	-	$\text{CO}_2$	=	0,78
$\text{SiO}_2$	-	$\text{CO}_2$	=	-0,95	$\ln \text{K}_2\text{O}$	-	$\ln \text{H}_2\text{O}^-$	=	0,67
$\ln \text{Fe}_2\text{O}_3$	-	$\ln \text{H}_2\text{O}^-$	=	0,68	$\text{MnO}$	-	$\text{H}_2\text{O}^-$	=	0,84

Il faut noter l'indépendance de l'alumine dont le rôle est généralement négligeable dans tous les gisements échantillonnés, sauf en ce qui concerne Ban-de-Laveline. En outre, les termes du groupement intensément covariant dans un gisement du type St-Philippe, soit  $(\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5)$ , ont ici une activité nulle si l'on considère leur fréquence d'intervention.

La relation entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  s'explique fort simplement en ce sens qu'elle confirme parfaitement la nature chimique de la pigmentation rougeâtre que Jung (1928) considère à Mandray comme de la goethite ( $\alpha - \text{Fe}^{3+}\text{OOH}$ ).

L'effet de dispersion est beaucoup moins intense sur la distribu-

tion des traces. Plus simplement, si des migrations se sont produites, comme dans le cas du strontium, les teneurs correspondantes ont fluctué comme celles des mineurs auxquels les traces sont habituellement liées. Il y a cependant des anomalies qui apparaissent. Ainsi, toutes les corrélations avec  $\text{SiO}_2$  sont négatives entraînant l'antagonisme de  $\text{SiO}_2$  avec B et Ga. Ce phénomène ne peut être dû qu'à l'apparition d'une importante quantité de quartz secondaire d'origine hydrothermale, comme l'a observé Jung (1928), ou stabilisé après migration métamorphique.

Ce qui reste de strontium et de CaO après dolomitisation demeure lié positivement, suggérant bien leur élimination simultanée au cours des processus d'imprégnation métamorphiques ou hydrothermaux.

Enfin, les relations positives particulières du bore avec le plomb, le cuivre et le nickel ainsi que les liaisons (Ga-Ni) et (V-Ni) ont déjà été relevées au Noircé ux simultanément à une opposition systématique des traces vis à vis de la silice.

TABLEAU 131

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces" dans les dolomies de Mandray et de Wisembach

	B	Pb	Sn	Ga	Cu	Ni	Sr
$\text{SiO}_2$	-0,71°	-0,96*		-0,97a	-0,79°	-0,72*	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$			0,74*				-0,75°
CaO				0,72a			0,79
MnO							0,95a
$\text{H}_2\text{O}^-$							-0,83
$\text{CO}_2$		0,80a		0,96*			
B		0,79			0,76°		
Pb				0,83°	0,82	0,75*	
Sn					0,73*		
Ga							0,75
V							0,75°

\* , a , ° , : Conventions habituelles (cf. tableau 124)

b) Corrélations partielles

Les valeurs significatives des coefficients sont en définitive plus nombreuses que pour les corrélations totales.

Il vient :

$\text{SiO}_2$	-	$\text{CaO}$	=	-0,95	$\text{CaO}$	-	$\text{MgO}$	=	-0,94
$\text{SiO}_2$	-	$\text{MgO}$	=	-0,92	$\text{K}_2\text{O}$	-	$\text{MnO}$	=	0,73
$\text{SiO}_2$	-	$\text{CO}_2$	=	-0,75	$\text{K}_2\text{O}$	-	$\text{H}_2\text{O}^-$	=	0,81
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	$\text{FeO}$	=	-0,70	$\text{MnO}$	-	$\text{H}_2\text{O}^-$	=	0,87
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	$\text{MgO}$	=	-0,73					

L'ensemble des relations portant sur la trilogie ( $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) est principalement induit par la liaison ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ). Il est logique d'imputer ce phénomène à la présence des wads. On se souviendra que les wads sont constitués de bioxyde de manganèse hydraté de façon variable. Leur apparition synchrone à la métasomatose hydrothermale est confirmée par l'antagonisme simultané de  $\text{MnO}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  vis à vis du strontium.

5 liaisons n'ont pas été décelées par les corrélations totales et l'on peut attribuer aux dolomies étudiées l'association des liaisons positives ( $\text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}^-$ ), ( $\text{MnO} - \text{H}_2\text{O}^-$ ) avec les antagonismes habituels ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) et ( $\text{CO}_2 - \text{SiO}_2$ ).

L'hydrosol  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  a un caractère acide. Négativement chargé, il peut absorber des cations dont le premier dans l'ordre est  $\text{K}^+$  (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950), d'où une interprétation possible de la liaison simultanée ( $\text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}^-$ ).

## C. ETUDE COMPARATIVE DES GISEMENTS DE CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES

---

### I. GENERALITES

Les calcaires métamorphiques des Vosges se caractérisent par une hétérogénéité relativement forte dans leur composition chimique. Cette hétérogénéité est pratiquement imprimée par les variations importantes que l'on enregistre sur les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{MgO}$ , elles-mêmes d'origine métasomatique soit synmétamorphique ( $\text{SiO}_2$  surtout) soit postmétamorphique ( $\text{MgO}$  surtout).

Il est d'ailleurs très probable qu'une partie du  $\text{Mg}^{2+}$  se soit déplacée avec la silice aux cours du métamorphisme depuis les gneiss encaissants vers les calcaires métamorphiques. Cette impression se dégage de l'accroissement simultané de  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$  que l'on constate dans les gisements de St-Philippe, du Raenthal, du Noirceux ou du Chippal lorsque l'on s'adresse à une série d'échantillons prélevés dans des situations de plus en plus proches des silicates encaissants. On rappellera que  $\text{Mg}^{2+}$  est avec  $\text{Fe}^{2+}$  l'un des ions les plus mobiles du fait de la petitesse de son rayon ionique (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950).

Cette première phase est responsable de la formation des silicates de métamorphisme (forstérite, diopside et phlogopite) dont la fréquence augmente avec la proximité de l'encaissant et dont on retrouve les fantômes dans les dolomies de Mandray et de Wisembach. On met ainsi en doute l'opinion de Jung (1928) selon qui les bancs à phlogopite correspondent à d'anciens bancs marneux plus alumineux; en effet, à l'exception d'une augmentation sensible dans le gisement de Ban-de-Laveline (jusqu'à plus de 5 %), l'alumine présente dans tous les échantillons des teneurs très moyennes de l'ordre de 1 à 2 %. De plus, si l'on considère le gisement de St-Philippe, cette teneur ne varie pratiquement pas lorsque l'on passe des calcaires à forstérite, où  $Al_2O_3$  est sous forme de plagioclase, aux calcaires à phlogopite. Enfin, à l'exception de Ban-de-Laveline où les paragenèses impliquent formellement la présence de marnes, l'alumine n'a qu'un rôle restreint ou nul dans la covariance chimique des environnements étudiés ailleurs.

Bien qu'incontestable, la première migration du magnésium est insuffisante pour expliquer les quantités de MgO déterminées dans certains échantillons et il faut invoquer un second apport d'origine hydrothermal contemporain des altérations serpentineuses et des épigénies dolomitiques observées dans les échantillons les plus riches en minéraux de métamorphisme .

Ces phénomènes n'ont pas partout la même ampleur et cette importance commune de la silice et du magnésium incite à considérer l'association des points représentatifs des gisements à l'intérieur du diagramme moléculaire  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  (figure 36)

Cette représentation synthétise d'une façon plus concrète l'image des particularités les plus fortes existant au sein de l'ensemble carbonaté étudié. Trois distinctions apparaissent nettement :

- les dolomies de Mandray et Wisembach forment un tout, se condensant bien entendu en un nuage autour du pôle dolomite.

- les calcaires métamorphiques de Ban-de-Laveline, pauvres en MgO, s'isolent dans la paragenèse calcite - diopside - wollastonite décrite en lame mince.

- en position intermédiaire se rassemblent les gisements du Noirceux, de St-Philippe, du Raenthal et du Chippal au sein de la paragenèse : calcite - diopside - forstérite. Les échantillons de ces gisements les plus voisins de l'encaissant sont systématiquement les plus altérés et les plus riches en MgO hydrothermal ; ils ont tendance à s'écarter de la paragenèse invoquée pour s'approcher du pôle dolomite.

TABLEAU 132

Réf.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\bar{m}_1$	$\frac{\text{Sr}}{1\ 000\ \text{Ca}}$	$\bar{m}_2$	$\frac{\text{TiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_3$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_4$
0483	6,97		0,29		0,07		0,24	
0883	2,00		0,26		0,67		1,00	
0983	1,417		0,20		0,67		1,33	0,66
1083	0,753	4,71	0,20	0,23	0,40	0,41	0,40	
1283	9,64		0,28		0,15		0,23	
1383	7,48		0,15		0,50		0,75	
=====								
0284	7,55		0,17		0,22		0,12	
0384	6,53		0,16		0,16		0,35	
0484	4,37		0,20		0,14		0,17	
0584	5,64		0,27		0,13		0,17	
0684	13,10	7,43	0,19	0,21	0,18	0,19	0,13	0,21
0884	8,26		0,23		0,20		0,15	
1084	9,63		0,16		0,24		0,09	
1184	2,11		0,30		0,40		0,60	
1284	9,73		0,21		0,08		0,11	
=====								
0285	4,05		0,33		0,75		1,00	
0385	2,58		0,19		0,14		0,32	
0485	2,34		0,17		0,22		0,25	
0585	1,05		0,12	0,20	0,08	0,31	1,00	0,63
0685	4,99		0,19		0,25		0,42	
0785	79,60		0,18		0,67		2,00	
0985	8,98		0,16		0,09		0,26	
1085	14,85		0,19		0,19		0,11	
1285	16,09		0,29		0,45		0,27	
=====								
0286	3,35		0,43		0,32		0,45	
0386	3,48		0,62		0,11	0,22	0,69	0,57
=====								
0287	1,36		0,24		0,75		1,50	
0487	0,77		0,14		0,50		1,25	
0587	2,25		0,15	0,15	0,75	0,84	1,00	1,09
0687	1,75		0,14		0,60		1,60	



TABLEAU 132, (fin).

Réf.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\bar{m}_1$	$\frac{\text{Sr}}{1\ 000\ \text{Ca}}$	$\bar{m}_2$	$\frac{\text{TiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_3$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_4$
0787	9,36	:	0,15	:	0,27	:	0,45	:
0887	10,27	:	0,15	:	0,67	:	1,00	:
0987	55,30	:	0,11	:	:	:	0,83	:
=====								
0189	7,71	:	1,45	:	0,21	:	0,18	:
0289	4,91	:	2,11	:	0,18	:	0,86	:
0389	15,02	:	0,50	1,17	0,30	0,22	1,20	0,68
0489	3,02	:	0,56	:	0,23	:	0,62	:
0589	6,04	:	0,59	:	0,21	:	0,63	:
0689	39,50	:	0,54	0,55*	0,25	:	1,00	:
0789	8,84	:	1,77	:	0,21	:	0,22	:
0889	3,75	:	1,80	:	0,16	:	0,76	:
=====								
0188	5,76	:	0	:	0,30	:	0,90	:
0288	2,06	:	0	0,02	0,20	0,31	0,90	1,04
0388	0,49	:	0,07	:	0,50	:	1,23	:
0488	0,25	:	0,05	:	0,30	:	1,20	:
0588	2,76	:	0	:	0,27	:	0,88	:
=====								
0190	0,77	:	0,28	:	0,38	:	0,88	:
0290	4,92	:	0,42	0,33	0,43	0,45	1,14	1,21
0390	4,90	:	0,24	:	0,50	:	1,50	:
0490	7,37	:	0,24	:	0,50	:	1,33	:

\* : de 0389 à 0689 inclus.

Ainsi, les dolomies de Mandray et de Wisembach représenteraient le terme ultime de l'altération hydrothermale dans les calcaires métamorphiques des Vosges. Le gisement de Ban-de-Laveline aurait été respecté par la dolomitisation secondaire (ce qui est corroboré par ses hautes teneurs en strontium, tandis que les autres gisements figureraient les termes intermédiaires en voie de dolomitisation).

A priori, on est tenté de considérer toutes ces roches carbonatées comme faisant partie d'une même famille dont les membres auraient subi une do-



lomitisation plus ou moins poussée, selon les hasards de la circulation des solutions magnésiennes.

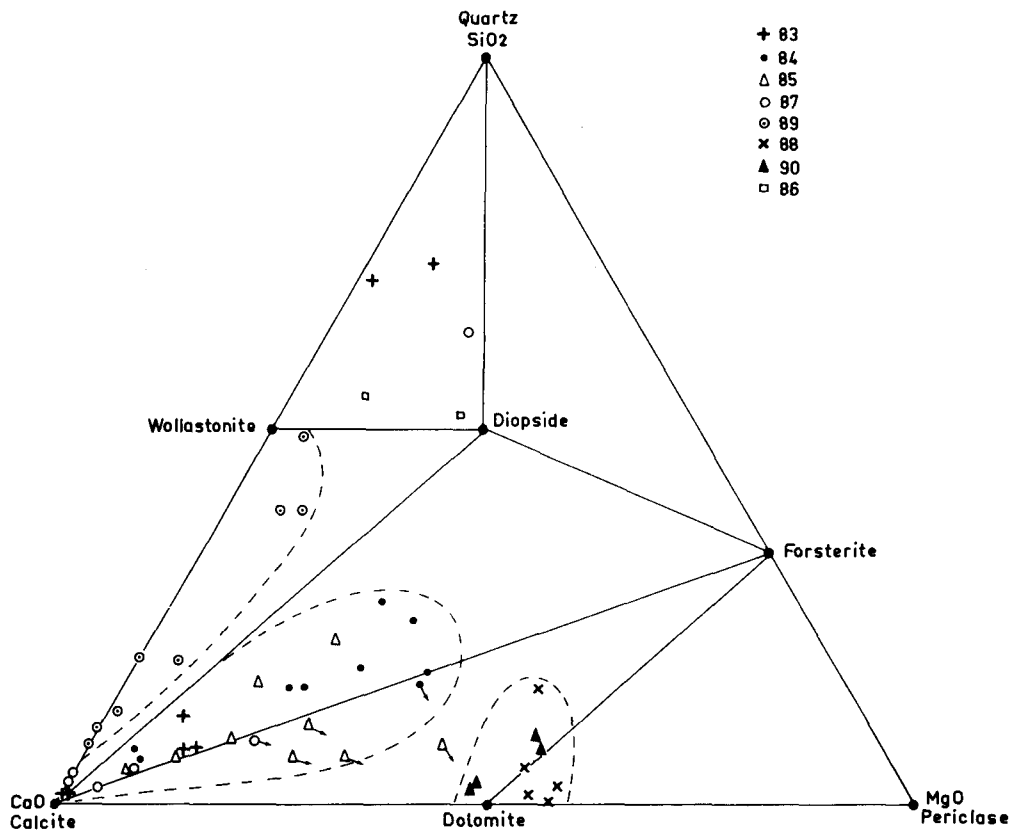


Fig. 36.- Représentation des calcaires métamorphiques des Vosges dans le diagramme (SiO<sub>2</sub> - CaO - MgO)

Néanmoins, les faits ne sont certainement pas aussi simples et si l'on peut facilement concevoir que la dolomie de Mandray ou de Wisembach était à l'origine un calcaire métamorphique du type St-Philippe (étant donné les paragenèses que laissent deviner les fantômes de minéraux dolomités et leur répartition), il est difficile de penser que le calcaire de St-Philippe ait une origine de type Ban-de-Laveline. En effet, la roche de Ban-de-Laveline, très alumineuse, présente les paragenèses caractéristiques du métamorphisme d'un calcaire relativement marneux avec toutefois un grand excès de silice; les rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépassent, en effet, largement le plus élevé de ceux rencontrés dans la majorité des minéraux argileux. Cependant, une partie de SiO<sub>2</sub> peut être d'origine syntamorphique.

Si l'on essaie de comparer (89) aux échantillons des gisements les moins dolomités (Noirceux et le Chippal), en tenant compte que dans ces roches CO<sub>2</sub>/CaO est voisin de 0,80 et en éliminant la silice ayant pris la place du CO<sub>2</sub> nécessaire pour saturer 45,50 % de CaO dans le rapport 0,80, on obtient

une roche qui reste toujours moins calcique que les précédentes et plus silico-alumineuse. On se souviendra qu'au vu des analyses chimiques et des paragenèses, les calcaires métamorphiques du Noirceux, de St-Philippe, du Rauenthal et du Chippal seraient le résultat de bancs carbonatés allant du calcaire "pur" jusqu'aux calcarénites dolomitiques. On va retrouver le particularisme de Ban-de-Laveline dans la plupart des essais de détermination de propriétés communes.

Ainsi, l'étude des corrélations totales indique qu'il existe un antagonisme significatif entre CaO et MgO dans tous les gisements. Le diagramme  $MgO = f(CaO)$  (figure 37) fait ressortir la distinction qu'il y a entre le gisement de Ban-de-Laveline, auquel correspond une droite de pente faible, et les autres gisements. Ces derniers sont tous plus ou moins dolomitisés secondairement et donnent naissance à une même famille de points condensés autour d'une droite fortement pentée dont le pôle magnésien est bien évidemment occupé par la représentation des gisements de Mandray et Wisembach.

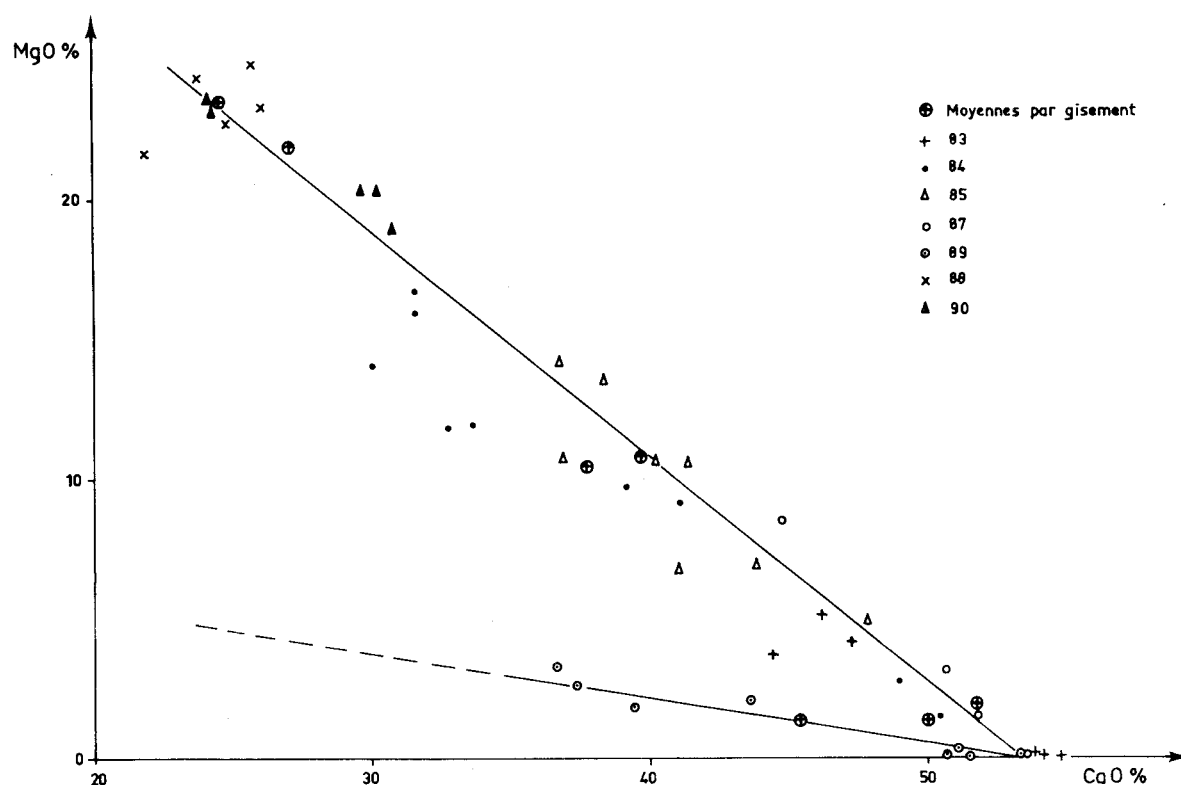


Fig. 37.-  $MgO = f(CaO)$  dans les calcaires métamorphiques des Vosges.

La séparation des calcaires métamorphiques de Ban-de-Laveline de la famille des roches dolomitisées secondairement apporte un renseignement complémentaire sur la fixation du magnésium. En effet, les deux droites représentatives ont un point commun sur l'axe des CaO croissants. La quantité de MgO tend donc vers 0 quel que soit le gisement considéré lorsque

CaO atteint entre 53 et 54 %. En affectant de l'indice 1 les roches secondairement dolomitisées et de l'indice 2 les échantillons de Ban-de-Laveline, on constate sur le diagramme (figure 37) que, quel que soit CaO,  $(MgO)_1 / (MgO)_2 = Cte$  (de l'ordre de 5). On peut ainsi estimer que :

a) le MgO d'origine hydrothermale est environ 5 fois plus abondant que le MgO originel ou d'imprégnation synmétamorphique;

b) la dolomitisation secondaire fait intervenir d'autant plus de magnésium extérieur à la roche qu'il y en avait plus après métamorphisme.

Il semblerait donc que les sources magnésiennes auraient été les mêmes aussi bien pendant le métamorphisme qu'après.

A ce propos, on peut être tenté de trouver l'origine des solutions magnésiennes, soit dans l'altération des gneiss à pyroxène (St-Philippe, Raueenthal), soit dans la mise en place des filons de plutonite ferro-magnésienne largement distribués à l'W de l'accident de Ste-Marie-aux-Mines et dont on trouve des gisements étroitement associés à ceux de Mandray et de Wisembach. En effet, dans les roches ferro-magnésiennes, une partie du MgO n'est pas liée aux minéraux ferriques pendant la cristallisation (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950) et donne une phase pegmatitique et une phase hydrothermale, porteuse de magnésium, capable de dolomitiser les carbonates de calcium qu'elle rencontre.

## II. RELATIONS ENTRE LES GISEMENTS

Etant donné l'intervention précédemment mise en évidence du phénomène métasomatique parfois intense et souvent anarchique, il ne faut pas s'attendre à observer de corrélations chimiques et encore moins statistiques évidentes, entre tous les gisements étudiés.

Sans pouvoir invoquer une origine sédimentaire vraiment différente, ni même un degré de métamorphisme plus ou moins poussé, la métasomatose hydrothermale sépare les gisements selon le degré avec lequel elle les a touchés. Dans le premier cas la roche a été respectée, il n'y a pas eu de remplacements incohérents et la transformation majeure de la roche originelle, du point de vue chimique, est due à l'élimination du  $CO_2$  au cours des réactions de métamorphisme avec au contraire concentration des éléments autres que CaO, en particulier  $SiO_2$ . Les éléments entrant dans la composition chimique des divers échantillons prélevés conservent l'empreinte de leurs relations au moment du dépôt et ceci peut se traduire par une interdépendance développant le nombre des corrélations significatives (Ban-de-Laveline).

Dans le second cas, la roche originelle a subi deux recristallisations successives, avec élimination anarchique d'éléments qui peuvent disparaître presque totalement (Sr à Mandray). Les anciennes relations sont complètement obliérées, non seulement par les remplacements chimiques dûs à Mg, mais encore par l'irrégularité du phénomène d'un point à l'autre du gisement. C'est alors que l'échantillonnage se trouve en cause, car il faudrait en toute rigueur prélever un grand nombre d'échantillons de façon à pouvoir, après l'analyse, étudier séparément des groupes de roches se trouvant dans un état approché de transformation. Encore faut-il préciser que si l'on peut obtenir des renseignements d'ordre corrélatif de gisement à gisement, il sera vraisemblablement très difficile de discerner le faciès originel d'un dépôt carbonaté.

Le diagramme moléculaire CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> (fig. 36) a séparé les gisements en trois :

- a) Mandray et Wisembach;
- b) St-Philippe, Rauenthal, Noirceux et le Chippal;
- c) Ban-de-Laveline.

On retrouve a priori ces distinctions dans l'étude des corrélations totales, en considérant l'existence :

- d'une covariation très faible des teneurs en éléments chimiques (a);
- d'une covariation faible à moyenne (b);
- d'une covariation intense (c).

On peut ainsi essayer de mettre en évidence les analogies qui intéressent les différents groupes déterminés. Néanmoins, pour plus de précisions, on subdivisera (b) en considérant les teneurs en éléments majeurs (notamment SiO<sub>2</sub> et MgO) et l'on regroupera les calcaires métamorphiques de St-Philippe et du Rauenthal d'une part, du Noirceux et du Chippal d'autre part; les gisements de ces sous-groupes sont d'ailleurs, chacun en ce qui les concerne, situés d'un même côté de l'accident de Ste-Marie-aux-Mines.

#### 1) Corrélations Mandray - Wisembach

On ne reviendra pas longuement sur l'identité chimique de ces deux gisements, qui a déjà été développée avant l'étude des corrélations totales et partielles. Cependant, on remarquera que ces deux dolomies ne sont pas sans rappeler, par certaines de leurs propriétés, les calcaires métamorphiques du Chippal, dont Mandray n'est qu'à deux kilomètres. En effet, (tableau 133), on y observe des rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O, <sup>103</sup>B/K<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du même ordre, qui se détachent nettement de ce que l'on peut observer dans les autres localités.

Ainsi, le premier rapport de 2,5 à 3,2 y présente ses valeurs les plus faibles, face à  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , qui au contraire, atteint et dépasse l'unité, alors que partout ailleurs il est faible en face d'un paramètre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  très élevé, de 4,2 à 7,5. S'il s'agit encore du reflet de l'environnement géochimique de la formation du sédiment lui-même, nul doute que dans les trois gisements concernés, le facteur précipitation chimique a joué un rôle plus grand qu'ailleurs. Il n'est pas impossible de penser que dans les grandes coupures obtenues en s'adressant simultanément aux paramètres  $\text{SiO}_2$ , CaO, MgO, le Chippal puisse faire la liaison entre le groupement en voie de dolomitisation, (Noirceux, St-Philippe, Rauenthal) et la dolomie proprement dite.

## 2) Analogies relevées dans les gisements de St-Philippe et du Rauenthal

Leur proximité (de l'ordre de 2 km), l'identité des paragenèses et surtout des analyses chimiques moyennes (tableau 122) incitent à étudier quels sont les facteurs rapprochant les deux gisements considérés.

Les paragenèses observées dans les deux cas sont identiques avec en particulier "quartz + diopside + forstérite". Les teneurs en MgO et  $\text{SiO}_2$  varient dans le même sens et du même ordre de grandeur lorsque l'on s'éloigne de l'encaissant vers l'intérieur de la lentille carbonatée. Ceci n'est d'ailleurs pas spécifique de ces deux gisements, mais les distinctions minéralogiques qu'entraînent ces variations y sont identiques et plus nettes qu'ailleurs. On peut distinguer dans les différents niveaux : des "calcaires à phlogopite", des "calcaires à phlogopite et forstérite" ou des "calcaires purs" qui contiennent néanmoins des teneurs en  $\text{SiO}_2$  et MgO appréciables et dont les minéraux, certes moins nombreux, ont été complètement dolomités ou serpentinisés.

Etant donné l'identité minéralogique constatée, si l'on considère fictivement la composition chimique actuelle des différents échantillons comme étant voisine de l'initiale, on aboutit à définir les lentilles de St-Philippe et du Rauenthal comme le résultat du métamorphisme de bancs de calcarénites dolomitiques et de dolomies calcarifères siliceuses se présentant dans le même ordre vis à vis de la proximité d'un même encaissant.

En ce qui concerne la chimie proprement dite, le rapprochement a priori se base en particulier sur une identité des teneurs moyennes en  $\text{SiO}_2$ , CaO, MgO,  $\text{CO}_2$ , Tc\* et Sr et cela malgré la dispersion des résultats, imposée par l'échantillonnage vertical.

---

\* : Tc ; Teneur en cations.

TABLEAU 133

Evaluation de quelques rapports de teneurs moyennes en éléments ou  
oxydes dans les calcaires métamorphiques des Vosges

	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sr/1000Ca	MgO/CaO	10 <sup>3</sup> B/K <sub>2</sub> O	Ga/Pb	Pb/Sn	Cu/Pb	Ni/Cu
83 (Noirceux)	4,25	0,31	0,17	0,23	0,026	6	< 1	< 1	< 1	< 1
84 (St-Philippe)	7,43	0,17	0,25	0,28	0,275	11	< 1	< 1	< 1	< 1
85 (Raenthal)	5,07	0,35	0,14	0,20	0,271	4	< 1	≈ 1	< 1	< 1
87 (Le Chippal)	3,17	1,00	0,07	0,18	0,036	14	< 1	>> 1	< 1	> 1
88 (Mandray)	2,56	1,00	0,07	0,03	0,959	7	< 1	<< 1	< 1	> 1
90 (Wisembach)	3,21	1,17	0,06	0,30	0,807	7	< 1	<< 1	< 1	> 1
89 (Ban-de-Laveline)	6,60	0,68	0,19	1,08	0,027	10	> 1	≈ 1	< 1	> 1

BU  
LILLE

Le premier essai à tenter était de contrôler l'identité statistique des populations chimiques. Les calculs correspondant à ce test ont été effectués pour tous les éléments et sont résumés dans le tableau 134. On y constate que les différences observées entre les teneurs d'un certain nombre d'éléments ou oxydes ne sont pas fondamentalement significatives au seuil de probabilité 0,05 et rien ne s'oppose à ce que dans les gisements de St-Philippe et du Rauenthal on considère comme semblables les variances de 62 % des éléments et les concentrations moyennes en  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ , Tc et Sr malgré la dispersion entraînée par l'échantillonnage.

Un point important est à retenir pour l'identité des deux gisements. Il s'agit de la présence du baryum dont les seuls teneurs mesurables dans les calcaires métamorphiques proprement dits se trouvent en 0284 et en 0285. Toutefois, étant donné que ces deux échantillons se situent dans les bancs immédiatement au voisinage de leur encaissant et que ceux-ci révèlent des teneurs en Ba du même ordre respectivement de 1 740 p.p.m. (0184) et 1 860 p.p.m. (0185), il est vraisemblable que l'accumulation locale de cet élément ne provient que d'un phénomène de migration très limité.

En associant certains éléments dont les différences entre les teneurs moyennes ne sont pas significatives, on trouvera quelques analogies qui peuvent caractériser ces gisements, comme l'identité des rapports  $\text{CaO/Tc}$ ,  $\text{MgO/CaO}$ ,  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$ .

En ce qui concerne les corrélations significatives, leur fréquence réduite dans le gisement de Rauenthal, pour un échantillonnage identique (en nombre) à celui de St-Philippe, ne permet pas de tirer de conclusions véritablement formelles : la plupart des propriétés communes le sont pour l'ensemble des gisements.

On relève néanmoins les corrélations totales suivantes qui leur sont spécifiques : soit négativement ( $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) puis positivement ( $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Sr}$ ) et surtout ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sr}$ ) dont les coefficients prennent les mêmes valeurs (-0,75), ce qui veut dire que dans les deux gisements, la distribution de 56 % du strontium est contrôlée par celle de  $\text{Na}_2\text{O}$  (plagioclases).

$\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  sont liés positivement d'une façon intense; de plus, leur relation est confirmée par les corrélations partielles. Cette importante liaison s'explique par la diadochie  $\text{Ti}^{4+} - \text{Si}^{4+}$  qui, bien que limitée par la différence de rayon ionique, se rencontre fréquemment dans les amphiboles, les micas et les grenats (on se souviendra que la phlogopite et le grossulaire sont des constituants communs des roches de St-Philippe et du Rauenthal).

TABLEAU 134

Identité des populations  
(84) St-Philippe - Rauenthal (85)

	$V_{84}$	$V_{85}$	$F_1$	$F_2$	$V_{commune}$	$t_{exp}$
(1) $V_{84} > V_{85}$			$F_1(0,05) = 3,44$	$v_1 = 8$	$v_2 = 8$	$t = 2,12$
(2) $V_{85} < V_{84}$			$F_2(0,05) = 3,44$	$v_1 = 8$	$v_2 = 8$	au seuil 95 %
	$V_{84}$	$V_{85}$	$F_1$	$F_2$	$V_{commune}$	$t_{exp}$
SiO <sub>2</sub>	4,681	3,373	1,39*		4,03	5,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,104	0,191		1,84*	0,15	2,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0211	0,0295		1,40*	0,025	2,40
FeO	0,00354	0,00843		2,38*	0,00598	1,37*
CaO	26,939	10,642	2,53*		18,790	0,98*
MgO	9,311	6,159	1,51*		7,74	0,29*
Na <sub>2</sub> O	0,00051	0,00043	1,19*		0,00047	1,00*
K <sub>2</sub> O	0,02800	0,00835	3,35*		0,018	3,91
TiO <sub>2</sub>	0,00067	0,00015	4,47*			
MnO		0,00037				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00002	0,00034		17,00		
H <sub>2</sub> O	0,00139	0,00058	2,40*		0,00098	1,33*
CO <sub>2</sub>	1,444	1,133	1,27*		1,29	8,59
Tc	1,192	0,410	2,91*		0,80	0,78*
B	2875,210	6,617	435,00			
Pb	1,111	226,444		204,00		
Sn	2,395	57,210		24,00		
Ga	1,284	0,222	5,78			
Cu	0,173	2,000		11,56		
Ni	1,062	7,062		6,65		
Sr	2639,506	1535,802	1,72*		2687,654	0,05*

\* : On peut considérer les variances comme étant égales et les différences entre les valeurs moyennes comme non significatives.

Il s'avère en définitive que les gisements étudiés présentent chimiquement d'importantes analogies. Il est de même certain que les phénomènes métamorphiques et métasomatiques qui ont présidé à l'élaboration de leurs compositions chimiques actuelles, sont les mêmes et ont agi avec des intensités identiques. Toutefois, ces phénomènes, qui du point de vue purement pétrographique les assimilent complètement, masquent et rendent inutilisable une partie des



critères permettant de remonter avec précision à leurs origines sédimentaires. Il semble néanmoins que si celles-ci sont très voisines, les niveaux échantillonnés à St-Philippe auraient eu un caractère plus détritique sinon plus argileux. Cette impression n'est pas tellement basée sur les teneurs en quartz observées dans les analyses, puisqu'elles comportent une partie d'imprégnation difficilement déterminable, mais plutôt sur la présence de bore en quantité non négligeable alliée à une augmentation du titane. On rappellera que l'abondance relative de cet élément est caractéristique d'un apport terrigène plus ou moins grand (Wolf et al., 1967). De plus, les teneurs en titane varient assez peu lors du passage dans les zones de métamorphisme croissant (Lapadu - Hargues, 1968), cet élément étant peu mobile à cause de l'intensité de ses liaisons. Comme la quantité de  $TiO_2$  double du Rauenthal à St-Philippe, il est impossible que cette augmentation soit due à la métasomatose et on peut donc l'utiliser comme critère pour l'orientation d'un gradient détritique.

### 3) Analogies relevées dans les gisements du Chippal et du Noirceux

Emballés dans des gneiss à cordiérite et sillimanite, situés à l'E de l'accident de Ste-Marie-aux-Mines et distants d'une vingtaine de kilomètres, ces calcaires métamorphiques ne présentent pas de gisements a priori comparables. Au Chippal, on se trouve en présence d'une lentille carbonatée massive injectée de plagioclase, tandis qu'au Noirceux, on peut observer une alternance de bancs peu épais silicatés et carbonatés.

Ainsi, pétrographiquement, alors que le gisement du Chippal est relativement homogène, le Noirceux se révèle d'une hétérogénéité importante. Ceci n'est pas forcément un obstacle au rapprochement des niveaux carbonatés interstratifiés du Noirceux avec les roches plus massives du Chippal : Akimidze et al. (1963) aboutissent à des corrélations étroites entre les roches carbonatées de gisements dont l'un est homogène tandis que l'autre est composé de plusieurs horizons calcaires divisés par des sédiments terrigènes.

Ce sont les seuls gisements qui ont révélé dans l'échantillonnage la présence de carbonates très purs, dont les concentrations en MgO peuvent descendre jusqu'à 0,01 % et la chaux atteindre 54 % pour des teneurs en  $SiO_2$  parfois inférieures à 1 %. Malgré l'hétérogénéité du Noirceux, les variations à l'intérieur des bancs carbonatés analysés sont suffisamment étroites pour que l'étude de l'identité des populations chimiques correspondantes fasse apparaître qu'il n'existe pas (tableau 135) de différences significatives entre les teneurs en :  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, MgO,  $Na_2O$ ,  $CO_2$ , Tc, B, Sn, Ga, Cu, tandis que près de 70 % des variances sont identiques.

De telles similitudes sont encore renforcées par l'étude de différents rapports dont les valeurs voisines ou égales rapprochent les carbonates "purs" du Chippal et du Noirceux en les distinguant du reste des gisements. Il en est ainsi des expressions :  $MnO/FeO$ ,  $CaO/Tc$ ,  $SiO_2/Tc$ ,  $MgO/CaO$ ,  $SiO_2/CaO + MgO$ ,  $Al_2O_3/CaO + MgO$ .

Le fait que l'on puisse, dans les deux gisements, identifier 57 % des composants dont font partie les éléments majeurs de la roche, permet de penser que les conditions chimiques des milieux dans lesquels se sont déposés les carbonates du Chippal et les niveaux de calcaires "purs" du Noirceux, étaient très voisines sinon les mêmes.

Du point de vue des corrélations, on constate cette fois une cohérence très intense entre le comportement des éléments chimiques dans les deux gisements. Dans un cas comme dans l'autre, une grande partie de la covariation entre éléments lors des corrélations totales est contrôlée par le groupement ( $SiO_2 - FeO - MgO$ ) auquel se rattache directement l'antagonisme ( $CaO - SiO_2$ ) et l'intense corrélation partielle ( $FeO - MnO$ ) observée uniquement dans ces deux gisements où les rapports moyens  $MnO/FeO$  sont les mêmes, soit 0,14.

On peut ainsi, en plus de cette commune propriété, attribuer simultanément aux deux gisements :

- l'indépendance de la distribution des mineurs :  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $H_2O^-$ ;
- l'indépendance de la distribution des traces B et Pb;
- le contrôle de la distribution du cuivre par le groupement ( $SiO_2 - FeO - MgO$ );
- les variations concomitantes de Cu et Ni avec CaO;
- l'absence de corrélations positives significatives des traces avec  $SiO_2$ ;
- l'indépendance totale de la distribution des traces vis à vis de  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ ;
- les corrélations totales négatives ( $SiO_2 - Ni$ ), ( $TiO_2 - Ga$ ) et positive ( $CO_2 - Ni$ ).

Dans les calcaires métamorphiques du Chippal et du Rauenthal, les teneurs en MgO sont, dans la majorité des échantillons, faibles et ne semblent pas dépendre de la métasomatose dont l'influence ne se fait véritablement sentir qu'aux limites des gisements. Du moins MgO "n'écrase-t-il pas" les teneurs en certains éléments qui lui sont habituellement liés tels :  $Mn^{2+}$  ( $r = 0,91$ ) pouvant remplacer diadochiquement  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  dans les silicates ferromagnésiens, de même que  $Fe^{2+}$  ( $r = 0,78$ ) y remplace  $Mg^{2+}$  ( $r = 0,83$ ). On peut considérer que ces processus diadochiques sont à la base de la covariance des termes du groupement ( $SiO_2 - FeO - MgO$ ) observé dans les corrélations totales et de la cohésion du

TABLEAU 135

Identité des populations  
(87) Le Chippal - Le Noirceux (83)

(1)	$V_{83} > V_{87}$	:	$F_1 = 4,39$		$v_1 = 5$	$v_2 = 6$	$t = 2,20$				
(2)	$V_{83} < V_{87}$	:	$F_2 = 4,95$		$v_1 = 6$	$v_2 = 5$	au seuil 95 %				
	$V_{83}^5$	:	$V_{87}^6$	:	$F_1$	:	$F_2$				
		:		:		:	$V_{commune}$				
		:		:		:	$t_{exp}$				
SiO <sub>2</sub>	1,277	:	0,464	:	2,75*	:	0,83	:	1,79*		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0270	:	0,0876	:		:	3,24*	:	0,60	:	0,07*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0170	:	0,0149	:	1,14*	:		:	0,16	:	0,64*
FeO	0,01910	:	0,00063	:	30,00	:		:		:	
CaO	8,811	:	4,775	:	1,85*	:		:	6,61	:	1,17*
MgO	1,686	:	3,032	:		:	1,80*	:	2,42	:	1,31*
Na <sub>2</sub> O	0,00052	:	0,00012	:	4,33*	:		:	0,0003	:	1,04*
K <sub>2</sub> O	0,01640	:	0,00042	:	3,9	:		:		:	
TiO <sub>2</sub>	0,00001	:	0,00001	:	1,0	:	1,0	:	0,00001	:	10,00
MnO	0,00077	:	0,00001	:	77,0	:		:		:	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00032	:	0,00013	:	2,46	:		:	0,0002	:	13,00
H <sub>2</sub> O	0,00019	:	0,00048	:		:	2,53*	:	0,0003	:	8,33
CO <sub>2</sub>	0,270	:	0,147	:	1,84*	:		:	0,20	:	0,32*
Tc	0,866	:	0,312	:	2,78*	:		:	6,20	:	0,24*
B	3,000	:	2,980	:	1,01*	:		:	2,99	:	1,19*
Pb	1,889	:	39,959	:		:	21,15	:		:	
Sn	3,917	:	9,551	:	1,56*	:	2,44*	:	6,99	:	1,80*
Ga	0,889	:	0,571	:	3,61*	:		:	0,72	:	0,71*
Cu	1,472	:	0,408	:	11,65	:		:	0,89	:	0,05*
Ni	42,806	:	3,673	:	1,13*	:		:		:	
Sr	1247,222	:	1106,182	:		:		:	1170,00	:	2,69

\* : Rien ne s'oppose à ce qu'on admette l'égalité des variances, les différences entre les valeurs moyennes ne sont pas significatives.

couple (FeO - MnO) confirmée par les corrélations partielles.

Il se pourrait que ce phénomène existe ailleurs, en particulier à Mandray où le renforcement des teneurs en MnO est appréciable (wads) mais il y est trop anarchique pour être décelé par l'étude des corrélations.

## D. CONCLUSIONS GENERALES

A la lumière des informations accumulées dans ce chapitre, il est possible d'accoupler chimiquement les roches carbonatées des gisements suivants :

- Wisembach - Mandray
- Le Noirceux - Le Chippal
- St-Philippe - Rauenthal

tout en mettant l'accent sur la structure différente des gisements du Chippal plus massifs et du Noirceux présentant une alternance de roches silicatées et carbonatées.

Cependant, ces coupures nettes que révèlent les analyses chimiques et leur interprétation statistique, exagèrent sûrement les différences véritables qui pouvaient exister entre les groupes distingués ci-dessus. En effet, on obtiendrait des résultats identiques en soumettant des roches voisines à des phénomènes métasomatiques secondaires d'intensité variable mais ayant des gradients de même signe. Or, au cours de l'exposé des résultats concernant la distribution chimique des éléments à l'intérieur des différents gisements, la réalité de la métasomatose est apparue clairement en ce qui concerne les calcaires métamorphiques de St-Philippe, du Rauenthal, du Noirceux et du Chippal.

Il est donc nécessaire d'entrer dans le détail de ce phénomène et d'en préciser la répartition.

### I. PROBLEME DE L'IMPREGNATION\*

Dans le tableau 136 sont rassemblées les distributions en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  et  $\text{Sr}$  dont les variations sont les plus régulières, en fonction de la distance au gneiss encaissant ou à l'apophyse gneissique interstratifiée. Systématiquement, on peut ainsi observer l'accroissement des teneurs en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{MgO}$  au fur et à mesure que l'on se rapproche du gneiss. Le gisement du Noirceux n'est pas schématisé (tableau 136), car, en pratique, chaque banc carbonaté est séparé du précédent par une roche silicatée. Cependant, on se souviendra que les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$ , inférieures à 1 % au centre de la lentille, atteignent des valeurs nettement supérieures (3 à 5 %) au voisinage de l'encaissant, soit à l'W du gisement. Cet accroissement simultané, malgré la dispersion des valeurs, est corroboré dans la plupart des gisements par la corrélation totale intense

---

\* : On entend par imprégnation, une métasomatose par diffusion (intracrystalline) ou par infiltration (par les fissures, les joints de grains...etc.).

positive du couple ( $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ) que l'on observe également à Ban-de-Laveline, bien que ce gisement ne semble pas concerné par des recristallisations secondaires d'origine hydrothermale.

Parallèlement, on peut voir varier dans le même sens le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; ceci est surtout net dans l'affleurement ouest à St-Philippe, au Rauenthal et au Chippal. L'aluminium ne présente donc pas la même mobilité que la silice ni les mêmes affinités pour le milieu calcique. Il est fort possible que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soit représentatif des teneurs originelles et que seul  $\text{SiO}_2$  soit responsable des variations observées dans le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Remarque : On signalera que l'accroissement apparent de  $\text{SiO}_2$  en fonction de la proximité de l'encaissant pourrait être dû en partie à un phénomène autre que l'imprégnation. En effet, il ne faut pas oublier que les réactions de métamorphisme sont des équilibres et dans les roches carbonatées, la diminution de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  favorise la silicatisation de la chaux.

Il est évident que  $P_{\text{CO}_2}$  sera d'autant plus faible qu'il y aura moins de  $\text{CaCO}_3$ , c'est-à-dire à proximité immédiate de l'encaissant, d'où une diminution progressive du  $\text{CaCO}_3$  et comparativement un accroissement apparent de  $\text{SiO}_2$ . Cependant, cette répercussion devrait se faire sentir dans le même sens sur d'autres éléments de la phase silicatée, notamment l'alumine. Or, les variations du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ne sont pas univoques. Les phénomènes d'imprégnation existent donc avec certitude, même s'ils se juxtaposent au processus précédemment invoqué.

En prêtant attention à ce qui se produit dans différents gisements, on peut également déceler la réalité du déplacement pour d'autres éléments. Ainsi, on a signalé antérieurement l'enrichissement en baryum dans les premiers mètres de calcaire métamorphique en contact direct avec l'encaissant, à St-Philippe et au Rauenthal. De même, les teneurs en  $\text{FeO}$  croissent systématiquement au fur et à mesure que l'on approche du gneiss encaissant. On se souviendra de la migration centrifuge du fer ferreux dans les calcaires du Massif Central Français et l'on remarquera que les phénomènes observés présentement semblent corroborer les hypothèses effectuées alors sur l'accumulation des sulfures. Cependant, si la migration de  $\text{Fe}^{2+}$  est indéniable, on ne peut ici la lier à la phase sulfurée, sans commune mesure avec ce que l'on observe dans la Sioule. En fait, suite à l'apparition, dans plusieurs gisements, du groupement covariant ( $\text{SiO}_2, \text{FeO}, \text{MgO}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  paraît surtout lié à  $\text{Mg}^{2+}$  qu'il remplace diadochiquement et sa migration pourrait tout aussi bien être ici centripète.

A "contre-courant", on constate le départ de  $\text{CaO}$ , de  $\text{Sr}$  et bien entendu de  $\text{CO}_2$  dont les teneurs, dans la plupart des gisements, décroissent à mesure

que l'on se rapproche de l'encaissant. Ceci est particulièrement net pour le strontium, à St-Philippe (front ouest) et au Chippal

Quant au déplacement du calcium, il nous suffit de rappeler la présence du diopside déjà signalée par Jung (1928) dans le gneiss au contact du Cipolin et ajoutons que jusqu'à 1 m de l'encaissant, ce gneiss peut contenir des teneurs en CaO non négligeables, de l'ordre de quelques pourcents.

En résumé, il faut donc admettre que les cipolins des Vosges, au cours de leur métamorphisme, ont été soumis, avec des fortunes diverses, à des phénomènes de cristallisation allochimiques, dûs à la mobilité de certains éléments, principalement :

- Ca, Sr et  $Fe^{2+}$  dont le gradient d'imprégnation paraît centrifuge, du moins pour les deux premiers éléments;
- Si et Mg dont le gradient d'imprégnation est centripète. On peut y ajouter accessoirement Al et Ba.

Les déplacements ne se restreignent vraisemblablement pas aux éléments précités; on se limite en ce sens à ceux dont les effets sont les plus facilement observables. En effet, Gilluly (1932) effectuant une estimation chiffrée des échanges "carbonate-roche encaissante" dans des calcaires de l'Utah ayant subi un métamorphisme métasomatique, montre qu'ils se sont enrichis en Si, Al, Na, K, Ti, P, Fe, Pb, Sn, Cu et F.

TABLEAU 136

Mobilité des éléments dans le gisement de St-Philippe  
FRONT OUEST

Réf.	Nature	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Sr	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	distance au	
	pétrographique:						gneiss en	
							mètres	
vers le gneiss ↑ 0184	gneiss	67,52	1,61	1,34	790	2,67		
↑ 0284	calcaire	17,29	14,03	0,37	80	7,55	0,05	
↑ 0384	métamorphique	12,61	16,73	0,24	80	6,53	0,50	
0484	"	10,88	15,92	0,30	100	4,37	1,00	
0584	"	3,98	1,41	0,21	210	5,64	2,00	
vers le gneiss ↓ 0684	"	10,48	9,07	0,15	120	13,10	0,50	
↓ 0784	apophyse gneissique	60,76	5,80	2,18	230	4,47		

FRONT EST

Réf.	Nature	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Sr	SiO <sub>2</sub>	Distance
	: pétrographique	:	:	:		: $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	: au gneiss en mètres
↑0984	: apophyse gneissique	: 62,83	: 3,79	: 1,19	: 640	: 3,68	:
↑0884	: calcaire métamorphique	: 19,73	: 11,81	: 0,31	: 120	: 8,26	: 0,30
↑1084	: "	: 10,50	: 9,67	: 0,16	: 100	: 9,63	: 1,00
↑1184	: "	: 3,97	: 2,70	: 0,03	: 230	: 230	: 3,00

TABLEAU 136, (Fin).

## Mobilité des éléments dans le gisement du Rauenthal

Réf.	Nature	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Sr	SiO <sub>2</sub>	Distance
	: pétrographique	:	:	:		: $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	: au gneiss en mètres
1385	: gneiss	: 63,43	: 2,80	: 1,02	: 320	: 4,11	:
1285	: calcaire métamorphique	: 15,45	: 10,68	: 0,54	: 170	: 16,09	: 1,00
1185	: gneiss	:	:	:	:	:	:
1085	: calcaire métamorphique	: 6,83	: 10,68	: 0,23	: 120	: 14,85	: 1,00
0985	: "	: 3,59	: 4,83	: 0,14	: 120	: 8,98	: 2,00

## Mobilité des éléments dans le gisement du Chippal

Réf.	Nature	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Sr	SiO <sub>2</sub>	Distance
	: pétrographique	:	:	:		: $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	: au gneiss en mètres
↑0687	: calcaire métamorphique	: 0,96	: 0,12	: 0,05	: 120	: 1,75	: 3,00
↑0787	: "	: 1,31	: 1,49	: 0,09	: 120	: 9,36	: 2,00
↑0887	: "	: 2,67	: 3,02	: 0,05	: 120	: 10,27	: 1,00
↑0987	: "	: 5,53	: 8,46	: 0,14	: 80	: 55,30	: 0,50
↑0187	: contact avec le gneiss	: 52,01	: 8,91	: 0,52	: 210	: 7,31	:

Les mobilisations majeures peuvent se faire sentir à plusieurs mètres de la roche silicatée encaissante ou interstratifiée. Elles concernent Si<sup>4+</sup> et Mg<sup>2+</sup> dont la faiblesse des rayons ioniques explique l'importante mobilité. (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950).

Les déplacements de l'aluminium sont moins nets; à St-Philippe, indépendamment de l'enrichissement de certains contacts cipolin-gneiss en phlogopite, à l'intérieur de la lentille, les teneurs en alumine varient irrégulièrement et faiblement entre 1 et 2,5 %. Il est d'ailleurs difficile de déterminer si ces teneurs correspondent à la roche originelle ou s'il s'agit d'enrichissement synmétamorphique. Dans ce cas, il faudrait en effet invoquer l'image des colonnes filtrantes de Termier (Jung, 1928) pour expliquer les irrégularités observées.

Quant au strontium, ses propriétés géochimiques lient son cycle à celui du calcium (Lapadu-Hargues, 1968); il s'échappe donc avec cet alcalino-terreux lorsque celui-ci est chassé par l'arrivée du magnésium (en admettant que le silicium ne supplée qu'au départ du  $\text{CO}_2$  lors des réactions de métamorphisme).

Les conséquences de ces déplacements sont importantes car elles semblent prouver que les roches carbonatées, au cours du métamorphisme qu'elles ont subi dans les Vosges, sont loin de s'être comportées comme des systèmes fermés, peut-être parce que leurs gisements sont de dimensions réduites et surtout qu'ils sont recoupés par des injections de gneiss ou de pegmatite (Le Chippal, St-Philippe, le Noirceux et même la dolomite de Mandray).

Dans cette éventualité, il s'avère difficile de donner une image sédimentaire précise des calcaires métamorphiques des Vosges, dont la plus fidèle ne pourrait correspondre qu'aux calcaires les moins transformés, soit : le coeur des lentilles du Chippal, du Noirceux et de Ban-de-Laveline.

Contrairement à cette conception évolutive, Jung (1928) suppose que la composition chimique des calcaires de St-Philippe n'a que très peu varié au cours du métamorphisme. Cependant, cet auteur admet une imprégnation générale par la silice et par les alcalis. Puis, étudiant plus en détail le voisinage des pegmatites du même gisement, il remarque que l'apport existe non pas sous la forme d'injections feldspathiques, mais par fixation en certains points, sans trace matérielle; il constate de plus que si l'alumine n'imprègne que les premiers centimètres du calcaire, la silice et la magnésie ont franchi des distances plus grandes. Il conclut que c'est la pegmatite qui apporte  $\text{MgO}$  au calcaire. Il admet que l'on peut concevoir  $\text{Mg}$  comme étant un élément d'apport au même titre que la silice et l'alumine. Enfin, il effectue une remarque identique en ce qui concerne "l'auréole des enclaves d'amphibolite" où il aboutit à la conclusion qu'il s'est produit au cours du métamorphisme une véritable diffusion fractionnée des éléments de l'enclave dans le calcaire. Ainsi, il conçoit que lors du métamorphisme, des solutions identiques aux fumerolles pneumatolytiques et contenant de la silice, de l'alumine, du fer, de la magnésie, des alcalis et même du titane, ont pu former un gneiss à pyroxène aux dépens du calcaire.



Il n'y a donc fondamentalement aucune impossibilité à ce que des calcaires à minéraux se soient formés à partir de calcaires purs sans conserver véritablement l'empreinte de leur composition chimique originelle.

Par conséquent, dans les propriétés chimiques communes aux différents calcaires métamorphiques des Vosges, il sera difficile de faire la discrimination entre ce qui est synmétamorphique (ou post-métamorphique, Mandray - Wisembach) et ce qui reste de l'origine sédimentaire.

## II. PROPRIETES COMMUNES AUX ROCHES CARBONATEES DES VOSGES

Conjointement aux regroupements précédemment effectués grâce aux analyses chimiques et au fait indéniable que tous les gisements ont subi, avec une plus ou moins grande intensité, les effets d'un métamorphisme allochimique pouvant être doublé d'un phénomène d'imprégnation hydrothermale secondaire, on peut rassembler un certain nombre de propriétés qui tendent à rapprocher les gisements sans pour cela être toujours uniformément communes.

### a) Covariations

La corrélation totale positive ( $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$ ) est commune à tous les gisements autres que les dolomies de Mandray et Wisembach. Il en est de même pour le couple ( $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ), sauf au Raenthal, où, sans être négative, la corrélation n'a pas statistiquement une signification suffisante (fait vraisemblablement dû à la plus grande dispersion de l'échantillonnage 85, car le tableau 136 indique bien une augmentation simultanée de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  pour les prélèvements avoisinant l'encaissant).

Dès lors, le groupement covariant ( $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO}$ ) dont la responsabilité d'existence doit être imputée au phénomène allochimique du métamorphisme, va induire une série de corrélations communes à l'ensemble des gisements ou à la majorité d'entre-eux, telles les dépendances :

- ( $\text{CaO} - \text{MgO}$ ) négatives, (vérifiées par les corrélations partielles dans l'ensemble des gisements);
- ( $\text{Cu} - \text{SiO}_2$ ) négatives dans 83, 84, 88 + 90;
- ( $\text{Cu} - \text{FeO}$ ) " " 83, 84, 87;
- ( $\text{Ni} - \text{SiO}_2$ ) " " 83, 87, 88 + 90;
- ( $\text{Ga} - \text{SiO}_2$ ) positives dans 84, 85, 89.

Il faut signaler que dans tous les gisements (à l'exception du Chip-pal où elles sont peu nombreuses), la grande majorité des corrélations avec  $\text{SiO}_2$  s'améliore par l'utilisation du logarithme de la teneur correspondante. C'est exactement l'inverse de ce que l'on peut observer dans la plupart des

roches carbonatées sédimentaires où les distributions de la silice sont normales. Ceci peut d'ailleurs constituer une preuve complémentaire de l'allochtonie de la silice dans les gisements considérés. En effet, lorsqu'il y a imprégnation donc diffusion de substance d'un milieu vers un autre suivant la loi de Fick, la concentration correspondant à une distance  $x$  de la source, est une fonction logarithmique du potentiel chimique (P. Laffite, 1957).

Indépendamment des relations résultant de la covariation ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{FeO}$ ), il existe dans la plupart des gisements (83, 84, 85, 87, 89) une corrélation systématique entre les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  (figure 38). Cette dépendance peut s'interpréter par le fait que Ti entre en position octaédrale dans les phlogopites. Cependant, la liaison (K - Ti) s'observe également dans certaines roches sédimentaires carbonatées où elle est induite par le cortège argileux illitique et en cela on pourrait invoquer pour 83, 84, 87 et 89 une similitude dans l'alimentation de la fraction détritique argileuse des roches sédimentaires originelles.

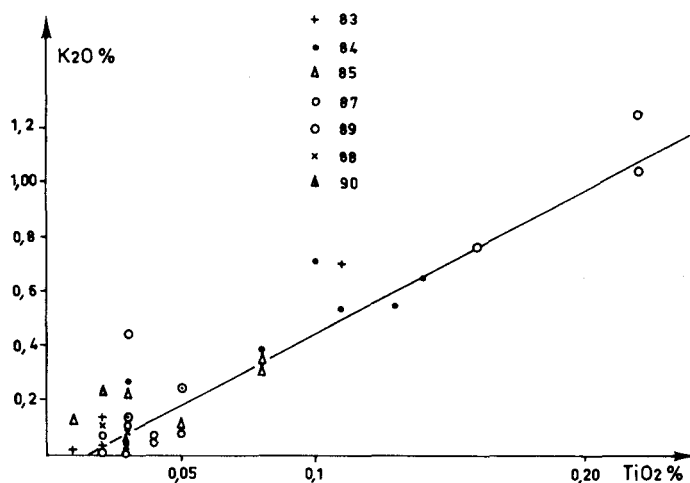


Fig. 38.-  $\text{K}_2\text{O} = f(\text{TiO}_2)$  dans les calcaires métamorphiques des Vosges

La corrélation ( $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) induit dans les différents gisements les liaisons :

- $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$  : 83, 84, 89
- $\text{K}_2\text{O} - \text{CO}_2$  : 83, 84, 89
- $\text{TiO}_2 - \text{CO}_2$  : 83, 84, 85, 89

Du point de vue de la répartition des traces, la distribution de Ni paraît de façon significative liée à la chaux au Noirceux, à St-Philippe et au Chippal, tandis que Ga suit  $\text{SiO}_2$  à St-Philippe, au Raenthal et à Ban-de-Laveline.

### b) Indépendances

Le fait que la distribution de certains éléments communs aux différents carbonates puisse être en quelque sorte indépendante de l'environnement chimique, contribue également à les rapprocher. Ainsi, dans les quatre gisements intermédiaires (du point de vue du gradient allochimique) soit 83, 84, 85 et 87,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a aucune relation avec  $\text{SiO}_2$  et ceci se prolonge jusque dans les dolomies de Mandray et de Wisembach. Ce fait peut s'expliquer par les différences de mobilité de la silice et de l'alumine dont les teneurs, après métamorphisme, ne présentent plus de cohérence l'une vis à vis de l'autre.

Quant aux traces, le plomb ne présente aucune liaison, sauf dans les dolomies, tandis que le bore, dépendant habituellement de la silice avec le gallium fait systématiquement exception à cette règle et par ailleurs ne participe à aucune relation significative, dans les gisements du Noirceux, du Chippal et de Ban-de-Laveline. Il offre pourtant dans ce dernier gisement des teneurs particulièrement importantes et se trouve dans une roche qui, semble-t-il, a été épargnée par la phase hydrothermale secondaire. Il est vrai que le bore, élément éminemment labile, peut en partie s'échapper au cours des processus de métamorphisme (Lapadu-Hargues, 1968). Si ce phénomène est anarchique, il peut engendrer une covariance fort médiocre avec le cortège chimique environnant. A ce propos, on se souviendra que ceci n'apparaît jamais dans les cipolins du Massif Central français.

### III. ORIGINES

Etant donné la réalité et l'importance des modifications chimiques synmétamorphiques et postmétamorphiques, il serait hasardeux de vouloir cerner avec exactitude l'origine sédimentaire des roches carbonatées considérées dans ce chapitre.

En résumé, compte tenu du fait que Ban-de-Laveline semble avoir été respecté par la métasomatose hydrothermale, et que celle-ci n'a pu transformer totalement les gisements de St-Philippe, du Rauenthal et surtout du Noirceux et du Chippal, on pourrait tenter de dégager quelques traits généraux pouvant caractériser leurs origines probables.

On respectera le découpage apparaissant dans le diagramme  $\text{SiO}_2$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{MgO}$  et l'on considérera isolément Ban-de-Laveline, tandis que l'on tentera de regrouper St-Philippe, le Rauenthal, le Noirceux et le Chippal.

1) St-Philippe, le Rauenthal, le Noirceux, le Chippal

Considérés comme faisant partie d'une seule et même population, les échantillons en provenance de ces quatre gisements ont été étudiés simultanément.

a) Corrélations "majeurs-mineurs"

Le tableau 137 rassemble les coefficients de corrélations totales "majeurs-mineurs", accouplés aux coefficients de corrélations partielles qui leur correspondent; on obtient ainsi une image assez nette des principales propriétés statistiques de l'environnement géochimique considéré. On constate facilement un découpage simple des éléments "majeurs-mineurs" en trois groupes.

Face au couple (CaO - CO<sub>2</sub>), s'oppose un groupement, fortement covariant, constitué de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub> dont tous les termes présentent deux à deux des corrélations totales positives, significatives. On peut y rattacher FeO qui s'insère dans cet ensemble par l'intermédiaire d'un sous-groupement (SiO<sub>2</sub> - FeO - MgO) dont l'étroite cohésion est imputable aux minéraux fémiques et surtout au remplacement diadochique de Mg<sup>2+</sup> par Fe<sup>2+</sup> dans les silicates magnésiens ou directement dans la dolomite.

Enfin, Na<sub>2</sub>O, MnO, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> constituent un ensemble n'ayant pas à vrai dire de cohérence propre, mais dont le point commun réside dans leur indépendance moyenne à totale vis à vis de la covariance chimique générale de l'environnement. Leurs corrélations partielles, lorsqu'elles doublent une corrélation totale, sont systématiquement plus intenses.

On soulignera l'existence de la relation géochimique fondamentale (FeO - MnO) déjà relevée dans l'étude détaillée des gisements du Chippal, du Noirceux (totale) et de St-Philippe (partielle). Du point de vue des roches sédimentaires, cette relation est également confirmée dans les faciès récifaux et crinoïdiques.

Comme dans la plupart des faciès sédimentaires, la dépendance positive (SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est infirmée par les corrélations partielles; Il en est de même de (CaO - CO<sub>2</sub>) à l'instar des calcaires crinoïdiques ou coquilliers.

On accordera une attention particulière aux relations:

	Rt	Rp	CRp
SiO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	= - 0,91	: - 0,86	: 99 %
CaO - MgO	= - 0,97	: - 0,99	: 99 %
K <sub>2</sub> O - TiO <sub>2</sub>	= 0,85	: 0,66	: 99 %

Pour chacun des membres de ces trois couples, il s'agit de la relation la plus étroite dans laquelle il offre une participation.

La première liaison vient donc corroborer l'hypothèse selon laquelle, au cours des réactions de métamorphisme, l'élimination de la plus grande partie du  $\text{CO}_2$  s'est faite au profit de l'accroissement des teneurs en silice. La seconde relation implique que les augmentations de la magnésie se sont faites aux dépens de la chaux. Quant à la troisième, elle paraît liée à l'entrée du titane dans les phlogopites (W.A. Deer et al., 1963a) qui rassemblent la majorité du potassium disponible. Une autre partie du titane est liée à la chaux sous forme de sphène, ce qui est confirmé par une relation partielle positive ( $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ ).

Enfin, on remarque que les liaisons ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ) positives, ainsi que l'antagonisme ( $\text{FeO} - \text{CaO}$ ) n'ont jamais eu la signification suffisante pour être confirmés dans un quelconque faciès sédimentaire. La cause de cette importance du fer (surtout du fer ferrique) n'est pas évidente, d'autant que les concentrations en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'ont rien de particulier et compte tenu de leurs dispersions, elles englobent les faciès récifaux, crinoïdiques et à Foraminifères benthoniques. On se souviendra que Lapadu-Hargues (1968) fait état d'une relation connue, mais inexpliquée entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{K}^+$  et à laquelle on impute la présence de fer dans les orthoclases ou la sylvine.

#### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 138)

Lorsqu'elles peuvent être pressenties, les distributions des traces sont à tendance lognormale et l'on rangera dans ce groupe B, Pb, V, Cu, Ni et Sr. Il n'est pas possible de se prononcer sur Sn et Ga, vu leur faible covariance.

Le tableau 138 scinde nettement les éléments-traces en deux groupes, l'un est constitué d'éléments dont la distribution paraît étroitement liée à l'interdépendance des majeurs; il s'agit de B, V, Cu, Ni, auxquels on peut rattacher Pb et Sr. Les quatre premiers termes de ce groupement confirment la cohérence précédemment décelée entre une partie des "mineurs" présentant simultanément avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  des corrélations totales de même signe et avec  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ , de signe contraire.

L'autre groupe de traces comprend Sn et Ga qui semblent pratiquement indépendants de leur environnement chimique; le gallium n'offre en particulier qu'une faible liaison avec  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Les distributions de Pb, V, Cu, Ni et Sr dépendent positivement de la chaux :  $\text{SiO}_2$  contrôle la répartition du bore (ce qui n'apparaissait plus au niveau de l'affleurement particulier).

TABLEAU 137

Corrélations "majeurs-minéurs" dans les calcaires métamorphiques des Vosges

	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	t : 0,49	: 0,70	: 0,80	: - 0,82	: 0,77	:	: 0,72	: 0,75	:	: 0,45	: - 0,91
	p : - 0,78	: 0,49	: - 0,57	: - 0,90	: - 0,88	:	: - 0,73	: 0,46	:	:	: - 0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t :	: 0,46	: - 0,46	: 0,48	: 0,43	: 0,46	: 0,46	: 0,46	: - 0,39	: 0,44	: - 0,51
	p :	: 0,46	: - 0,86	: - 0,83	: - 0,82	: - 0,84	: 0,58	:	:	:	: 0,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t :	: 0,58	: - 0,58	: 0,57	:	: 0,61	: 0,63	:	:	:	: - 0,74
	p :	: 0,41	: 0,45	: 0,44	:	: 0,41	: 0,51	:	:	:	: - 0,49
FeO	t :	: 0,80	: - 0,80	: 0,82	:	: 0,56	:	: 0,39	:	:	: - 0,52
	p :	: 0,66	: - 0,59	: 0,65	:	: 0,65	:	: 0,45	:	:	: - 0,63
CaO	t :	: 0,97	: - 0,48	: - 0,67	: - 0,53	:	:	:	:	:	: 0,68
	p :	: - 0,99	: 0,66	: - 0,83	: 0,58	:	:	:	:	:	: - 0,71
MgO	t :	: 0,48	: 0,61	: 0,46	:	:	:	:	:	:	: - 0,55
	p :	: 0,61	: - 0,81	: 0,58	:	:	:	:	:	:	: - 0,66
Na <sub>2</sub> O	t :	: 0,54	:	:	:	:	:	:	:	:	: - 0,37
	p :	: 0,83	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,54
K <sub>2</sub> O	t :	: 0,85	:	:	:	:	:	:	:	:	: - 0,76
	p :	: 0,66	:	:	:	:	:	:	:	:	: - 0,67
TiO <sub>2</sub>	t :	: 0,44	:	:	:	:	:	:	:	:	: - 0,81
	p :	: 0,44	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,44
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	t :	: 0,37	:	:	:	:	:	:	:	:	: - 0,37
	p :	: 0,37	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,37

t : Corrélations totales (on n'a pas distingué les résultats améliorés par l'intervention des logarithmes).

p : Corrélations partielles (n'ont été portés que les seuls coefficients auxquels correspondent des corrélations totales significatives).

TABLEAU 138

Corrélations "majeurs-mineurs-traces" dans les calcaires métamorphiques des Vosges

		B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr	
SiO <sub>2</sub>	t	0,55	- 0,45	:	:	- 0,53	- 0,65	- 0,69	:	:
	p	- 0,48	:	:	:	- 0,71	:	0,46	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t	0,42	:	:	:	0,48	- 0,37	- 0,40	:	:
	p	- 0,44	:	:	:	- 0,89	:	0,42	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t	:	- 0,54	:	:	:	:	- 0,37	:	:
	p	:	:	:	:	:	:	:	:	:
FeO	t	:	- 0,41	:	:	- 0,60	- 0,59	- 0,55	:	:
	p	:	:	:	:	- 0,69	- 0,46	0,79	:	:
CaO	t	- 0,56	0,41	:	:	0,61	0,64	0,71	0,57	:
	p	- 0,38	:	:	:	- 0,78	:	0,48	0,68	:
MgO	t	0,50	:	:	:	- 0,59	- 0,57	- 0,72	- 0,65	:
	p	:	:	:	:	- 0,73	:	0,40	0,62	:
Na <sub>2</sub> O	t	0,54	:	:	:	:	- 0,36	- 0,59	- 0,49	:
	p	0,63	:	:	:	:	:	- 0,52	- 0,70	:
K <sub>2</sub> O	t	0,70	- 0,38	:	:	- 0,49	- 0,64	- 0,59	:	:
	p	- 0,40	- 0,67	:	:	- 0,80	:	0,51	:	:
TiO <sub>2</sub>	t	0,69	- 0,43	:	:	:	- 0,56	- 0,42	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	t	:	:	:	:	:	:	:	0,48	:
	p	:	:	:	:	:	:	:	0,82	:
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	t	:	:	0,38	:	:	:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	t	- 0,66	0,36	:	:	0,51	0,50	0,56	:	:
	p	- 0,58	:	:	:	- 0,64	- 0,42	0,58	:	:
B	t	:	:	:	:	:	- 0,37	- 0,38	:	:
	p	:	:	:	:	:	:	0,40	:	:
Sn	t	:	:	:	:	:	0,37	:	:	:
V	t	:	:	:	:	:	0,61	0,76	0,42	:
	p	:	:	:	:	:	:	0,59	0,83	:

t, p : (cf. tableau 137).

TABLEAU 138, (fin).

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr
Cu	t : :	:	:	:	:	:	0,56	0,40
	p :	:	:	:	:	:	0,52	:
Ni	t :	:	:	:	:	:	:	0,42

\* : Mêmes conventions (t et p) que dans le tableau 137).

Du point de vue des relations entre traces, il existe un ensemble interdépendant constitué de V, Cu, Ni et Sr.

Enfin, on soulignera que MnO n'offre aucune relation (quel qu'en soit le type) avec les éléments traces, tandis que la dépendance positive ( $\text{SiO}_2$  - B) est infirmée en corrélation partielle d'une façon significative, à l'instar de ce que l'on peut observer dans les calcaires crinoïdiques et coquilliers.

Les relations ( $\text{SiO}_2$  - V), ( $\text{SiO}_2$  - Ni), ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - V), (FeO - Cu), (CaO - Ni) et (CaO - Sr) n'ont jamais eu de signification suffisante pour être retenues dans les faciès sédimentaires. Ceci ne dépend peut-être que de l'empreinte particulière du métamorphisme.

En définitive, le nombre des corrélations totales confirmées se révèle fort élevé, surtout en ce qui concerne les dépendances de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO et CaO. Cependant, près de 25 % des relations ainsi mises en évidence <sup>ne</sup> ressemblent à rien de ce que l'on pourrait trouver dans les roches sédimentaires. Quant aux autres, elles ne peuvent guère permettre de faire une discrimination précise. Il semblerait pourtant possible d'écarter les faciès planctoniques et sapropélifères qui n'ont en commun respectivement que 2 et 4 liaisons avec les calcaires métamorphiques des Vosges. Néanmoins l'élimination du faciès sapropélifère n'est pas tout à fait satisfaisante, étant donné la présence de quantités notables de sulfure et de graphite dans certains niveaux de St-Philippe ou du Noireux. En fait, il ne semble y avoir aucune précision à attendre des corrélations et l'on verra que les propriétés chimiques ne sont guères plus favorables.

### c) Propriétés chimiques

Le tableau 139 donne un aperçu de la composition chimique moyenne des quatre gisements étudiés comme une population unique.

Compte tenu des remarques précédentes quant aux modifications chimiques syn-et postmétamorphiques, il est évident qu'il sera tout à fait hasardeux



d'utiliser telles quelles les teneurs de la plupart des majeurs, soit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  ou de certains mineurs tel  $\text{FeO}$ . De plus, les concentrations en strontium dont une grande partie semble avoir été chassée par l'intervention du magnésium, ne seront d'aucune utilité. Ainsi, les rapports actuels  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  ne peuvent apporter une aide sérieuse dans la recherche d'une origine antémétamorphique.

L'intérêt de l'intensité des antagonismes ( $\text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ ) et ( $\text{CaO} - \text{MgO}$ ) apparaît alors, en ce sens que l'on va pouvoir modifier en conséquence les teneurs en chaux ou en silice et obtenir une concentration originelle approchée, en supposant que toute la magnésie a remplacé une partie de la chaux, ce qui donne 50 % de  $\text{CaO}$  auxquels devraient correspondre 39,2 % de  $\text{CO}_2$ . Compte tenu des 37,7 % restant, il devait donc y avoir 4,7 % de  $\text{SiO}_2$  originelle. Après avoir calculé les dispersions données par  $\sigma_m$  (tableau 139), on peut écrire :

46,5 %	<	$\text{CaO}$	<	53,5 %
0,89 %	<	$\text{Al}_2\text{O}_3$	<	1,43 %
0,05 %	<	$\text{Na}_2\text{O}$	<	0,07 %
37,5 %	<	$\text{CO}_2$	<	41 %
3,30 %	<	$\text{SiO}_2$	<	6,12 %
0,38 %	<	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	<	0,58 %
0,14 %	<	$\text{K}_2\text{O}$	<	0,28 %

La chaux a une dispersion dont la limite supérieure rend possible n'importe quel faciès. Les intervalles de variation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  éliminent néanmoins le faciès planctonique.

$\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  restreignent à leur tour les possibilités aux calcaires coquilliers, sapropélifères, à Foraminifères benthoniques et lacustres.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  fait intervenir les faciès récifaux, crinoïdiques et à Foraminifères benthoniques. La teneur totale en fer est inutilisable, à cause de la migration du fer ferreux. Au rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (modifié), correspondent les faciès à Foraminifères benthoniques et lacustres.  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très faible n'offre aucune ressemblance avec les précédentes observations sédimentaires synthétiques.  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$  (9) fait intervenir les faciès récifaux, crinoïdiques coquilliers et à Foraminifères benthoniques.

L'association des rapports :  $\text{Ga}/\text{Pb} < 1$

$\text{Pb}/\text{Sn} < 1$

$\text{Cu}/\text{Pb} < 1$

$\text{Ni}/\text{Cu} < 1$

TABLEAU 139

Composition chimique moyenne des calcaires  
métamorphiques des Vosges (St-Philippe - Raenthal - Le Chippal - Noirceux)

%	: Moyennes	: Variances	: Ecart-types	: $\sigma_m$	:
	sur 31 éch.		$\sigma$		
SiO <sub>2</sub>	: 6,29	: 25,580	: 5,06	: 1,86	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,16	: 0,553	: 0,74	: 0,27	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,48	: 0,077	: 0,28	: 0,10	:
FeO	: 0,21	: 0,018	: 0,13	: 0,05	:
CaO	: 43,87	: 64,185	: 8,01	: 2,94	:
MgO	: 6,97	: 32,998	: 5,74	: 2,11	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,06	: 0,001	: 0,03	: 0,01	:
K <sub>2</sub> O	: 0,21	: 0,041	: 0,20	: 0,07	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,04	: 0,001	: 0,03	: 0,01	:
MnO	: 0,02	: 0,000	: 0,02	: 0,007	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,06	: 0,001	: 0,03	: 0,01	:
H <sub>2</sub> O	: 0,52	: 0,065	: 0,25	: 0,09	:
CO <sub>2</sub>	: 37,66	: 20,451	: 4,52	: 1,66	:
p.p.m.					:
B	: 19	: 1184	: 34	: 13	:
Pb	: 9,00	: 96,516	: 9,82	: 3,60	:
Sn	: 7,94	: 23,673	: 4,87	: 1,79	:
Ga	: 2,68	: 0,799	: 0,89	: 0,33	:
Cu	: 2,71	: 1,367	: 1,17	: 0,43	:
Ni	: 5,45	: 18,506	: 4,30	: 1,56	:
Sr	: 137	: 2119	: 46	: 17	:

L'intervalle de confiance est à 95 %;  $t = 2,042$ .

pourrait convenir à l'ensemble des faciès oolitiques, récifaux, crinoïdiques et coquilliers.

Enfin, si l'on effectue les mêmes calculs en n'utilisant que les niveaux les moins transformés des gisements en se basant sur les teneurs les plus faibles en magnésie, on associe 08 - 09 - 1083, 04 - 1184, 02 - 04 - 05 - 06 - 0787. Il est alors possible de resserrer l'estimation. Les variations de SiO<sub>2</sub>, CaO, CO<sub>2</sub> éliminent les calcaires à Foraminifères benthoniques, celles de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O et Sr limitent les possibilités aux calcaires récifaux dont la qualité se trouve renforcée par l'association des rapports Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O et Sr/1 000 Ca.

Il n'est malheureusement pas possible d'étendre cette conclusion à l'ensemble de l'échantillonnage, en imputant systématiquement les caractères différents aux migrations postdiagénétiques, car si ce phénomène est bien réel, il n'en reste pas moins vrai que certains bancs d'un même gisement, compte tenu des teneurs en bore, en gallium et surtout en titane assez stables, ont une origine où l'influence détritique fut nettement plus considérable que dans d'autres niveaux. C'est en partie sous cet angle que l'on doit considérer à St-Philippe 0384 ou 0884, quand on les compare à 05 ou 1184.

## 2) Ban-de-Laveline

Il ne semble pas douteux qu'à l'origine de ce carbonate il y ait un calcaire marneux. Les paragenèses sont à ce sujet formelles et l'on peut les considérer comme significatives; on a vu, en effet précédemment, que le remplacement de  $\text{CO}_2$  par  $\text{SiO}_2$  au cours des réactions de métamorphisme, ainsi que la venue simultanée d'un peu de magnésie, ne se sont pas effectués de façon anarchique et que la covariance de l'ensemble des éléments chimiques est restée cohérente.

Si l'on considère l'ensemble des propriétés chimiques proprement dites, soit les teneurs des différents éléments, les rapports caractéristiques, ainsi que l'association des corrélations significatives, tout converge vers une origine à dominante détritique dont les traits principaux s'expriment par une augmentation des concentrations en bore et surtout en titane. Il ne faut pas non plus négliger les hautes teneurs en strontium qui sont un argument supplémentaire en faveur de cette origine. En effet, citant Katchendov, Vlasov (1966) précise que les calcaires argileux contiennent plus de strontium que les calcaires purs.

Le faciès marno-calcaire n'ayant pas été développé dans l'étude des roches sédimentaires, il n'est pas possible d'effectuer de comparaison statistique. Néanmoins, du point de vue chimique, même si la mise en parallèle semble imprécise, les analogies entre les propriétés du Cénomaniens du Boulonnais (42, seul calcaire marneux échantillonné) et de Ban-de-Laveline corrigé de  $\text{SiO}_2$  (sur l'antagonisme  $\text{SiO}_2 - \text{CO}_2 = -0,99$ ), permettant d'écrire :

	: $\text{SiO}_2$	: $\text{Al}_2\text{O}_3$	: CaO	: $\text{K}_2\text{O}$	: $\text{TiO}_2$	: B	: Sr	: $\frac{\text{Sr}}{1000 \text{ Ca}}$	: $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
	: %	: %	: %	: %	: %	: p.p.m.	: p.p.m.	: 1000 Ca	: $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
42	: 13,09	: 2,74	: 44,26	: 0,53	: 0,09	: 43	: 630	: 0,91	: 0,19
84	: 9,67	: 2,92	: 45,50	: 0,55	: 0,11	: 55	: 769	: 1,08	: 0,19

L'association  $Ga/Pb > 1$ ,  $Pb/Sn < 1$ ,  $Cu/Pb < 1$  et  $Ni/Cu > 1$  est la même pour les deux roches, ce qui les rapproche d'autant plus que  $Ga/Pb$  distingue Ban-de-Laveline des autres calcaires des Vosges où il est strictement inférieur à l'unité. L'absence de teneur en baryum supérieure à 200 p.p.m. s'observe dans les deux types comparés, malgré la faculté des minéraux argileux de bloquer  $Ba^{2+}$  lors de sa précipitation. Ceci paraît d'ailleurs indiquer un éloignement assez important du rivage au moment du dépôt des calcaires de Ban-de-Laveline.

Enfin, on peut préciser que ces calcaires marneux n'étaient pas magnésiens à l'origine; en effet,  $MgO$  a manqué; l'alumine est en effet, feldspathisée et il ne s'est pas formé de phlogopite, contrairement à ce que l'on rencontre dans les autres calcaires métamorphiques.

On doit insister sur les différences qui distinguent Ban-de-Laveline des autres gisements, car indépendamment des compositions minéralogiques et chimiques, les propriétés statistiques sont totalement opposées en ce qui concerne les traces. Sans entrer dans le détail, on rappellera que les groupements covariants sont constitués de  $(Sn - Ga) Sr$  à Ban-de-Laveline et de  $(B - Pb - V - Cu - Ni) Sr$  dans l'ensemble des autres gisements. Si l'on considère les éléments indépendants, on peut très exactement inverser l'appartenance des groupes entre parenthèses. Ainsi, à l'exception de  $Sr$ , un élément covariant à Ban-de-Laveline est indépendant ailleurs et vice versa. Quant au strontium, si sa distribution est, dans les deux cas, une étroite fonction de l'environnement géochimique, elle est contrôlée par la silice à Ban-de-Laveline et par la chaux ailleurs.

Néanmoins, malgré ces différences, il faut signaler que le métamorphisme imprime une certaine cohésion à l'ensemble des lentilles carbonatées des Vosges, en ce sens qu'il y fait apparaître des relations communes sans signification suffisante dans les roches sédimentaires calcaires. Telles sont par exemple les liaisons  $(Al_2O_3 - Fe_2O_3)$   $(Fe_2O_3 - K_2O)$  ou  $(Fe_2O_3 - TiO_2)$ . On verra ultérieurement que  $(Fe_2O_3 - K_2O)$  semble caractéristique des milieux magnésiens.

### 3) Conclusion

La majorité des gisements de calcaires métamorphiques des Vosges constitue un exemple où l'intervention des phénomènes allochimiques est telle qu'il est pratiquement impossible de remonter avec exactitude à l'origine sédimentaire des carbonates considérés, mettant ainsi partiellement en échec la méthode géochimique utilisée efficacement dans le Massif Central français.

Toutefois, compte tenu des corrections apportées aux compositions chimiques, il est probable que la plupart des gisements représentent une association de calcaire à caractère périrécifal (Le Noirceux, le Chippal) alternant avec des

bancs plus détritiques (St-Philippe - Rauenthal) du type calcarénite.

En définitive, en exceptant le gisement de Ban-de-Laveline, il n'est pas impossible de concevoir les calcaires métamorphiques des Vosges comme faisant partie d'une même famille dont les membres auraient été soumis avec plus ou moins d'intensité à des phénomènes d'imprégnation et dont le terme ultime serait représenté par les dolomies de Mandray et de Wisembach. On se souviendra que le diagramme  $MgO = f (CaO)$  (fig. 37) matérialise assez bien ce concept.

---

C H A P I T R E X I V

=====

COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS DANS  
L'ENSEMBLE DES CALCAIRES METAMORPHIQUES

C H A P I T R E XIV  
=====

COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS DANS  
L'ENSEMBLE DES CALCAIRES METAMORPHIQUES

	pages
A. GENERALITES	447
B. PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES ECHANTILLONS COMPLEMENTAIRES	448
I. Dolomies et calcaires métamorphiques de la région des Sables d'Olonne (10)	"
1) Composition chimique	"
2) Les corrélations dans le cipolin de Sauveterre	449
II. Gothlandien de la région de St-Pons (29)	450
1) Composition chimique du calcaire marmoréen (01 à 05)	"
2) Composition chimique des calcschistes (06 - 07)	451
III. Calcaire métamorphique du Capo-Tindari (81)	"
IV. Calcaire métamorphique du Lac de la Escarpinosa (82)	452
V. Calcaire métamorphique de la région de Tournon (69)	453
VI. Calcaire métamorphique de la série d'Aigurande (77)	"
C. PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES CALCAIRES METAMORPHIQUES	454
I. PROPRIETES CHIMIQUES	"
II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES	460
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	"
2) Corrélations partielles à trois variables	463
3) Corrélations partielles proprement dites	464
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	466
D. CONCLUSIONS	467
I. PROPRIETES CONSTANTES	468
II. ELEMENTS DE VARIATION	469

## A. GENERALITES

=====

Après avoir étudié séparément et dans le détail différents calcaires ayant subi les effets plus ou moins intenses du métamorphisme, on va réunir dans ce chapitre tous les échantillons correspondants et les considérer en une seule et même famille, celle des calcaires métamorphiques.

Il est apparu précédemment qu'au cours de leur métamorphisme, les calcaires ne semblent pas toujours se comporter comme des systèmes fermés : gradients de concentration centrifuge ou centripète, formation de wollastonite, (H.G.F. Winkler 1965) etc..., l'intérêt de cette étude résidera surtout dans la comparaison de leurs propriétés avec celles résultant de la compilation des roches sédimentaires (chapitre IX).

Pour ne pas restreindre le travail aux échantillons déjà évoqués, on leur a adjoint 25 prélèvements divers dont le détail est figuré tableau 140.

TABLEAU 140

Références :	Localisations approchées	:	Nombre d'échantillons	:
05 à 1410	Lieu-dit Sauveterre	:		:
	: Région des Sables d'Olonne	:	11	:
1510	Lieu-dit La Fonsauze	:		:
-----				
29	: Gothlandien de la région de	:	7	:
	: St Pons (Hérault)	:		:
-----				
81	: Capo Tindari (Sicile)	:	5	:
-----				
82	: Dévonien moyen du Lac de la Escar-	:	1	:
	: pinoza (Pyrénées espagnoles)	:		:
-----				
69	: Région de Tournon (Ardèche)	:	2	:
-----				
77	: Région de Dun-le-Palleteau (Creuse)	:	2	:

Remarque : Malgré un échantillonnage plus important, il n'a été possible de retenir des roches carbonatées de la région de Tournon que deux analyses correspondant aux échantillons 02 et 07. La roche a subi en effet, des transformations



intenses (*cf.* descriptions pétrographiques en annexe).

## B. PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES ECHANTILLONS COMPLEMENTAIRES

=====

### I. Dolomies et calcaires métamorphiques de la région des sables d'Olonne (10)

#### 1) Composition chimique

On distinguera a priori les cipolins de Sauveterre de ceux de Fonsauze, quoique distants au maximum de quatre kilomètres et tous deux interstratifiés dans le Briovérien métamorphique (zone des micaschistes inférieurs).

Les cipolins de Sauveterre représentés par les échantillons 05 à 14 sont en réalité des dolomies métamorphiques contenant de 92 % à 96 % de dolomite.

Le rapport moyen  $MgO/CaO$  (0,68) y est très proche de celui de la dolomite au sens strict (0,718). La faible concentration de  $SiO_2$  (0,88 % en moyenne) reflète le manque de quartz observé en lame mince. L'alumine est également peu représentée (0,54 % en moyenne). Ceci entraîne un rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  de 1,83 (tableau 142).

Compte tenu des paragenèses (*cf.* descriptions pétrographiques en annexe) qui indiqueraient un métamorphisme moins intense que celui de l'environnement pélimitique, on a pu conclure que le quartz avait manqué pour permettre à la dolomite de réagir. A l'origine du cipolin de Sauveterre, il y a donc une dolomie très pure où l'influence détritique est pratiquement négligeable et où  $SiO_2$  devait se trouver totalement sous forme de minéraux argileux, ce fait est corroboré par :

- les faibles concentrations en  $K_2O$  (0,03 %);
- un rapport moyen  $Na_2O/K_2O$  très élevé (2,38) supérieur au paramètre  $SiO_2/Al_2O_3$ ;
- l'absence de titane mesurable;
- des teneurs en bore et en gallium constantes, mais très basses (respectivement 4 et 2 p.p.m.).

Par suite de la présence de sulfure et d'altérations ferrugineuses, le fer a une importance notable.  $Fe_2O_3$  peut, dans certains échantillons (05-14), faire partie des majeurs (>1 %). En moyenne il est mieux représenté que l'alumine.

$Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  (chalcophiles) ont des concentrations remarquables, vraisemblablement par suite de la présence des sulfures, combinée à leurs proprié-

tés diadochiques communes avec  $Mg^{2+}$ . Le phosphore ne peut être déterminé. On note la constance du rapport  $MgO/CaO$  oscillant peu autour de sa valeur moyenne 0,68, (0,718 dans la dolomite).

Du point de vue des traces, à l'instar de B et Ga, leurs concentrations sont en général très discrètes, à l'exception du plomb qui peut atteindre 21 p.p.m. en 1110 (moyenne 9 p.p.m.). Il est vrai qu'au même titre que  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  (isomorphes de  $Mg^{2+}$ ) il ne faut pas s'étonner de voir  $Pb^{2+}$  remplacer  $Ca^{2+}$  dans la dolomite (W. A. Deer et al., 1963c).

Enfin, la présence du strontium est médiocre (142 p.p.m. en moyenne); le rapport  $Sr/1\ 000\ Ca$  atteint néanmoins 0,30, vu les teneurs en chaux (30,12 %).

Si l'on considère à présent le cipolin de Fonsauze, on s'adresse à une roche chimiquement très différente de la précédente. Il s'agit d'un calcaire dolomitique contenant de l'ordre de 15 % de dolomite et 48,16 % de chaux. De plus, le quartz est présent et les phyllites sont plus nombreuses qu'à Sauveterre. Ainsi, sans être très élevée, la concentration en silice dépasse néanmoins 3 % et le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  (2,96) est plus important qu'à Sauveterre, tandis que  $K_2O$  dominant la soude, le paramètre  $Na_2O/K_2O$  tombe à 0,43 (donc très inférieur à  $SiO_2/Al_2O_3$ ). Ce fait permet de penser que, lors de son dépôt, le calcaire de Fonsauze a subi une influence détritique un peu moins faible qu'à Sauveterre.  $Fe_2O_3$  (1,19 %) est toujours supérieur à  $Al_2O_3$  (1,12 %), tandis que  $FeO$  et  $MnO$  restent du même ordre de grandeur (respectivement 0,35 et 0,10 %). Le titane et le phosphore ne sont toujours pas mesurables.

Du point de vue des traces, le bore titre 7 p.p.m. mais surtout Pb, Cu et Sr présentent des concentrations remarquables avec respectivement 468, 168 et 520 p.p.m., ce qui accentue les différences avec Sauveterre où l'on observe pour les mêmes éléments respectivement 9,2 et 142 p.p. (en moyenne).

Le rapport  $Sr/1\ 000\ Ca$  (0,69) contribue à augmenter cette différence. Il est vrai que la dolomitisation de Sauveterre a pu éliminer une grande partie du strontium initial.

## 2) Les corrélations dans le cipolin de Sauveterre

Elles sont fort peu nombreuses et traduisent des distributions parfaitement quelconques des éléments à l'intérieur du milieu géochimique correspondant. Les corrélations partielles sont un peu moins rares que les relations mises en évidence par les corrélations totales et confirment toutes les liaisons "majeurs-mineurs". Cependant, on ne relèvera que les associations suivantes :

	Rt	Rp	CRp		Rt	Rp	CRp
$\text{InSiO}_2$	- CaO = -0,78	: -0,88	: 99 %	; $\text{Fe}_2\text{O}_3$	- MnO	: 0,68	: 0,75 : 95 %
$\text{SiO}_2$	- $\text{CO}_2$ = -0,69	: -0,86	: 99 %	; FeO	- MnO	: 0,78	: 0,82 : 98 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	- CaO =	: -0,81	: 98 %	; $\text{H}_2\text{O}^-$	- Ga	: 0,73	:
$\text{Al}_2\text{O}_3$	- MgO =	: -0,78	: 98 %	; $\text{H}_2\text{O}^-$	- Sr	: 0,81	:

Le magnésium, pourtant quantitativement très important, n'intervient en aucune façon, même pas en corrélation partielle; une partie de  $\text{Mg}^{2+}$  est néanmoins certainement responsable des concentrations non négligeables en manganèse (K. Rankama, T.G. Sahama, 1950) et vraisemblablement de la relation (FeO - MnO),  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ayant des propriétés permettant le remplacement diadochique de  $\text{Mg}^{2+}$ .

Cette incohérence du milieu chimique, ainsi que l'augmentation du nombre des corrélations partielles par rapport aux corrélations totales, ont déjà été observées dans les dolomies de Mandray et de Wisembach. La responsabilité de ce phénomène peut être très probablement imputée à l'intervention anarchique de la magnésie, lors d'un processus de remplacement métasomatique. Ceci suggère que les dolomies de Sauveterre sont d'origine secondaire.

Remarque : Les analyses chimiques n'empêchent pas de penser que les roches carbonatées de Sauveterre pourraient à l'origine avoir été un calcaire du type "Fonsauze" que la dolomitisation aurait dépourvu d'une partie de Pb, Cu et Sr.

## II. Gothlandien de la région de St-Pons (29)

Ici encore, on distinguera dans l'échantillonnage deux termes, l'un correspondant aux calcaires marmoréens proprement dits, l'autre aux calcschistes.

### 1) Composition chimique du calcaire marmoréen (01 à 05)

Il s'agit d'un carbonate extrêmement pur, pouvant atteindre 97 % de  $\text{CaCO}_3$ . Par suite, il est pratiquement dépourvu de teneurs mesurables en FeO,  $\text{TiO}_2$ , MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , tandis que la magnésie ne peut-être décelée qu'en 05 avec une concentration de 0,60 % (moyenne 0,12 %).

Systématiquement, l'alumine est plus importante que la silice.  $\text{SiO}_2/-\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,28$  et s'accompagne d'un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  très élevé (3,20); les concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  très basses n'excèdent pas 0,01 %. Ceci est caractéristique d'un sédiment n'ayant subi pratiquement aucune influence détritique et provenant totalement d'un phénomène de précipitation chimique. La concentration

moyenne de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  étant supérieure à 1 %, la quasi totalité de l'aluminium doit se trouver sous forme d'hydroxyde.

Le bore titre de 5 à 6 p.p.m. et le strontium, constant mais faible, atteint en moyenne 142 p.p.m., d'où un rapport Sr/1 000 Ca peu élevé, de l'ordre de 0,17.

Si l'on considère les limites extrêmes de variations de CaO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$  et B, malgré le petit nombre d'échantillons, elles ne sont pas sans rappeler les faciès récifaux ou à Foraminifères planctoniques. Quant au rapport Sr/1 000 Ca et aux teneurs en Sr, ils ont tendance à rapprocher les échantillons étudiés, des faciès récifaux et crinoïdiques. Il ne faut pas oublier qu'à St-André, le Gothlandien est constitué d'un calcaire en plaquettes contenant de nombreuses petites entroques (B. Gèze, 1954) et une origine péroré-cifale est fort probable pour les échantillons 01 à 0510.

## 2) Composition chimique des calcschistes (06 et 07)

Dans les échantillons correspondants, la silice va prendre une place plus importante que précédemment, par suite de la présence de phyllites et d'un peu de quartz. On observe ainsi environ 4 % de  $\text{SiO}_2$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le paramètre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  devient supérieur à 1, soit 1,73. FeO,  $\text{TiO}_2$ , MnO et  $\text{P}_2\text{O}_5$  donnent lieu à des concentrations faibles, mais mesurables en 06.

$\text{K}_2\text{O}$  atteint 0,30 %, mais  $\text{Na}_2\text{O}$ , très dispersé, entraîne dans 06 et 07 des rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  totalement différents, car il passe de 0,08 % en 06 à 1,95 % en 07. Comme dans les échantillons précédents, il y a peu de magnésie (0,10 %), mais un peu plus de bore (8 p.p.m.), de cuivre (jusqu'à 10 p.p.m.) et de strontium (de 180 à 200 p.p.m.) qui entraînent un rapport Sr/1 000 Ca de 0,25.

## III. Calcaire métamorphique du Capo Tindari (81)

Il s'agit d'un calcaire relativement pur, pouvant contenir de 91 à 95 % de  $\text{CaCO}_3$ . Au cours du métamorphisme, le quartz à peu réagi et l'actuelle teneur en  $\text{CO}_2$  est suffisante à saturer la quasi totalité de la chaux présente. Le métamorphisme n'a pas dépassé le stade épizonal.

Ceci vérifie bien l'hypothèse d'une origine antémétamorphique du quartz et des feldspaths observés en quantités variables et qui constituent vraisemblablement un apport détritique primitif.

Ces minéraux sont responsables des concentrations non négligeables en  $\text{SiO}_2$  (2,82 % en moyenne) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,44 %). Le paramètre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  vaut

1,96 (2,16\*) et se trouve nettement supérieur au rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (1,06), ce qui est encore un argument en faveur d'une influence détritique certaine au moment du dépôt, corroborée par des concentrations en titane décelable en O1 et O4, tandis que le bore atteint 27 p.p.m. en O3.

On remarque la stabilité du manganèse (0,01 %  $\text{MnO}$ ) et l'absence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mesurable. Les teneurs en fer (surtout en O4) rappellent l'importance des sulfures observés en lame mince, tandis que la magnésie est telle que la roche ne peut contenir beaucoup plus de 3 % de dolomite.

Enfin, un point important réside dans les teneurs considérables en strontium (jusqu'à 3 200 p.p.m.) titrant en moyenne 2 700 p.p.m. et induisant un rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  très élevé, supérieur à 3. On peut ainsi constater que ces concentrations dépassent largement le "clarke" du strontium dans les carbonates, soit 610 p.p.m. (P. Lápadu-Hargues, 1968). De telles quantités de strontium ne peuvent généralement s'observer que dans les calcarénites feldspathiques, où elles sont apportées par les plagioclases ou encore dans les boues à Globigérines tertiaires (J. Kulp et al., 1952).

L'influence détritique non négligeable ne saurait véritablement correspondre aux sédiments planctoniques. Il faut donc considérer que Sr ne provient pas d'une accumulation par les Foraminifères mais au moins pour une grande partie d'apports clastiques, en particulier de feldspaths que l'on retrouve plus ou moins altérés dans la roche actuelle. Il se peut d'ailleurs que la fluorine ne soit pas étrangère à la conservation ou à l'accumulation de cet élément au cours du métamorphisme car certaines variétés en contiendraient jusqu'à 1 % (W. A. Deer et al., 1963c).

On peut ajouter à cela que par une étude rapide de la dispersion des concentrations moyennes des éléments à l'intérieur du petit ensemble des cinq échantillons représentatifs, on constate que les intervalles de variations de  $\text{CaO}$  (de 51,12 % à 52,92 %),  $\text{CO}_2$  (de 40,27 % à 44,37 %) et  $\text{K}_2\text{O}$  (de 0,05 % à 0,15 %), éliminent la possibilité d'une origine à Foraminifères benthoniques.

#### IV. Calcaire métamorphique du Lac de la Escarpinosa (82)

Très siliceux (14,13 % de  $\text{SiO}_2$ ), ce carbonate fortement transformé a perdu une partie du  $\text{CO}_2$  et 6 % de chaux se trouvent silicatés au sein des nombreux minéraux calciques observés en lame mince (cf. descriptions pétrographiques volume II). On rencontre 43,80 % de  $\text{CaO}$  pour 0,80 % de  $\text{MgO}$ .

On relève surtout deux particularités assez peu courantes; la première concerne la teneur en fer ferreux très élevée (2,15 %), trois fois plus importante que celle du fer ferrique; le deuxième aspect inhabituel réside dans

---

\* : Rapport moyen.

la concentration en  $K_2O$ . Compte tenu des teneurs en silice, en alumine, (4,69 %), en bore (65 p.p.m.) et du rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  (3,01), on peut affecter à l'origine de ce calcaire métamorphique une forte influence détritique et l'on s'attendrait à observer un titre en  $K_2O$  en conséquence avec pour le paramètre  $Na_2O/K_2O$  une faible valeur. Or, il n'en est rien,  $K_2O$  n'atteint que 0,16 % et  $Na_2O$ , 0,50 %;  $Na_2O/K_2O$  est donc supérieur à  $SiO_2/Al_2O_3$ . Ainsi que cela se produit au Dauphant, il se pourrait qu'une partie du sodium provienne d'une migration à partir du granite responsable du métamorphisme.

On remarque l'absence de  $P_2O_5$  (non mesurable) et une concentration inhabituelle en cuivre (17 p.p.m.). Quant au strontium, il titre 260 p.p.m., occasionnant un rapport Sr/I 000 Ca de 0,38. La concentration en baryum est inférieure à 100 p.p.m.

#### V. Calcaire métamorphique de la région de Tournon (69)

De l'échantillonnage correspondant, il n'a été possible de retenir que deux analyses chimiques concernant les prélèvements les moins transformés, soit 02 et 0769. On rappellera (cf. descriptions pétrographiques, volume II) que postérieurement à un métamorphisme très intense, le carbonate a subi une première altération ayant pour conséquence la serpentinitisation de la presque totalité des minéraux de métamorphisme; puis la serpentine se trouve elle-même en bien des endroits épigénisée par de la calcite ou de la dolomie secondaire. On obtient alors un mélange parfaitement incohérent de prélèvements plus carbonatés que silicatés (02 - 07), voisinant avec des prélèvements plus silicatés que carbonatés (01 - 03), des prélèvements plus calciques que magnésiens (02 - 07) voisinant avec des prélèvements plus magnésiens que calciques (05 - 06 - 08).

La silice peut ainsi varier de 16 à 65 %, la chaux de 2 à 32 %, la magnésie de 0,80 à 23 %. Le strontium, éliminé par les altérations successives, a disparu de certains échantillons (05), l'alumine varie de 1 à 20 %,  $Na_2O$  et  $K_2O$  de 0,03 à 5 %.

02 et 07 ont été retenus parce qu'ils étaient plus carbonatés que silicatés (18,4 %,  $SiO_2$  en moyenne) et plus calciques que magnésiens 30 % de  $CaO$  pour 15 % de  $MgO$ . On signalera très peu d'éléments-traces, à l'exception de 60 p.p.m. de bore en 02. Les deux échantillons conservés contiennent respectivement 80 et 90 p.p.m. de strontium et moins de 200 p.p.m. de baryum.

#### VI. Calcaire métamorphique de la série d'Aigurande (77)

Cette roche, provenant du métamorphisme d'une calcarénite marneuse,

offre de très riches teneurs en silice (de 30 à 39 %). La quantité de  $\text{CaCO}_3$  oscille entre 30 et 45 %. Il y a donc de 2 à 9 % de chaux silicatée. Les concentrations en alumine peuvent atteindre 9,4 % en O4 et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé est très fluctuant. Il en est de même de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , tantôt supérieur (O2), tantôt inférieur à l'unité (O1 - O3). Néanmoins, ce paramètre reste beaucoup plus faible que le précédent, confirmant l'influence détritique du faciès originel. Cette hypothèse est fortement corroborée par la présence notable de  $\text{TiO}_2$  (jusqu'à 0,69 % en O1) et du bore 83 p.p.m. (Ti et B variant d'ailleurs strictement dans le même sens).

MgO de l'ordre de 3 à 4 % entraîne un rapport moyen MgO/CaO assez stable, de 0,13. MnO peut atteindre 0,14 % en O2.

En ce qui concerne les traces, à l'exception du bore déjà cité, les concentrations en Pb, Ga, V et Cu sont nettement plus importantes en O3 (Ga = 14 p.p.m., V = 27 p.p.m.).

Le nickel, stable, présente une teneur de 14 à 16 p.p.m. Enfin, le strontium (925 p.p.m. en moyenne) et le baryum (950 p.p.m.) offrent d'importantes teneurs et varient exactement en sens inverse. Dans cette roche, Sr suit rigoureusement le comportement de la silice.

### C. PROPRIETES GEOCHIMIQUES DES CALCAIRES METAMORPHIQUES

=====

Ce sont les résultats portant sur un total de 150 échantillons de calcaires métamorphiques qui se trouvent exposés dans ce chapitre.

#### I. PROPRIETES CHIMIQUES

Le tableau 141 présente les concentrations moyennes et permet une comparaison directe avec les résultats obtenus à partir des roches sédimentaires (chapitre IX), ou les analyses que Vinogradov et Ronov (1956) ont rassemblées à partir de la plate-forme russe.

Par suite des dolomitisations plus ou moins importantes et des apports détritiques observés dans la plupart des calcaires métamorphiques considérés, la composition chimique moyenne diverge assez considérablement de celle des roches sédimentaires utilisées dans les neuf premiers chapitres. En effet, dans cette étude les roches à caractère très détritique ou contenant des pourcentages élevés en dolomie ont été systématiquement exclues de façon à pouvoir travailler sans trop d'ambiguïté sur des faciès définis. De ce fait, les concentrations moyennes de la plupart des éléments diffèrent sensiblement. Ainsi, les

TABLEAU 141

Réf.	$\text{SiO}_2$	$\bar{m}_1$	Sr	$\bar{m}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\bar{m}_3$	MgO	$\bar{m}_4$
	$\text{Al}_2\text{O}_3$		1000Ca		$\text{K}_2\text{O}$		CaO	
0510	9,88		0,34		2,00		0,68	
0610	1,13		0,21		1,20		0,67	
0710	1,31	1,83	0,24		2,67		0,64	
0810	1,60		0,30	0,30	3,00	2,38	0,68	0,68
1010	2,92		0,43		3,00		0,71	
1110	2,00		0,30		1,40		0,69	
1210	1,93		0,30		4,00		0,71	
1310	1,78		0,34		1,67		0,69	
1410	0,91		0,26		2,50		0,68	
1510	2,96		0,69		0,43		0,07	
=====								
0129	0,08		0,18		3,00		0,00	
0229	0,11	0,28	0,16	0,17	3,00	3,20	0,00	
0329	0,28		0,16		3,00		0,00	
0429	0,68		0,16		3,00		0,00	
0529	0,23		0,17		4,00		0,01	
=====								
0629	1,65	1,73	0,25	0,25	0,27		0,00	
0729	1,82		0,24		6,72		0,004	
=====								
0181	2,13		3,27		1,18		0,003	
0281	2,14	2,16	3,45	3,33	0,82	1,08	0,008	0,005
0381	1,38		3,18		1,22		0,012	
0481	1,76		3,95		0,80		0,003	
0581	3,40		2,82		1,40		0,002	
=====								
0182	3,01		0,38		3,13		0,018	
=====								
0269	8,06		0,19	0,18	1,00	1,00	0,63	
0369	23,18		0,18		1,00		0,38	
=====								
0177	4,93		2,56		0,48		0,13	0,13
0277	8,70		2,39		1,63		0,16	
0377	3,24		1,60		0,70		0,10	





titres moyens en  $\text{SiO}_2$  triplent (de 3,50 à 9,48 %), tandis que ceux de  $\text{MgO}$  décuplent (0,54 % à 5,69 %). Bien entendu, la chaux et  $\text{CO}_2$  présentent un phénomène antagoniste : pour  $\text{CaO}$ , 51,29 % dans les sédiments, 41,98 % dans l'ensemble métamorphique.

Compte tenu de l'influence détritique, tous les éléments du cortège liés à cette phase élèvent simultanément leurs concentrations, soit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 1,13 à 2,60 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (de 0,16 à 0,44 %),  $\text{TiO}_2$  (de 0,01 à 0,10 %), B (de 13 à 19 p.p.m.), Ba (d'un intervalle 0 - 200 passe à l'intervalle 280 - 340 p.p.m.).

Les concentrations des principaux majeurs  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  sont du même ordre que dans l'ensemble des sédiments carbonatés étudiés sans discrimination par Vinogradov et Ronov (1956) dans la plate-forme russe (tableau 142). Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y est d'ailleurs identique, respectivement 3,65 et 3,73. De plus, les augmentations de l'alumine et surtout celles de la silice et du potassium se font dans des rapports voisins (respectivement 2,30, 2,71 et 2,75); par conséquent, lors du métamorphisme, Si et K ne semblent pas devoir être séparés par des migrations différentielles.

Deux remarques doivent être faites. La première concerne le bore. En effet, sa distribution est pratiquement toujours contrôlée par les éléments de la phase détritique et en particulier par le potassium du fait de son insertion dans les minéraux argileux et les phyllites. Sans anticiper sur la suite, on peut remarquer que cette relation avec  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{SiO}_2$  ne sera pas confirmée dans les roches métamorphiques comme elle l'était dans les roches sédimentaires. On constate que l'accroissement du bore dans les roches métamorphiques n'est pas du tout dans le rapport de celui de la silice, du potassium et de l'alumine.

Pour ce faire, on devrait constater des teneurs moyennes en bore de 30 à 35 p.p.m. Ceci confirme tout-à-fait l'hypothèse à laquelle fait allusion Lapadu-Hargues (1968) et selon laquelle le bore émigrerait au cours des phénomènes de métamorphisme. De ce fait, le rapport  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$  est deux fois plus faible dans les calcaires métamorphiques (tableau 143).

La seconde remarque se fait à propos du baryum dont la concentration élevée par rapport à ce que l'on observe dans les roches sédimentaires est essentiellement imputable aux calcaires métamorphiques du Massif Central français situés dans une région géochimique très baryfère. A ce propos, on remarque qu'en ce qui concerne les roches carbonatées proprement dites, le baryum est considéré comme un élément lié à un porteur détritique. En effet, une imprégnation généralisée postmétamorphique n'expliquerait pas l'absence de cet élément dans le gisement de Savennes, géographiquement situé entre Peyralbe et la Sioule,

TABLEAU 142

Composition chimique moyenne  
des calcaires métamorphiques

	: Ecart	: $\sigma_m$	: t	: Ecart	: Moyennes	: Roches	: Vinogradov	:
	: types	:	:	: relatifs	: %	: sédimentaires	: et Ronov*	:
	:	:	:	: en %	:	: (chapitre IX)	:	:
	:	:	:	:	:	: Tableau 87	:	:
SiO <sub>2</sub>	: 13,65	: 2,21	: 23	: 9,48	: 3,50	: 8,20	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 3,17	: 0,51	: 20	: 2,60	: 1,13	: 2,20	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,74	: 0,12	: 14	: 0,84	: 0,69	: 1,00	:	:
FeO	: 0,46	: 0,07	: 23	: 0,31	: 0,09	: 0,68	:	:
CaO	: 11,51	: 1,87	: 4	: 41,98	: 51,29	: 40,50	:	:
MgO	: 7,12	: 1,15	: 20	: 5,69	: 0,54	: 7,70	:	:
Na <sub>2</sub> O	: 0,77	: 0,12	: 31	: 0,39	: 0,07	:	:	:
K <sub>2</sub> O	: 0,73	: 0,12	: 27	: 0,44	: 0,16	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	: 0,19	: 0,03	: 30	: 0,10	: 0,01	:	:	:
MnO	: 0,04	: 0,006	: 20	: 0,03	: 0,01	: 0,07	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,13	: 0,02	: 22	: 0,09	: 0,04	: 0,07	:	:
H <sub>2</sub> O	: 0,26	: 0,04	: 9	: 0,43	: 0,44	:	:	:
CO <sub>2</sub>	: 10,47	: 1,70	: 5	: 35,64	: 39,95	: 35,50	:	:
p.p.m.							Divers	:
B	: 32,37	: 5,25	: 28	: 18,83	: 12,94	: 12 + 8 (G), 18 (O)	:	:
Pb	: 40,34	: 6,54	: 57	: 11,42	: 4,11	: 5-10 (R-S)	:	:
Sn	: 4,44	: 0,72	: 12	: 6,20	: 3,16	: 4 (G)	:	:
Ga	: 3,11	: 0,50	: 11	: 4,71	: 3,80	: 3,7 (Rank)	:	:
V	:	:	:	: 5	: 5	: 10 (Rank), 3 (K)	:	:
Cu	: 14,22	: 2,31	: 19	: 5,98	: 4,04	: 8 (R-S)	:	:
Ni	: 4,22	: 13	: 13	: 5,38	: 5,03	: 6 (K)	:	:
Sr	: 584	: 20	: 20	: 480	: 338	: 475 + 50 (G)	:	:
Ba	:	:	:	: 280 à 340	: 200	: 120 (Rank) 390 (R-S)	:	:



L'intervalle de confiance est à 95 % : t = 1,98.

\* : d'après Wedepohl (1969)

G. : Graf (1960); R-S : Runnels et Schleicher (1956); K : Katchenkov (1967);

O : Ostrom (1957); Rank : K. Rankama, T. G. Sahama (1950).

également baryfères. Quant aux traces autres que B et Ba, le strontium est plus important dans les roches métamorphiques, ce qui entraîne un rapport Sr/1 000 Ca très différent de celui des roches sédimentaires, compte tenu de la diminution

subie par la chaux. La concentration moyenne en Sr (480 p.p.m.) est ici en parfait accord avec les données de Graf (1960), soit  $475 \pm 50$  p.p.m. Le même phénomène affecte le plomb, l'étain et peut-être à un moindre degré le cuivre. Ces variations entraînent quelques modifications dans le sens des paramètres où interviennent les traces.

Ga/Pb, Pb/Sn, Cu/Pb ne changent pas de sens, mais Pb/Sn n'est plus strictement supérieur à 1, il en est de même pour Ni/Cu, compte tenu des effets que pourraient alors avoir sur les deux termes des rapports, les antagonismes des écarts moyens.

Le tableau 143 indique encore une augmentation des rapports  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  lorsque l'on passe des roches sédimentaires aux roches métamorphiques. Tandis qu'inversement  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminue. Les deux derniers paramètres corroborent certaines propriétés de migrations différentielles. Ainsi,  $\text{Na}^+$ , plus mobile que  $\text{K}^+$  semble s'accumuler dans le carbonate, aux dépens de l'encaissant. Inversement, Fe émigre vers l'extérieur, ce que l'on avait déjà entrevu dans différents gisements (Sioule - Savennes - Vosges) et ce qui explique l'accroissement relatif de  $\text{Al}^{3+}$ , moins mobile que  $\text{Fe}^{3+}$ .

TABLEAU 143

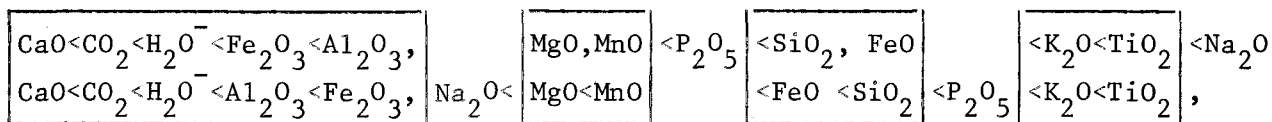
Eléments de comparaisons entre les roches  
carbonatées sédimentaires et métamorphiques

	: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	: $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	: Sr/1000 Ca	: $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$	: $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	:
R. Sédimentaires	: 3,10	: 0,44	: 0,42	: 8	: 0,13	:
R. Métamorphiques	: 3,65	: 0,89	: 0,73	: 4	: 0,37	:
	: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	: Ga/Pb	: Pb/Sn	: Cu/Pb	: Ni/Cu	:
R. Sédimentaires	: 0,61	: <1	: >>1	: <1	: >>1	:
R. Métamorphiques	: 0,32	: <1	: >1	: <1	: <1	:

L'augmentation du fer ferreux par rapport au fer ferrique est due au phénomène de réduction synmétamorphique qui préside à la recristallisation des sulfures. Malgré toutes ces divergences, dont une partie est imputable au phénomène métamorphique ou à la métasomatose, des éléments de stabilité interviennent lorsque l'on passe des sédiments aux cipolins. Ainsi, les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3,10 à 3,65) ou le sens de Ga/Pb et Cu/Pb. De même, les concentrations de certains éléments traces ne varient pas ou pratiquement pas : il en est ainsi du

gallium, du vanadium et du nickel. En outre, si par l'intermédiaire des écarts relatifs sur les valeurs moyennes, on considère l'ordre de dispersion des éléments majeurs, on peut écrire :

pour les roches métamorphiques



pour les roches sédimentaires

Ce sont exactement les mêmes oxydes dans les deux types de roches, qui présentent la plus grande stabilité (de CaO à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dans les roches sédimentaires, la position de  $\text{Na}_2\text{O}$  vient tout de suite après les oxydes précités (chapitre IX). Dans le cas présent, Na peut être considéré comme l'élément ayant la distribution la plus anarchique. C'est une excellente preuve complémentaire de son comportement spécial qui peut être attribué à sa mobilité dans les roches métamorphiques.

A l'exception de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , on retrouve tous les autres oxydes approximativement à leur place, compte tenu du décalage imposé par  $\text{Na}_2\text{O}$ .

En ce qui concerne les traces, on écrira :

Roches métamorphiques :

Ga Sn Ni Sr B Cu Pb

Roches sédimentaires :

Ga Sn Cu Ni Sr B Pb

Cette simple confrontation met parfaitement en évidence la variation de comportement du cuivre au cours du métamorphisme. Peu dispersée dans les sédiments, sa répartition devient tout à fait quelconque après métamorphisme, il y a donc eu changement synmétamorphique du comportement de Cu, puisque sa distribution a été modifiée. On peut en déduire que parmi les traces, cet élément a certainement été mis en mouvement et qu'il a subi une migration centrifuge ou centripète, ce que l'on a d'ailleurs pu vérifier dans certains gisements de la Sioule.

Remarque : Hormis Cu, tous les autres éléments conservent le même ordre de dispersion lorsque l'on passe du sédiment à la roche cristallophyllienne. Ceci ne veut pas dire que seul Cu est instable au cours du métamorphisme, on a vu en effet que du bore avait pu s'éliminer et de l'étain s'accumuler.

Ainsi, grâce au type d'investigation précédent, on peut énoncer :

Si un élément d'une roche sédimentaire carbonatée a subi une variation importante dans la dispersion de sa concentration moyenne, lors des phénomènes métamorphiques, il a été soumis à des migrations centrifuges ou centripètes.

Il s'agit là d'un énoncé direct, dont la réciproque n'est pas forcément vraie.

## II. LES CORRELATIONS DANS LES CALCAIRES METAMORPHIQUES

### 1) Corrélations totales

Fort nombreuses en apparence, elles présentent de multiples coefficients de corrélations très faibles en valeur absolue et, malgré une significativité parfois suffisante, les valeurs inférieures à  $|0,20|$  n'ont pas été retenues.

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs" (tableau 144)

55 % des relations sont améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs, donc un peu plus que ce que l'on observait dans les roches sédimentaires (45 %). Cette augmentation est surtout due au fait que la magnésie et peut-être la chaux semblent avoir une répartition lognormale.

Un groupement fortement covariant et individualiste apparaît avec l'ensemble  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ . En effet, les relations entre ces oxydes, pris systématiquement deux à deux, sont non seulement les plus intenses, mais encore ne s'améliorent jamais par l'utilisation des logarithmes de leurs concentrations. La relation la plus intense à l'intérieur de ce groupement est due à la cohésion ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ), soit 0,92. Dans l'habituel antagonisme des phases silicatée et carbonatée, la relation ( $\text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ ) est nettement plus intense (-0,98) que la relation ( $\text{SiO}_2 - \text{lnCaO}$ ), soit - 0,72. Alors que dans l'ensemble sédimentaire leurs cohésions étaient du même ordre (respectivement 0,91 et - 0,96), on voit là transparaître l'effet principal des réactions de métamorphisme dans les carbonates siliceux, à savoir le remplacement systématique du  $\text{CO}_2$  par  $\text{SiO}_2$ , lorsque la chaux se silicate. C'est ce phénomène qui est à la base de l'antagonisme rigoureusement linéaire ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ) relevé par exemple dans le cipolin de Ban-de-Laveline (Vosges) ou la cornéenne calcaïque du Dauphant (Bourbonnais). Il est évident que si la totalité du  $\text{CO}_2$  est toujours opposée à la silice, la chaux silicatée va s'opposer à celle qui reste combinée sous forme de calcite ou de dolomite et diminuer d'autant l'antagonisme ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ).

Remarque : On peut souligner la corrélation faible mais positive, qui unit  $\text{CO}_2$  et  $\text{MgO}$  par suite de nombreuses dolomitisations observées. Ce fait ne pouvait avoir lieu dans les faciès sédimentaires étudiés.

#### b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 145)

Etant donné le nombre suffisant d'échantillons qui en contiennent, le baryum a été utilisé dans ces corrélations. 72 % des liaisons sont améliorées par

Tableau 144

Corrélations totales "majeurs-mineurs"  
dans les calcaires métamorphiques

	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: TiO <sub>2</sub>	: MnO	: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	: 0,89	: 0,65	: 0,55	: -0,72a	: 0,35*	: 0,74a	: 0,85	: 0,72	: 0,29*	: 0,43°	: 0,32°	: -0,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		: 0,58	: 0,58	: -0,68a		: 0,82a	: 0,92	: 0,81	: 0,20a	: 0,50	: 0,28*	: -0,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			: 0,26a	: -0,47a	: 0,20*	: 0,63	: 0,59	: 0,51	: 0,39*	: 0,22	: -0,18	: -0,64a
FeO				: -0,55a	: 0,71*	: 0,43a	: 0,52	: 0,54	: 0,67*	: 0,42	: 0,22°	: -0,50
CaO					: -0,64	: -0,56*	: -0,66°	: -0,55°	: -0,54	: -0,34	: -0,28	: 0,62*
MgO						: 0,23*	: 0,29*	: 0,29*	: 0,54*	: 0,28*	: 0,23a	: 0,20
Na <sub>2</sub> O							: 0,78°	: 0,76		: 0,46°		: -0,73°
K <sub>2</sub> O								: 0,84	: 0,20a	: 0,44		: -0,84
TiO <sub>2</sub>									: 0,26*	: 0,73*		: -0,71
MnO										: 0,45*	: 0,21°	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											: 0,21°	: -0,35
H <sub>2</sub> O												: -0,21

\* : liaisons "Log-Log"

Liaisons "Semi-Log", a : affecter du logarithme les oxydes de la ligne supérieure,  
° : affecter du logarithme les oxydes de la colonne de gauche.

l'utilisation des logarithmes des teneurs, exactement comme dans l'ensemble des roches carbonatées sédimentaires. Les éléments traces se scindent en deux groupes, l'un entrant intensément dans la covariance générale se compose de B, Sn, Ga, V Sr et Ba. L'autre est constitué d'éléments apparemment indépendants des majeurs (Pb), ou faiblement covariant (Cu, Ni).

Cette division peut également s'effectuer sur les rattachements aux phases principales. Ainsi, Cu et Ni suivent en définitive les variations de la chaux et cette commune propriété est confirmée par une dépendance positive qui les unit, comme pour les roches carbonatées sédimentaires. Cette cohésion n'est quand même pas très intense  $R(\text{Cu} - \text{Ni}) = 0,42$ . On se rappellera les migrations possibles de Cu, qui dans bien des gisements, quitte Ni pour suivre la migration de la phase sulfurée. A ce propos, on signalera que par leur commune chalcophilie, Cu et Pb sont arithmétiquement liés par le coefficient le plus élevé (0,87) concernant les liaisons où interviennent les traces. Ceci confirme bien leur accumulation préférentielle, découverte dans certains gisements présentant une phase sulfurée importante (La Sioule).

Inversement, B, Ga, V et Ba dépendent positivement de la phase silicatée, tandis que Sr et Pb restent ambigus à ce propos.

Les distributions de Ga et Ba sont à tendance normale, celles de B, Pb, Sn, Cu, Ni et Sr à tendance lognormale. Quant au vanadium, il y a ambiguïté. Si l'on compare ces résultats avec ceux que l'on peut obtenir dans les roches sédimentaires, on constate deux changements importants :

- la distribution du bore, de normale est devenue lognormale ;
- la répartition du vanadium contrôlée par la chaux devient dépendante de la phase silicatée ; par suite, sa distribution, lognormale dans les roches sédimentaires, présente un caractère ambigu dans les roches métamorphiques.

Ceci corrobore la variation de comportement du bore. Au cours du métamorphisme, les réseaux silicatés (minéraux argileux) abritant B sont détruits. Une partie du bore se trouve alors piégée dans les nouveaux édifices silicatés, mais une autre passe dans l'interphase et émigre (P. Lapadu-Hargues, 1968). C'est ainsi que les liaisons avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  existent encore, mais sont deux fois moins intenses que dans les roches sédimentaires. Quant au vanadium, au moment de la recristallisation, la majeure partie de cet élément quitte l'interphase (sédimentaire) pour être incorporée préférentiellement sous forme de  $\text{V}^{3+}$ , en position octaédrale dans les pyroxènes, amphiboles et phlogopites, avec la compensation possible  $\text{Na}^+ + \text{V}^{3+} = 2 \text{Mg}^{2+}$  (F. Gordon Smith, 1963). D'où son affinité nouvelle pour la phase silicatée.

Tableau 145

Corrélations totales "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires métamorphiques

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr	Ba
SiO <sub>2</sub>	: 0,57 <sup>*</sup> :		:-0,33a:	0,65	: 0,31	:	:		: 0,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,46a:		:-0,27a:	0,76	: 0,42	:	:	: 0,24a:	0,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,25a:		:-0,34a:	0,49	: 0,23a:	:	:	: 0,26a:	0,61
FeO	: 0,37a:	0,25 <sup>*</sup> :		0,50	: 0,46	:	:		: 0,40
CaO	: 0,32 <sup>*</sup> :			:-0,38	:-0,23 <sup>°</sup> :	0,27 <sup>*</sup> :	0,37a:	0,27 <sup>*</sup> :	-0,58 <sup>°</sup>
MgO		: 0,22 <sup>*</sup> :	0,25	:-0,35a:	-0,42a:	-0,43a:	-0,43a:	-0,56a:	0,22 <sup>*</sup>
Na <sub>2</sub> O	: 0,39 <sup>*</sup> :		:-0,31a:	-0,65 <sup>°</sup> :	0,32 <sup>°</sup> :	0,21 <sup>*</sup> :		: 0,34 <sup>*</sup> :	0,77
K <sub>2</sub> O	: 0,43a:		:-0,25a:	0,71	: 0,46	:	:	: 0,26 <sup>*</sup> :	0,82
TiO <sub>2</sub>	: 0,39a:		:-0,22a:	0,64	: 0,40	:	:	: 0,25a:	0,78
MnO		: 0,26 <sup>*</sup> :					:-0,24a:	-0,28a:	0,25 <sup>*</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,39a:		: 0,41 <sup>*</sup> :	0,52	: 0,39a:	0,29a:		: 0,24a:	0,55a
H <sub>2</sub> O	: 0,24a:				:-0,31 <sup>*</sup> :		:-0,33 <sup>*</sup> :	-0,37 <sup>°</sup> :	
CO <sub>2</sub>	:-0,51a:		: 0,33a:	-0,66	:-0,29	:		:-0,21a:	-0,71
=====									
B	:	:	:	: 0,42 <sup>°</sup> :	0,26 <sup>°</sup> :	:	:	: 0,25 <sup>*</sup> :	0,44 <sup>*</sup>
Pb	:	:	:	:	:	: 0,87	:	:	:
Sn	:	:	:	:	:	:	:	:-0,30a:	:
Ga	:	:	:	:	: 0,57	: 0,31 <sup>*</sup> :	0,21 <sup>*</sup> :	0,43 <sup>*</sup> :	0,74
V	:	:	:	:	:	: 0,48 <sup>*</sup> :	0,52 <sup>*</sup> :	0,46 <sup>*</sup> :	0,55
Cu	:	:	:	:	:	: 0,47 <sup>°</sup> :	0,42 <sup>*</sup> :	0,42 <sup>*</sup> :	0,27 <sup>*</sup>
Ni	:	:	:	:	:	:	:	: 0,33 <sup>*</sup> :	0,23a
Sr	:	:	:	:	:	:	:	:	: 0,36 <sup>*</sup>
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

<sup>\*</sup>, a et <sup>°</sup> : conventions habituelles (cf. tableau 144).

## 2) Les corrélations partielles à trois variables

Ainsi que dans les roches sédimentaires, la plupart des corrélations significatives sont négatives pour SiO<sub>2</sub> et MgO, à l'exception de la liaison (SiO<sub>2</sub> - MnO) faible, mais positive (0,30) et surtout de la relation (MgO - MnO), également seule dépendance positive du magnésium confirmée dans la compilation des résultats portant sur les roches sédimentaires.

Si l'on considère la fréquence d'activité des oxydes entrant dans des corrélations confirmées, on peut écrire :



$MnO > CaO, K_2O > Na_2O > Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, P_2O_5, CO_2 > FeO > SiO_2, H_2O^- > MgO$

Si l'on compare cet ordre avec celui des roches sédimentaires (\*), on constate que l'on retrouve parmi les oxydes les plus actifs,  $MnO, K_2O$  et  $Al_2O_3$  et à l'autre extrémité  $SiO_2$  et surtout  $MgO$  (dans les deux cas au dernier rang). De même  $CaO$  et  $CO_2$  ne présentent pas une activité identique, mais cette fois la chaux a un rôle plus grand. Un important changement réside dans la position de  $Na_2O$ . En effet, la plupart du sodium des roches sédimentaires, piégé dans les eaux connées, n'avait qu'un rôle médiocre dans la covariance générale, puisque faisant partie de l'interphase. Cependant, au cours du métamorphisme si une certaine quantité de cet élément émigre, il y en a une partie qui intègre le réseau des silicates et se trouve entraînée dans la covariance des oxydes liés à la phase correspondante.

### 3) Corrélations partielles proprement dites

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs"

La plupart des relations décelées sont de signe négatif (tableau 146) à l'exception des couples ( $TiO_2 - FeO$ ), ( $TiO_2 - K_2O$ ) et ( $TiO_2 - P_2O_5$ ) ce sont principalement des antagonismes avec  $CaO$  ou  $CO_2$  qui se trouvent confirmés.

A ce propos, on remarquera que dans ces relations celles qui intéressent  $SiO_2, Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  sont communes aux roches sédimentaires et métamorphiques de même ( $CaO - MgO$ ), ( $CaO - K_2O$ ) et la dépendance positive ( $FeO - TiO_2$ ). En fait, toutes les corrélations que les deux types de roches présentent en commun sont de même signe.

Il existe en outre un certain nombre de relations qui n'ont pas été confirmées dans les roches sédimentaires, il s'agit essentiellement de ( $FeO - CaO$ ), ( $CaO - Na_2O$ ), ( $Na_2O - CO_2$ ), ( $K_2O - TiO_2$ ), ( $K_2O - CO_2$ ), ( $TiO_2 - P_2O_5$ ) et ( $TiO_2 - CO_2$ ). Cependant, elles existaient avec le même signe en corrélation totale. Tandis que si l'on considère la relation ( $CaO - CO_2$ ) confirmée dans les roches sédimentaires, elle est au contraire assez fortement infirmée par les corrélations partielles (-0,62) dans les roches carbonatées métamorphiques, par suite de la migration du  $CO_2$  au cours des réactions métamorphiques. Par ailleurs, la séparation du fer ferrique et du fer ferreux qui n'était pas mise en évidence dans les roches sédimentaires (liaison  $FeO - Fe_2O_3$  alors positive) est confirmée présentement et corrobore les observations effectuées dans certains gisements (La Sioule en particulier) : par suite de son potentiel ionique, moins élevé,

---

(\*)  $K_2O, CO_2 > Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO > CaO, P_2O_5 > FeO, H_2O^- > Na_2O > SiO_2 > MgO$

Tableau 146

Corrélations partielles "majeurs-mineurs"  
dans les calcaires métamorphiques

	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$	$P_2O_5$	$H_2O^-$	$CO_2$
$SiO_2$	-0,43	-0,32	-0,31	-0,81*	-0,74	-0,26	-0,23				-0,93*
$Al_2O_3$		-0,35		-0,66*	-0,67°	-0,25					-0,37*
$Fe_2O_3$			-0,23	-0,39*	-0,36						-0,35*
FeO				-0,46*	-0,43		-0,25	0,31*		-0,23	
CaO					-0,98*	-0,38*	-0,30*				-0,62
MgO						-0,38	-0,28				-0,54
$Na_2O$										-0,27	-0,25*
$K_2O$								0,42*			-0,25*
$TiO_2$									0,23*		-0,25*

\* : coefficients confirmant une relation déterminée en corrélations totales.

° : relations non décelées en corrélations totales.

$\text{Fe}^{2+}$  présente une capacité de migration plus importante que  $\text{Fe}^{3+}$ .

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 147)

Les principaux majeurs,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  n'ont aucune de leurs corrélations totales avec les traces, confirmée par les corrélations partielles. Ainsi, les éléments dont la répartition est liée à la phase silicatée (corrélations totales), ne dépendent pas uniquement de la silice, mais de l'ensemble des corps constituant cette phase.

A l'exception du couple (Cu - Pb) : 0,92, toutes les relations ont un coefficient au plus égal à 0,50 et par conséquent se révèlent d'une intensité peu élevée, ce qui est probablement dû à la diversité des origines des échantillons présentement utilisés ; le même phénomène était apparu dans la compilation sédimentaire. Cependant, 63 % d'entre elles viennent confirmer des liaisons déjà décelées en corrélations totales, parmi lesquelles on relèvera surtout ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Ga), (Pb - Cu) et les liaisons du baryum. La première de ces relations, non significatives dans les roches carbonatées sédimentaires, suggère que le gallium, lors des cristallisations symmétamorphiques, suit l'aluminium dont il est généralement le compagnon fidèle (K. Rankama, T. G. Sahama, 1950).

La seconde relation, très intense et qui peut être considérée comme une des caractéristiques géochimiques des calcaires métamorphiques réunit le plomb et le cuivre de par leur chalcophilie. Ce qui impose au plomb une certaine capacité de migration malgré la taille de l'ion correspondant et les possibilités de remplacement diadochique de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Pb}^{2+}$ . Quant au baryum, il se lie essentiellement avec l'alumine et le sodium. La première de ses relations indique sa position essentiellement feldspathique, puisque ( $\text{Ba} - \text{SiO}_2$ ) n'est pas confirmée. La seconde paraît caractéristique des calcaires métamorphiques du Massif Central français où elle a été reconnue (chapitre X).

Si l'on fait une comparaison avec les roches carbonatées sédimentaires, on remarque qu'il n'existe entre les deux types de roches que deux relations communes confirmées, soit (Ga - V) et (V - Cu). Cependant, on ne peut pas conclure que ce manque de cohérence, lorsque l'on passe du milieu sédimentaire au milieu métamorphique, soit dû à une nouvelle répartition des traces, groupées différemment dans des cristallisations nouvelles. En effet, la cause présente du phénomène n'est pas imputable aux divergences entre les associations, mais au manque de relations confirmées dans la compilation des roches sédimentaires. On se souviendra de la faiblesse des relations "majeurs-mineurs-traces" par suite de l'association de roches carbonatées de faciès très différents, ce qui rendait d'ailleurs d'autant plus intéressantes les associations dégagées dans chaque faciès particulier.

Tableau 147

Corrélations partielles "majeurs-mineurs-traces"  
dans les calcaires métamorphiques

	B	Pb	Sn	Ga	V	Cu	Ni	Sr	Ba
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:	0,32*	-0,23	:	-0,20°	:	0,27*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:	:	:	0,22°	:	0,25*	0,24*
FeO	:	:	:	:	0,29*	:	:	:	-0,38
Na <sub>2</sub> O	-0,23	-0,28°	:	0,20*	-0,38	0,28*	:	:	0,30*
K <sub>2</sub> O	:	0,42°	:	:	0,35*	-0,38°	:	:	:
TiO <sub>2</sub>	:	:	:	:	:	:	:	:	0,28*
MnO	:	0,20*	:	:	:	:	:	:	:
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	:	0,20*	0,24*	:	:	:	:	:
H <sub>2</sub> O	:	:	:	:	-0,22*	:	-0,23*	:	0,28°
CO <sub>2</sub>	-0,23*	:	:	:	:	:	:	:	:
Pb	:	:	:	:	-0,38	0,92*	:	:	:
Sn	:	:	:	:	:	:	0,23°	:	:
Ga	:	:	:	:	0,31*	:	:	:	:
V	:	:	:	:	:	0,37*	:	:	0,50*
	:	:	:	:	:	:	:	:	:

\* : corrélations confirmant une relation déjà décelée en corrélations totales.

° : relations non décelées en corrélations totales.

En fait, dans la compilation métamorphique, le nombre des relations confirmées auxquelles participent les traces, est plus important que dans la compilation sédimentaire, même en faisant abstraction des liaisons (5) auxquelles participe le baryum, et ce, malgré la grande différence de provenance des échantillons.

#### D. CONCLUSION

=====

Au cours de ce chapitre, les comparaisons effectuées progressivement avec la compilation sédimentaire (chapitre IX) ont permis de préciser dans l'environnement géochimique des roches carbonatées, le caractère constant ou au contraire variable d'un certain nombre de propriétés, lorsque l'on passe du sédiment à la roche métamorphique. On résumera ci-dessous ces différents phénomènes.

I. PROPRIETES CONSTANTES

Compte tenu de l'influence détritique certaine et de la métasomatose magnésienne ayant affecté la plupart des calcaires métamorphiques, peu d'éléments conservent des teneurs directement comparables après métamorphisme, surtout en ce qui concerne les principaux majeurs. Néanmoins, les concentrations moyennes en Ga, V et Ni restent du même ordre et même si certains d'entre ces éléments ont un comportement géochimique différent, ils ne paraissent pas soumis à des phénomènes de migration centripète ou centrifuge. De plus, les paramètres Ga/Pb et Cu/Pb sont conservés en sens. Quant aux majeurs de la phase silicatée, tels  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , en général, ils ne semblent pas devoir être séparés par des migrations différentielles, car les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  sont du même ordre dans les roches sédimentaires et métamorphiques.

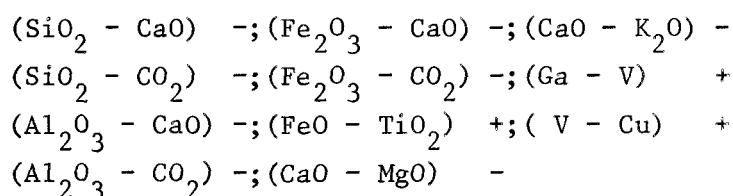
Par conséquent, il semble bien que les variations du paramètre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  observées dans les calcaires métamorphiques des Vosges correspondent à un particularisme de ces gisements ayant été soumis à des phénomènes d'imprégnation secondaire importants.

L'ordre de dispersion des concentrations moyennes, de la plupart des majeurs et des traces étudiés, ne varie pas.

Dans les cipolins, ce sont encore  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui présentent la répartition la plus homogène et  $\text{TiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  la plus hétérogène parmi les majeurs, tandis que pour les traces, Ga et Sn offrent les concentrations les plus uniformes face à B et Pb très hétérogènes, ceci à l'instar des roches sédimentaires. Le métamorphisme n'entraîne donc pas pour la plupart des éléments, soit une homogénéisation par diffusion au cours des recristallisations, soit une hétérogénéisation par des phénomènes de concentration préférentielle. De ce fait, si certains éléments sont affectés de migrations, il s'avère que celles-ci sont générales et ne concernent pas un point ou un gisement particulier.

Ceci se traduit dans les corrélations totales et partielles par une certaine stabilité dans l'ordre de fréquence d'intervention des éléments dans la covariance générale et l'on retrouve  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les oxydes les plus actifs, la dissociation du couple  $(\text{CaO} - \text{CO}_2)$ , ainsi que  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  parmi les oxydes les moins covariants.

Par ailleurs, toutes les corrélations totales confirmées par les corrélations partielles communes aux deux types de roches (sédimentaires et métamorphiques) sont de même signe. Il s'agit des liaisons :



## II. ELEMENTS DE VARIATION

Ils sont surtout induits, soit par le développement des migrations préférentielles, soit par le passage d'un élément d'une phase dans l'autre. La migration du  $\text{CO}_2$  est mise en évidence, non seulement par l'impossibilité de saturer toute la chaux et la magnésie présentes sous forme de carbonate, mais surtout par l'antagonisme intense avec  $\text{SiO}_2$  et l'antagonisme partiel ( $\text{CaO} - \text{CO}_2$ ), induit par l'entrée d'une partie de la chaux dans les silicates. C'est également pour cette raison que l'opposition ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) est beaucoup moins nette que dans les roches sédimentaires.

L'augmentation des concentrations moyennes en Na, Sn et Pb est vraisemblablement imputable à une imprégnation centripète, d'autant que  $\text{Pb}^{2+}$  a la possibilité de se substituer à  $\text{Ca}^{2+}$  dans des remplacements diadochiques, ce qui a pu se produire facilement au cours de la recristallisation.

De plus, le plomb est fortement lié au cuivre par des corrélations totales et partielles à coefficients positifs très élevés. La majeure partie de Pb et Cu dans plusieurs gisements est concentrée dans les niveaux à sulfures, ce qui implique une certaine capacité de migration pour  $\text{Pb}^{2+}$  malgré sa taille, et confirme la possibilité de son déplacement vers les carbonates.

Les migrations du cuivre et du sodium apparaissent essentiellement par l'intermédiaire de l'étude des dispersions de leurs compositions chimiques moyennes. Alors que ces deux éléments présentaient des répartitions relativement uniformes dans les roches sédimentaires, dans les roches métamorphiques elles deviennent quelconques. Il y a donc hétérogénéisation de la concentration. Le cuivre s'accumule vers les zones les plus sulfurées, qu'elles soient carbonatées ou silicatées et une partie du sodium située dans l'interphase des roches sédimentaires se silicate. La réalité de ce processus est fortement corroborée par son intervention active dans la covariance générale alors que dans les roches sédimentaires elle était inexistante. On pourrait imputer au partage du sodium entre la phase cristalline et l'interphase l'importante dispersion constatée sur sa teneur moyenne.

La migration centrifuge du bore est corroborée par un rapport  $10^3 \text{ B/K}_2\text{O}$  deux fois plus faible que dans les sédiments. Cet élément ne semble pas d'ailleurs avoir augmenté dans les proportions de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La liaison de B avec la phase silicatée est bien plus faible dans les roches métamorphiques, tandis que sa répartition prend une tendance nettement lognormale, confirmant son changement de comportement et probablement le passage d'une partie des atomes correspondants dans l'interphase.

Il paraît y avoir une réduction du fer ferrique en fer ferreux lors du métamorphisme. D'autre part  $\text{Fe}^{2+}$  se sépare de  $\text{Fe}^{3+}$ , sa capacité de migration étant élevée, ainsi la liaison ( $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ) est-elle infirmée (pour l'une ou l'autre cause) par les corrélations partielles.

La liaison (Al - Ga) purement géochimique (G. Ataman, 1967) est confirmée par les corrélations partielles, ce qui n'avait pas encore été relevé dans les sédiments carbonatés. Ceci suggère que la quantité de  $\text{Ga}^{3+}$  qui à l'origine ne se trouvait pas liée aux minéraux argileux a quitté l'interphase pour intégrer le réseau des aluminosilicates (F. Gordon Smith, 1963). Enfin, on soulignera que le vanadium, dont la distribution paraissait contrôlée par la phase carbonatée, où il avait une distribution lognormale, quitte en partie l'interphase et intègre également les réseaux silicatés dont il devient dépendant. Dès lors la forme de sa distribution ne peut plus être précisée avec certitude.

Compte tenu des précédentes observations, on peut finalement constater que :

Si la distribution d'un élément d'une roche sédimentaire carbonatée change de forme ou si sa fréquence d'intervention dans les corrélations totales confirmées par les corrélations partielles varie dans des proportions importantes lors des phénomènes métamorphiques, cet élément a partiellement ou totalement changé de phase.

---

C H A P I T R E X V

=====

ESSAI D'EXTENSION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION GEOCHIMIQUE :  
LES DOLOMIES GEORGIENNES DE LA MONTAGNE NOIRE



C H A P I T R E  XV  
=====

ESSAI D'EXTENSION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION GEOCHIMIQUE :  
LES DOLOMIES GEORGIENNES DE LA MONTAGNE NOIRE

	pages
A. GENERALITES	473
B. ECHANTILLONS DE LA REGION DE MARCOU	474
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	475
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	477
2) Corrélations partielles à trois variables	"
C. ECHANTILLONS DE LA REGION DE ST-ETIENNE-ESTRECHOUX	478
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	480
1) Corrélations totales	"
2) Corrélations partielles à trois variables	"
D. ECHANTILLONS DE LA REGION DE TAUSSAC	482
I. COMPOSITION CHIMIQUE	"
II. CORRELATIONS	483
1) Corrélations totales	"
a) Corrélations "majeurs-mineurs"	"
b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces"	484
2) Corrélations partielles à trois variables	485
E. CONCLUSIONS	"
I. CORRELATIONS	"
II. COMPOSITIONS CHIMIQUES	486

LES DOLOMIES GEORGIENNES DE LA MONTAGNE NOIRE.

A. GENERALITES

L'étude des dolomies et calcaires dolomitiques du Géorgien supérieur de la région de Bédarieux (Hérault) peut paraître un peu en dehors des préoccupations afférentes au présent travail, consacré essentiellement aux calcaires proprement dits. Cependant, comme on a pu le remarquer, il n'a pas toujours été possible d'éviter l'intervention massive de la magnésie dans certains gisements métamorphiques affectés de phénomènes métasomatiques parfois intenses. Et même dans ce cas, des renseignements géochimiques se sont révélés d'une utilité notable.

En fait, il faut considérer l'étude ci-après, comme une expérience de corrélations stratigraphiques portant sur des carbonates largement représentés dans la Montagne Noire. Les gisements échantillonnés sont séparés, soit par un accident important (entre la région de St Etienne - Estrechoux et Taussac) soit par une série métamorphique plissée de l'Algonkien ou du Cambrien inférieur (entre la région de Marcou et de St Etienne - Estréchoux).

30 échantillons ont ainsi été prélevés dans trois régions différentes (fig. 39). Le détail de cette collecte est résumé dans le tableau 148.

TABLEAU 148

	: Nombre d'échantillons	: Localisation approchée
0199 à 1099	: 10	: Région de Marcou, E. du Col de Layrac
1199	:	: St Etienne - Estrechoux (17 à 2399)
	:	: Région de St Etienne-Estrechoux et de
à	: 13	: St Marsan
	:	: (12 à 1699)
	:	: Lieu-dit le Fraysse
2399	:	: (1199)
2499 à 3099	: 7	: Région de Taussac W de la Blaquièrre

Avant toute étude, on groupera les échantillons selon les trois régions principalement distinguées (tableau 148) et l'on détaillera les propriétés des

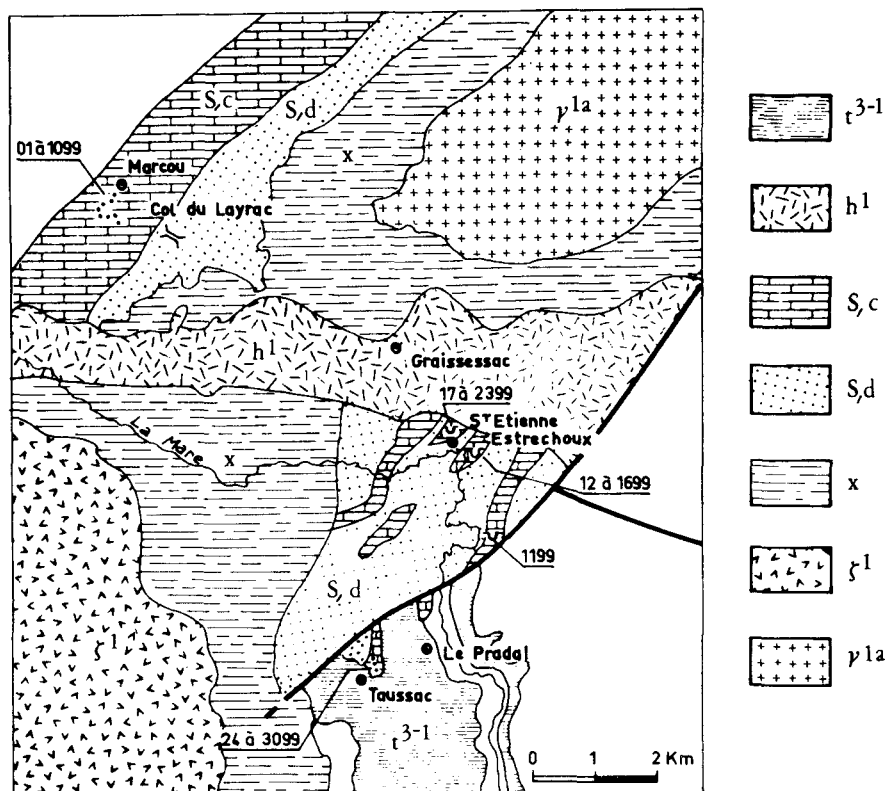


Fig. 40. Echantillonnage des dolomies géorgiennes de la Montagne Noire.

roches carbonatées représentatives de chacune d'entre-elles, de façon à pouvoir effectuer ensuite les comparaisons qui seront utiles.

## B. ECHANTILLONS DE LA REGION DE MARCOU.

### I. COMPOSITION CHIMIQUE

On peut caractériser cet échantillonnage par une assez grande dispersion en ce qui concerne la magnésie, pouvant titrer de 0,20 % à plus de 21 %. Ainsi, avec moins de 1 % de dolomite, 0199 est un calcaire cristallin, alors que 0899 se présente comme un calcaire dolomitique (43 % de dolomite) et 0299, comme une dolomie presque pure. Tous les autres échantillons contiennent plus de 93 % de dolomite. Il est d'ailleurs vraisemblable qu'à côté de ce minéral coexiste un peu de giobertite dans quelques échantillons. En effet, on constate (tableau 158) que dans certains d'entre eux (02 - 06), le rapport  $MgO/CaO$  est supérieur à 0,718, paramètre caractéristique de la dolomite.

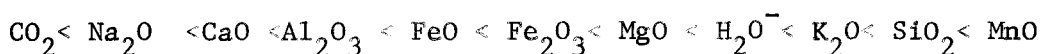
La silice est également très dispersée (de 0,17 à 2,53 % de  $SiO_2$ ), tandis que l'alumine, plus stable, généralement supérieure à  $SiO_2$ , engendre un rapport

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  moyen de l'ordre de 0,60, inférieur au paramètre  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (0,83). On remarque que les concentrations en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , du même ordre, sont très faibles, celles de  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , égales (0,26 % tableau 149).

Il n'est pas possible de mesurer le titre en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ne s'observe que dans un seul échantillon (06), tandis que  $\text{MnO}$  absent de 06 et 1099 atteint 0,11 % en 0899.

L'association des paramètres  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec l'absence de titane permet de penser que l'origine sédimentaire de la roche, indépendamment de la dolomitisation, est essentiellement chimique ou biochimique.

En résumé, les éléments majeurs offrent une dispersion générale des teneurs qui se traduit par d'importants écarts sur les concentrations moyennes (tableau 149) et l'on peut écrire dans l'ordre de dispersion croissant :



En faisant abstraction de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  non représentés, on voit que  $\text{CO}_2$  se sépare de la chaux, puisqu'il intéresse  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ , et que  $\text{MgO}$  présente une très importante dispersion, ce qui est caractéristique des dolomitisations secondaires.

Du point de vue des traces, leurs concentrations sont localement très faibles et relativement dispersées, seules  $\text{Ga}$  et  $\text{Pb}$  ont des écarts relatifs sur leurs valeurs moyennes  $< 20\%$  et l'on peut écrire par ordre de dispersion croissant que :



les éléments les plus dispersés étant le cuivre et l'étain.

Les teneurs en strontium, très basses car de 50 à 100 p.p.m., entraînent un rapport moyen  $\text{Sr}/1000 \text{Ca}$  extrêmement faible (0,13). Il est important de noter que dans les calcaires cristallins proprement dits, les quantités de strontium ne sont pas plus élevées que dans les dolomies proprement dites (soit 80 et 90 p.p.m.). S'il y a élimination de strontium originel, ce n'est pas entièrement au phénomène de dolomitisation qu'il faut l'imputer, mais à la recristallisation générale.

On signalera que le bore varie de 2 à 6 p.p.m. et que le baryum n'atteint pas 100 p.p.m.

## II. CORRELATIONS.

### 1) Corrélations totales

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs"

Comme pour tous les milieux carbonatés fortement hétérogénéisés par des phénomènes métasomatiques postdiagénétiques, les corrélations sont pour l'ensemble des "majeurs-mineurs", fort peu développées : on les résumera ci-dessous :

$$\begin{aligned} \ln \text{SiO}_2 - \ln \text{CO}_2 &= -0,73 & ; & \text{FeO} - \text{MnO} = 0,81 & ; & \ln \text{CaO} - \ln \text{H}_2\text{O}^- : -0,65 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} &= 0,86 & ; & \text{CaO} - \text{MgO} = 1,00 & ; & \text{MgO} - \text{CO}_2 = 0,94 \\ \ln \text{FeO} - \ln \text{MgO} &= 0,73 & ; & \text{CaO} - \text{CO}_2 = 0,91 & ; & \ln \text{MnO} - \ln \text{P}_2\text{O}_5 = 0,66 \end{aligned}$$

TABLEAU 149

Composition chimique moyenne des dolomies et calcaires dolomitiques de la région de Marcou

%	Moyenne : sur 10 éch :	Variances	Écart-types : σ :	σ <sub>m</sub> t	Écart relatifs : en %
SiO <sub>2</sub>	: 0,79	: 0,772	: 0,88	: 0,79	: 100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,28	: 0,194	: 0,44	: 0,39	: 30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,26	: 0,019	: 0,14	: 0,12	: 46
FeO	: 0,26	: 0,011	: 0,11	: 0,10	: 38
CaO	: 35,27	: 94,762	: 9,73	: 8,68	: 75
MgO	: 15,71	: 71,656	: 8,47	: 7,56	: 48
Na <sub>2</sub> O	: 0,04	: 0,000	: 0,07	: 0,009	: 23
K <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,001	: 0,04	: 0,04	: 80
TiO <sub>2</sub>	: 0,00	: 0,000	: 0,00	: 0,00	:
MnO	: 0,02	: 0,001	: 0,03	: 0,03	: 150
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,05	: 0,019	: 0,14	: 0,12	: 240
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,33	: 0,042	: 0,20	: 0,18	: 55
CO <sub>2</sub>	: 44,94	: 3,348	: 1,83	: 1,63	: 4
p.p.m.	:	:	:	:	:
B	: 3,80	: 1,56	: 1,25	: 1,12	: 29
Pb	: 5	: 1,20	: 1,10	: 0,98	: 20
Sn	: 2,4	: 1,04	: 1,02	: 0,91	: 38
Ga	: 3,9	: 0,49	: 0,70	: 0,62	: 16
Cu	: 3,3	: 2,01	: 1,42	: 1,27	: 38
Ni	: 4,3	: 3,01	: 1,74	: 1,55	: 36
Sr	: 69	: 389	: 19,72	: 17,59	: 26
Ba	: <100	:	:	:	:

Limite de confiance à 95 %, t = 2,262.

Le phénomène principal que traduisent ces liaisons réside dans l'antagonisme de la chaux et de la magnésie, la silice n'ayant qu'un rôle secondaire (concentrations mineures). L'intensité de l'opposition est surtout assurée par les échantillons les moins riches en MgO : 01, 08 et 1099. De plus, comme 1,0915 molécule de CO<sub>2</sub> est nécessaire pour saturer 1 molécule de MgO, alors que seulement 0,7847 molécule de CO<sub>2</sub> sature 1 molécule de CaO, près de 60 % du CO<sub>2</sub> sont liés à

la magnésie et la relation ( $MgO - CO_2$ ) est une dépendance positive intense. Par suite, les éléments du couple ( $CaO - CO_2$ ) deviennent apparemment antagonistes par interdépendance avec la relation ( $CaO - MgO$ ) négative. Le phénomène est sensible à cause de la coexistence de calcaire et de dolomie accentuant le rôle de la magnésie par rapport à la chaux.

On relève encore la liaison géochimique ( $FeO - MnO$ ) et, par suite des remplacements diadochiques  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , la dépendance ( $FeO - MgO$ ). Enfin, le potassium se trouve intensément lié au fer ferrique, sans qu'il soit véritablement possible d'en expliquer la raison (P. Lapadu-Hargues, 1968).

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces".

TABLEAU 150

	:SiO <sub>2</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	:H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>	: Ga	: V	: Cu	:
Ga	:	:-0,79 <sup>a</sup>	:0,80	:-0,80	:	:	:-0,73	:	:	:	:
V	:	:	:	:	:-0,78 <sup>a</sup>	:	:-0,72	:	:	:	:
Cu	:0,65 <sup>*</sup>	:	:0,93 <sup>a</sup>	:-0,93	:	:-0,69 <sup>*</sup>	:-0,91	:0,63	:0,66:	:	:
Ni	:	:	:0,95	:-0,96	:	:	:-0,91	:0,85	:0,73:	0,86	:
Sr	:	:	:	:	:	:-0,73 <sup>*</sup>	:-0,66 <sup>o</sup>	:	:	:0,77 <sup>*</sup>	:

\* Liaisons "Log-Log".

Liaisons "semi-log", a : affecter du logarithme les éléments ou oxydes de la ligne supérieure.

o : affecter du logarithme les éléments de la colonne de gauche.

Les traces se scindent en deux groupements. Le premier composé de B, Pb, Sn ne comprend que des éléments dont la répartition est parfaitement indépendante du milieu géochimique environnant. Ces traces n'offrent aucune relation avec les autres éléments étudiés. Ga, Cu, Ni, le second groupe, forment un ensemble intensément covariant, présentant des relations d'intensités égales ou voisines avec CaO et MgO, positives avec la chaux, négatives avec la magnésie et CO<sub>2</sub>. On pourra rattacher à ces trois éléments le vanadium, par l'intermédiaire de ses relations avec le couple (Ni - Cu) à qui il semble possible d'imputer le contrôle de la covariance. Le cuivre est lié positivement à la silice et la distribution du strontium paraît lognormale.

2) Corrélations partielles à trois variables.

Elles ne sont guère plus nombreuses que les précédentes, mais donnent

un rôle plus considérable à la silice, rendant significatif un antagonisme intense avec la phase carbonatée calcomagnésienne. On relèvera ci-dessous :

	Rp	;	CRp		Rp		CRp	
SiO <sub>2</sub> - CaO =	- 0,86	;	99 %	;	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> O =	0,85	;	99 %
SiO <sub>2</sub> - MgO =	- 0,87	;	"	;	FeO - MnO =	0,83	;	"
SiO <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> O =	0,87	;	"	;	CaO - MgO =	- 0,99	;	"
SiO <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> =	- 0,88	;	"	;	CaO - H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> =	- 0,68	;	95 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> O =	0,69	;	95 %	;	CaO - CO <sub>2</sub> =	- 0,81	;	99 %

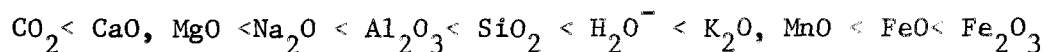
Les dépendances positives des couples (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>O) et (FeO - MnO) sont fortement confirmées.

### C. ECHANTILLONS DE LA REGION DE ST-ETIENNE-ESTRECHOUX

#### I. COMPOSITION CHIMIQUE.

D'une manière générale, on peut considérer que la roche est assez homogène. La dolomitisation parfois totale ne descend pas au-dessous de 83 % (1699) et pratiquement il ne subsiste pas de chaux calcifiable, si ce n'est peut-être dans les échantillons 14 et 1999. D'ailleurs, le rapport moyen MgO/CaO (tableau 157) est pratiquement le même (0,714) que dans la dolomite proprement dite (0,718). Le seul élément d'hétérogénéité véritablement important apparaît avec le titre en silice, tout à fait exceptionnel de 1699, soit 11,34 %. Ainsi la concentration moyenne en SiO<sub>2</sub> (tableau 151) passe, grâce à cet unique échantillon de 0,66 à 1,48 %. A cette exception près, le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieur à l'unité (0,47) et se trouve associé à un paramètre Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O supérieur (0,67), ce qui impose une origine chimique dominante du sédiment correspondant. On peut faire abstraction de 1699 pour définir une tendance à l'origine des échantillons considérés présentement, car le quartz en 1699 se trouve essentiellement sous forme de filonnets postdiagénétiques.

Le fer ferrique est moins bien représenté que le fer ferreux, vraisemblablement par suite des remplacements Mg<sup>2+</sup> par Fe<sup>2+</sup>, TiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne présentent pas de concentrations mesurables. Si l'on étudie l'ordre de dispersion des "majeurs-mineurs" en fonction des écarts relatifs (tableau 151), on peut écrire :



abstraction faite de 1699 (SiO<sub>2</sub>). On notera principalement que le fer est l'élément le plus dispersé et que MgO n'a plus la dispersion décelée à Marcou (dolomitisation plus complète). En ce qui concerne les traces, leurs concentrations

TABLEAU 151

Composition chimique moyenne des dolomies  
de la région de St-Etienne-Estrechoux.

%	Moyenne sur		Ecart-types		Ecartis rela-	
	13 échantil-	Variances	$\sigma$	$\sigma_m$	t	tifs en %
:	lons	:	:	:	:	:
SiO <sub>2</sub>	: 1,48	: 8,174	: 2,86	:	: 1,75	: 118
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,39	: 0,187	: 0,43	:	: 0,26	: 19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,63	: 0,143	: 0,38	:	: 0,23	: 37
FeO	: 1,04	: 0,363	: 0,60	:	: 0,37	: 36
CaO	: 28,37	: 1,480	: 1,22	:	: 0,74	: 3
MgO	: 20,27	: 0,714	: 0,84	:	: 0,51	: 3
Na <sub>2</sub> O	: 0,06	: 0,000	: 0,02	:	: 0,01	: 17
K <sub>2</sub> O	: 0,09	: 0,002	: 0,05	:	: 0,03	: 33
TiO <sub>2</sub>	: 0,00	: 1,000	: 0,00	:	: 0,00	:
MnO	: 0,15	: 0,008	: 0,09	:	: 0,05	: 33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,00	: 0,000	: 0,00	:	: 0,00	:
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,23	: 0,015	: 0,12	:	: 0,07	: 30
CO <sub>2</sub>	: 44,91	: 2,085	: 1,44	:	: 0,88	: 2
p.p.m. :						
B	: 6,46	: 3,941	: 1,99	:	: 1,21	: 19
Pb	: 9,23	: 100,639	: 10,03	:	: 6,12	: 66
Sn	: 2,38	: 1,621	: 1,27	:	: 0,78	: 33
Ga	: 2,69	: 0,367	: 0,61	:	: 0,37	: 14
Cu	: 3,15	: 1,361	: 1,17	:	: 0,71	: 23
Ni	: 2,46	: 0,249	: 0,50	:	: 0,31	: 13
Sr	: 182	: 1941	: 44	:	: 27	: 15
Ba	: 200	:	:	:	:	:
*SiO <sub>2</sub>	: 0,66	: 0,087	: 0,29	:	: 0,18	: 27

\* sans 1999

Limite de confiance à 95 % ; t = 2,201.

ne présentent en général rien de particulier, à l'exception du plomb qui atteint 41 p.p.m. en 1899, et 13 ou 14 p.p.m. en 19, 20 en 2399. En fait, l'augmentation de la concentration en Pb est liée aux échantillons de la carrière de St-Etienne-Estrechoux. Ces prélèvements se distinguent également par le titre en strontium systématiquement inférieur à 180 p.p.m. (100 à 180), alors qu'ailleurs Sr dépasse cette valeur (180 à 260 p.p.m.). En moyenne on trouve 182 p.p.m., ce



qui se traduit par un rapport Sr/1000 Ca de 0,41.

Le bore est peu développé et n'atteint qu'un maximum de 10 p.p.m. (17), d'où un paramètre  $10^3 B/K_2O = 7$ . Par suite de l'accroissement du plomb, on signalera que Ga/Pb est strictement inférieur à l'unité.

En ce qui concerne la dispersion des traces (tableau 151), il vient : Ni < Ga < Sr < B < Cu < Pb. C'est évidemment la concentration du plomb qui présente la plus grande hétérogénéité.

## II. CORRELATIONS.

### 1) Corrélations totales (tableau 152)

Elles sont très dispersées et peu nombreuses en ce qui concerne les "majeurs-mineurs". Etant donné l'homogénéité de la roche étudiée, pratiquement dolomitisée dans son ensemble, l'antagonisme (CaO - MgO) ne peut s'exprimer par des échantillons de concentrations très variables en chaux ou en magnésie. Il n'est donc pas significatif et n'a aucune répercussion sur les relations avec CO<sub>2</sub>. De ce fait, CaO et MgO lui sont positivement liés. SiO<sub>2</sub>, antagoniste de la phase carbonatée, l'est simultanément de CaO, MgO et CO<sub>2</sub>. On retrouve la liaison du fer ferreux, du manganèse et la relation (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MnO) n'est vraisemblablement qu'une interdépendance de (FeO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En ce qui concerne les liaisons auxquelles participent les traces, on note l'indépendance totale de l'étain. Les distributions de Ga et Ni sont contrôlées par la chaux, celle de Ga par la silice ou du moins par les éléments de la phase silicatée, en particulier K<sub>2</sub>O (Rt = 0,80) qui présente avec le bore la dépendance positive significative habituellement offerte par les roches sédimentaires (c'est d'ailleurs la seule relation de B avec les "majeurs-mineurs"). La distribution de V est à tendance normale.

Il y a peu de covariance entre les traces proprement dites ; les quelques liaisons significatives s'effectuent essentiellement avec B ; par ailleurs elles sont toutes améliorées par l'utilisation du logarithme des teneurs ; de ce fait, V n'y participe pas. Il s'agit de :

$$\begin{array}{ll} \ln B - \ln Pb = 0,62 & \ln Pb - \ln Ga = 0,72 \\ \ln B - \ln Ga = 0,62 & \ln Ga - \ln Sr = 0,59 \\ B - \ln Cu = 0,61 & \end{array}$$

### 2) Corrélations partielles à trois variables.

Il y a plus de corrélations partielles que de corrélations totales

TABLEAU 152

Corrélations totales dans les dolomies  
de la région de St-Etienne-Estrechoux

	: SiO <sub>2</sub>	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: FeO	: CaO	: MgO	: K <sub>2</sub> O	: MnO	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
FeO	:	:	0,89	:	:	:	:	:	:
CaO	-0,61 <sup>°</sup>	-0,56	:	:	:	:	:	:	:
Na <sub>2</sub> O	-0,74 <sup>°</sup>	:	-0,58a	:	:	:	:	:	:
K <sub>2</sub> O	0,65 <sup>*</sup>	:	:	:		-0,56	:	:	:
MnO	:	:	0,93	0,98	:	:	:	:	:
CO <sub>2</sub>	-0,95	:	:	:	0,71 <sup>*</sup>	0,84a	:	:	:
B	:	:	:	:	:	:	0,73 <sup>*</sup>	:	:
Pb	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Ga	:	:	:	:	0,72 <sup>*</sup>	:	:	:	:
V	:	:	0,75	0,70	:	:	:	0,67	:
Cu	0,65 <sup>*</sup>	:	:	:		-0,56	0,80 <sup>*</sup>	:	:
Ni	:	-0,60	:	:	0,59	:	:	:	0,59 <sup>*</sup>
Sr	:	:	:	:	:	:	:	:	:

<sup>\*</sup>, a, ° : Conventions habituelles (c f. Tableau 150).

significatives correspondantes (tableau 153).

TABLEAU 153

	: FeO	: CaO	: MgO	: K <sub>2</sub> O	: MnO	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	-0,67	-0,73 <sup>*</sup>	-0,79 <sup>*</sup>	0,72 <sup>*</sup>	:	-0,77 <sup>*</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	-0,60 <sup>*</sup>	-0,66	0,60	:	-0,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72 <sup>*</sup>	:	-0,73 <sup>*</sup>	0,86	0,89 <sup>*</sup>	:
FeO	:	-0,62	-0,71	0,81	0,96 <sup>*</sup>	-0,60
CaO	:	:	:	0,70	:	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	0,67	:

<sup>\*</sup> relations confirmant les corrélations totales correspondantes.

Toutes les relations partielles avec K<sub>2</sub>O et MnO sont positives, ainsi que la liaison du couple (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - FeO) dont la réalité est ainsi confirmée. L'antagonisme des phases silicatée et carbonatée (calcique ou magnésienne) est entièrement confirmé. Il en est de même des relations de la trilogie (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

FeO - MnO). En fait, il semblerait que la covariance des éléments du milieu considéré soit surtout induite par l'ensemble (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - FeO - K<sub>2</sub>O - MnO).

D. ECHANTILLONS DE LA REGION DE TAUSSAC

I. COMPOSITION CHIMIQUE (tableau 154).

TABLEAU 154

Composition chimique moyenne de la dolomie  
de Taussac

%	Moyenne sur		Ecart-types		Ecart relatifs	
	7 échantil- lons	Variances	$\sigma$	$\sigma_m$	en %	
SiO <sub>2</sub>	1,74	1,190	1,09	1,01	58	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	0,203	0,45	0,42	29	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,057	0,24	0,22	59	
FeO	0,47	0,020	0,14	0,13	28	
CaO	28,86	0,326	0,57	0,53	2	
MgO	19,81	0,300	0,55	0,51	3	
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,000	0,018	0,007	10	
K <sub>2</sub> O	0,11	0,009	0,10	0,09	82	
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,000	0,00	0,00	0	
MnO	0,07	0,001	0,03	0,03	43	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,000	0,00	0,00	0	
H <sub>2</sub> O	0,29	0,012	0,11	0,10	34	
CO <sub>2</sub>	45,07	0,553	0,74	0,68	2	
p.p.m.						
B	9,00	12,571	3,55	3,28	36	
Pb	353	470 342	686	634	180	
Sn	3	0,857	0,93	0,86	29	
Ga	3,14	0,122	0,35	0,32	10	
Cu	7,71	102	10,08	9,32	121	
Ni	2,57	0,24	0,49	0,45	18	
Sr	187	2478	50	46	25	
Ba	< 200					

L'intervalle de confiance est à 95 %  $t = 2,447$ .

Les échantillons prélevés dans cette région contiennent de 85 à 93 %

de dolomite. Dans certains d'entre eux, on relève encore jusqu'à 2 % de chaux calcitisable (24 - 25 - 27 et 2999). La silice titre 1,74 % en moyenne et certains échantillons dépassent 2 et même 3 %. Ces concentrations (en 26 et 2999) ne peuvent plus être attribuées à un apport diagénétique sous forme de filonets; en effet, le quartz que l'on y rencontre se trouve à l'état diffus sous forme de petits cristaux de tailles variées et dénote une légère influence détritique, d'ailleurs corroborée (tableau 157) par un paramètre  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , devant, par endroit, inférieur à  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (26 - 27 - 2999). En fait, les rapports des valeurs moyennes donnent pour  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1,22 et 0,64 pour  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Néanmoins, l'influence détritique n'est guère considérable, car si les teneurs en bore dépassent 10 p.p.m., il n'existe pas de  $\text{TiO}_2$  mesurable, tandis que la concentration en  $\text{K}_2\text{O}$  (0,11 %) est encore médiocre; cependant, 85 % des échantillons contiennent 100 à 200 p.p.m. de Ba contre 30 % des prélèvements effectués à St-Etienne et 10 % à Marcou. Les teneurs en fer ferrique sont toujours inférieures à celles du fer ferreux (respectivement 0,37 et 0,47 %).

En ce qui concerne les traces, le bore entraîne un paramètre  $10^3\text{B}/\text{K}_2\text{O}$  de l'ordre de 8. Le fait le plus important réside dans la présence de plomb en quantités pouvant être fort importantes (plus de 200 p.p.m. en 2499), mais avec une répartition tout à fait quelconque; ainsi il y a 142 p.p.m. de Pb en 2599, 4 en 2999 et 248 p.p.m. en 2899. Ceci est vraisemblablement dû à des minéralisations parfaitement anarchiques, sous forme de cérusite en amas de substitution (M. Roubaud et al., 1963), car les échantillons correspondants ne contiennent que très peu de sulfures. On signalera que le cuivre, à un degré plus faible, a tendance à suivre les variations de Pb; ainsi, on en rencontre 32 p.p.m. en 2499.

Quant au strontium, sa concentration varie de 80 à 240 p.p.m., entraînant un rapport moyen  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  de 0,41.

## II. CORRELATIONS

### 1) Corrélations totales

#### a) Corrélations "majeurs-mineurs"

La covariation des éléments n'est pas plus développée dans les échantillons de Taussac que dans les gisements précédents. Toutefois, l'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ) est intense et l'on retrouve le groupement covariant ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MnO} - \text{K}_2\text{O}$ ) avec la relation ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ) particulièrement étroite. La dépendance positive ( $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ ) semble fortuite, car non seulement son intensité est assez faible par rapport aux autres, mais encore, elle ne sera pas confirmée

TABLEAU 155

	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: CaO	: MgO	: Na <sub>2</sub> O	: K <sub>2</sub> O	: MnO	: H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: CO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	:	- 0,80:	:	:	:	:	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,76	:	:	:	:	:	:	:
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	-0,81*	:	0,98	0,84	:	:
FeO	:	:	:	:	:	0,82*	:	:
CaO	:	:	:	0,76	:	:	:	0,81
MgO	:	:	:	:	-0,89	-0,82	0,83a	:
K <sub>2</sub> O	:	:	:	:	:	0,82	:	:

par les corrélations partielles.

b) Corrélations "majeurs-mineurs-traces" (tableau 156).

TABLEAU 156

	; B	: Pb	: Sn	: Ga	: Cu	: Ni	: Sr
SiO <sub>2</sub>	:	-0,99*	-0,92*	-0,76*	-0,89*	:	:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	:	:	:	:	:	- 0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,79°	:	:	:	:	-0,79*	- 0,83*
CaO	:	:	0,77a:	:	0,83a	:	:
MgO	:	:	:	:	:	:	0,89a
K <sub>2</sub> O	: 0,89*	:	:	:	:	-0,88*	-0,86a
MnO	:	:	:	:	:	:	- 0,91
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	:	:	:	:	:	:	0,83°
B	:	:	:	:	:	-0,98	:
Pb	:	:	0,91	0,99	0,98	:	:
Sn	:	:	:	0,88	0,90	:	:
Ga	:	:	:	:	0,98	:	:

\*, a, °, : conventions habituelles (c f. tableau 150).

Le vanadium ne présente aucune relation, tandis que les distributions de l'étain et du cuivre dépendent de la phase carbonatée par l'intermédiaire de la chaux. Le plomb est rigoureusement antagoniste de la silice, ce qui le cantonne hors de la phase silicatée. Sa relation positive avec le cuivre (lié à la chaux) aurait d'ailleurs tendance à le rapprocher de la phase carbonatée et confirmerait l'hypothèse de la présence d'un peu de cérusite dans certains

échantillons.

Le bore se lie étroitement au potassium et à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par interdépendance. On note à ce propos que le couple ( $\text{K}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) intervient de la même manière dans la covariance des traces induisant simultanément des liaisons avec B, Ni et Sr.

Enfin, on soulignera l'intensité des liaisons "traces-traces" à l'intérieur du groupement Pb, Sn, Ga, Cu, dont les termes sont tous liés deux à deux par des corrélations systématiquement arithmétiques et présentent le même antagonisme vis à vis de la silice.

## 2) Corrélations partielles à trois variables.

Les liaisons significatives sont fort peu nombreuses et assurent essentiellement l'étroite cohésion existant au sein du groupement  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , MnO. On rencontre :

	Rp	CRp		Rp	CRp
MgO - $\text{SiO}_2$	= -0,91	; 98 %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$	= 0,98	; 99 %
MgO - $\text{Na}_2\text{O}$	= 0,83	; 95 %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ - MnO	= 0,84	; 95 %
			$\text{K}_2\text{O}$ - MnO	= 0,83	; "

## E. CONCLUSIONS

Il est à présent possible de comparer les environnements géochimiques correspondant aux trois séries de gisements étudiés et de préciser dans la mesure du possible leurs points de ressemblance et de dissemblance.

### I. CORRELATIONS

L'étude des corrélations apporte beaucoup moins de connaissances que dans le milieu carbonaté calcique proprement dit et la dolomitisation de la roche a entraîné dans le comportement des éléments une hétérogénéité flagrante réduisant considérablement le nombre des liaisons "majeurs-mineurs" significatives dans chaque gisement, ce qui diminue d'autant les critères de comparaison.

On relève néanmoins du point de vue des "majeurs-mineurs" l'intervention systématique d'un groupement covariant composé de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO, MnO et  $\text{K}_2\text{O}$  et l'on remarque que dans chaque gisement, les relations ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ) et (FeO-MnO) apparaissent avec une forte significativité, soit en corrélation totale, soit en corrélation partielle, soit enfin dans les deux types de corrélations.

Les relations du manganèse et du fer comptaient également parmi les plus intenses dans les rares liaisons observées dans la dolomie métamorphique

de Sauveterre, tandis que ( $K_2O - MnO$ ) se décèle en corrélations partielles dans la dolomie de Mandray et que ( $Fe_2O_3 - K_2O$ ) s'observait dans les gisements des Vosges, plus ou moins dolomitisés par un processus d'imprégnation hydrothermale (chapitre XIII).

Il pourrait donc se faire que le groupement géochimique précité soit une caractéristique du milieu dolomitique. Ceci s'oppose au milieu calcaire où en définitive la covariance générale est souvent induite par des groupements contenant non seulement  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$ , mais surtout  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $P_2O_5$ . Présentement, les deux derniers oxydes ne peuvent intervenir, n'ayant pas de concentration mesurable :  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  sont néanmoins suffisamment représentés et leur inactivité peut être considérée comme une propriété du milieu calcomagnésien, antagoniste du milieu purement calcique.

En ce qui concerne les traces, le manque de cohésion est encore plus flagrant d'un gisement à l'autre et en fait, il n'existe aucune relation qui soit commune aux trois ensembles distingués, chacun d'eux étant représenté par une association de liaisons différentes, en nature ou en signe.

D'une manière générale, on peut donc conclure que l'utilisation des corrélations, autant totales que partielles, est d'un intérêt tout à fait médiocre dans des dolomies secondaires.

## II. COMPOSITIONS CHIMIQUES

Le tableau 158 compare les concentrations moyennes en éléments ou oxydes dans les différents gisements et précise la composition chimique de l'ensemble 99.

En général, les compositions chimiques des trois gisements paraissent assez homogènes en ce qui concerne les teneurs absolues. Néanmoins, on rappellera que la dolomitisation continue dans les gisements de la région de Taussac et St-Etienne-Estrechoux, est plus hétérogène au S de Marcou où l'on peut observer, au voisinage de dolomite, des bancs calcaires proprement dits. Bien entendu, ce fait influe sur les titres correspondants en chaux et en magnésie. On pourrait également relever, dans le même ordre d'idées, l'apport important de silice secondaire que l'on observe en 1699 (région de St-Etienne-Estrechoux). Mais malgré ces accidents majeurs, il existe un certain nombre de points communs, soit à tous les gisements, soit aux différents ensembles pris deux à deux.

Ainsi, en premier lieu, quoique légèrement plus élevé, à Marcou (96%) la teneur en carbonate est sensiblement la même dans les trois gisements (94 %

TABLEAU 157

Réf.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\bar{m}_1$	$\frac{\text{Sr}}{1000 \text{ Ca}}$	$\bar{m}_2$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	$\bar{m}_3$	$\frac{\text{MgO}}{\text{CaO}}$	$\bar{m}_4$
0199	1,51		0,10		0,67		0,005	
0299	0,10		0,11		1,33		0,75	
0399	0,22		0,11		1,33		0,71	
0499	0,18		0,11		1,00		0,76	
0599	0,21		0,11		0,50		0,72	
0699	0,19	0,57	0,17	0,13	0,67	0,96	0,68	0,53
0799	1,18		0,22		0,27		0,71	
0899	0,53		0,13		1,50		0,22	0,66
0999	1,06		0,11		1,50		0,73	sans 01
1099	0,53		0,11		0,80		0,004	et 10
1199	0,16		0,50		2,25		0,74	
1299	0,28		0,53		1,50		0,76	
1399	0,41		0,44		1,00		0,79	
1499	0,78		0,58		0,75		0,67	
1599	1,03		0,49		0,71		0,73	
1699	6,00		0,55		0,33		0,70	
1799	0,19	0,90	0,39	0,41	0,50	0,88	0,71	0,714
1899	0,42		0,39		0,50		0,71	
1999	0,71	0,48*	0,31		0,23		0,67	
2099	0,85		0,30		0,55		0,71	
2199	0,32		0,35		1,00		0,68	
2299	0,26		0,22		1,18		0,69	
2399	0,32		0,32		1,00		0,73	
2499	0,18		0,39		0,44		0,67	
2599	0,73		0,47		0,80		0,67	
2699	4,12		0,54		1,17		0,71	
2799	1,56	1,47	0,40	0,41	1,40	1,09	0,68	0,69
2899	0,58		0,40		2,00		0,71	
2999	1,80		0,18		0,19		0,66	
3099	1,28		0,51		1,60		0,70	
Moyennes générales:	0,95			0,32		0,96		0,65
	0,74*							

\* indépendamment de 1699.

à Taussac et St-Etienne). D'ailleurs, l'écart maximum sur les teneurs moyennes en  $\text{CO}_2$  n'est que de 0,40 %, d'où une très grande similitude apparente des environnements. De même, l'importance du fer ferreux vis à vis du fer ferrique est également très significative d'une identité d'environnement quant au potentiel oxydo-réducteur du milieu. Ainsi, Feo domine systématiquement  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et permet des rapports  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$ , alors que dans toutes les faciès sédimentaires calcaïques, ce paramètre ne dépasse pas 0,20, tandis que malgré une apparente réduction synmétamorphique (chapitre précédent) il ne dépasse pas 0,40 dans l'ensemble des roches correspondantes.



TABLEAU 158

Comparaison des compositions chimiques  
des différents gisements 99

%	: Marcou	: St Etienne	: Taussac	: Total moyen- ne sur 30 éch.	: $\sigma_m$ (total)	: écarts relatifs en % sur le to- tal
SiO <sub>2</sub>	: 0,79	: 1,48	: 1,74	: 1,31	: 0,77	: 59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1,28	: 1,39	: 1,43	: 1,36	: 0,17	: 13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,26	: 0,63	: 0,37	: 0,45	: 0,12	: 27
FeO	: 0,26	: 1,04	: 0,47	: 0,65	: 0,20	: 31
CaO	: 35,27	: 28,37	: 28,86	: 30,79	: 2,43	: 8
MgO	: 15,71	: 20,27	: 19,81	: 18,64	: 2,00	: 11
Na <sub>2</sub> O	: 0,04	: 0,06	: 0,07	: 0,06	: 0,008	: 13
K <sub>2</sub> O	: 0,05	: 0,09	: 0,11	: 0,08	: 0,02	: 25
TiO <sub>2</sub>	: 0,00	: 0,00	: 0,00	: 0,00	: 0,00	:
MnO	: 0,02	: 0,15	: 0,07	: 0,09	: 0,03	: 35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0,05	: 0,00	: 0,00	: 0,015	: 0,03	:
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	: 0,33	: 0,23	: 0,29	: 0,28	: 0,06	: 21
CO <sub>2</sub>	: 44,94	: 44,91	: 45,07	: 44,96	: 0,55	: 1
p.p.m.						
B.	: 3,80	: 0,46	: 9,00	: 6,17	: 1,12	: 18
Pb	: 5,00	: 9,23	: 353	: 88	: 135	: 153
Sn	: 2,40	: 2,38	: 3	: 2,53	: 0,43	: 17
Ga	: 3,90	: 2,69	: 3,14	: 3,20	: 0,30	: 9
Cu	: 3,30	: 3,15	: 7,71	: 4,27	: 2,00	: 47
Ni	: 4,30	: 2,45	: 2,57	: 3,10	: 0,51	: 16
Sr	: 69	: 182	: 187	: 146	: 25	: 17
Ba	:	:	: < 200	:	:	:

Une étude de l'identité des populations entre St-Etienne et le col de Layrac ne donne que de médiocres résultats, mais entre St-Etienne et Taussac, on peut affirmer que les différences observées sur les valeurs moyennes ne sont pas significatives pour 45 % des éléments étudiés. Outre, TiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> non décelables, ceci s'applique pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, Sn, Ga, Ni et Sr.

Les corrélations avaient mis en évidence, dans les gisements de Marcou et St Etienne Estrechoux, une liaison (K<sub>2</sub>O - SiO<sub>2</sub>), tandis que le couple (K<sub>2</sub>O - B) offrait une relation significative entre St Etienne et Taussac. De fait, les rapports K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> et 10<sup>3</sup>B/K<sub>2</sub>O sont effectivement constants dans les trois ensembles

de gisements, avec respectivement pour valeur 0,06 et 7 à 8.

Si à présent on invoque les rapports entre traces, on peut écrire simultanément dans les trois gisements que :

$Ga/Pb < 1$ ,  $Pb/Sn < 1$  et  $Cu/Pb < 1$ .

Enfin, les régions de St-Etienne et Taussac présentent simultanément le même paramètre  $FeO/MnO = 7$ , des concentrations en strontium identiques (182 et 187 p.p.m.), ce qui implique des rapports  $Sr/1000 Ca$  égaux : 0,41.

A côté de cet ensemble de caractéristiques identiques en valeur absolue, une certaine évolution se fait jour à travers les dolomies étudiées dans ce chapitre, lorsque l'on passe d'un gisement à l'autre. Cette évolution semble continue, successivement de la région de Marcou à celle de St Etienne et enfin de Taussac. Elle se traduit par des identités de populations chimiques médiocres ou moyennes, non seulement induites par la chaux, mais également par le comportement de la plupart des éléments de la phase silicatée (tableau 159).

On peut ainsi constater que de Marcou à Taussac, le rapport  $SiO_2 / Al_2O_3$  croît progressivement, tandis que  $Na_2O / K_2O$  varie exactement en sens contraire ; de ce fait le second paramètre, d'abord supérieur au premier, finit par être inférieur dans le rapport 2. Ceci suggère que la très faible influence détritique qui soit décelable, s'accroît de Marcou à Taussac et cette hypothèse est corroborée par l'augmentation progressive des concentrations moyennes en  $Al_2O_3$ , en  $K_2O$  et en bore, plus sensibles et dans le même rapport, et surtout des teneurs en baryum. En effet, l'analyse semi-quantitative de cet élément qui n'atteint jamais 200 p.p.m., indique que 90 % des échantillons de Marcou contiennent moins de 100 p.p.m. (tableau 159) mais à Taussac, 85 % en contiennent de 100 à 200 p.p.m., donc 15 % seulement titrent moins de 100 p.p.m.

TABLEAU 159

	: $Al_2O_3$	: $K_2O$	: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	: $\frac{Na_2O}{K_2O}$	: B	: Ba
	:	:	:	:	:	: 100 p.p.m.
LAYRAC	: 1,28	: 0,05	: 0,62	: 0,83	: 4	: 90 %
St-ETIENNE	: 1,39	: 0,09	: $\frac{1,06}{0,47^*}$	: 0,67	: 6	: 70 %
TAUSSAC	: 1,43	: 0,11	: 0,22	: 0,64	: 9	: 15 %

\* en exceptant 1699

Cet accroissement de la phase détritique entre Marcou et St-Etienne est en parfait accord avec le fait que le Cambrien soit transgressif vers l'E (M. Thorat et al., 1938). Il faut alors remarquer que le phénomène précédent

s'accroît dans les échantillons de Taussac, géographiquement situés au SW de la zone de prélèvements des environs de St-Etienne et séparés de cette zone par un accident de direction SW - NE (fig. 39). Il vient donc naturellement à l'esprit de supposer qu'antérieurement à cet accident, le Géorgien de la région de Taussac, se trouvait à l'E de St Etienne-Estrechoux et que la fracture observable entre les deux régions est un accident coulissant dextrogyre.

Remarque ; Si l'on considère l'amplitude des variations des phénomènes, lorsque l'on passe de Marcou à St Etienne, puis de St Etienne à Taussac, on s'aperçoit que pour les éléments majeurs, elles se font dans un rapport 0,2 à 0,5. Compte tenu de la distance Marcou St-Etienne (9 km), on peut penser qu'à l'origine le Géorgien de Taussac se situait à une distance minimale de 2 km à l'est de St-Etienne-Estrechoux, ce qui implique une valeur minimale d'environ 5 km pour le rejet horizontal de l'accident considéré.

---

C H A P I T R E XVI  
=====

CONCLUSIONS GENERALES

C H A P I T R E XVI  
=====

CONCLUSIONS GENERALES

	pages
A. LES SEDIMENTS CALCAIRES	494
I. LES CALCAIRES OOLITIQUES	495
1) Résultats annexes sur l'Oligocène de Chaptuzat	496
2) Résultats annexes sur le Bathonien du Boulonnais	"
II. LES CALCAIRES RECIFEAUX	497
III. LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES	"
IV. LES CALCAIRES COQUILLIERS	498
V. LES CALCAIRES SAPROPELIFÈRES	499
VI. LES CALCAIRES A FORAMINIFÈRES	500
1) Benthoniques	"
2) Planctoniques	501
VII. LES CALCAIRES LACUSTRES	502
VIII. LA FAMILLE DES ROCHES SEDIMENTAIRES CALCAIRES	503
1) Propriétés chimiques	"
2) Corrélations - Distributions	505
B. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES	506
I. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DU MASSIF CENTRAL FRANÇAIS	507
1) Les gisements de la Sioule	"
2) Les autres calcaires métamorphiques du Massif Central	508
II. LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE	509
III. LES ENCLAVES CARBONATEES DU BOURBONNAIS	510
1) Gisements de Diou-Cilly et St-Léon	"
2) Gisements de Lardoisière, Ferrières et du Dauphant	511
IV. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES	512
1) Mandray - Wisembach	513
2) St-Philippe - Rauenthal	"
3) Le Noirceux - Le Chippal	514
4) Propriétés communes à l'ensemble des calcaires métamor- phiques des Vosges	"
5) Le problème de l'imprégnation	515
V. LES ROCHES CARBONATEES METAMORPHIQUES DE VENDEE	"
VI. LA FAMILLE DES ROCHES CARBONATEES METAMORPHIQUES	516
1) Propriétés constantes	"

2) Propriétés soumises à des variations	517
C. A PROPOS DE L'ENVIRONNEMENT DOLOMITIQUE	519
D. CONCLUSIONS	520

## C O N C L U S I O N S   G E N E R A L E S

=====

### A. LES SEDIMENTS CALCAIRES

=====

La distinction géochimique des faciès :

- oolitique,
- récifal,
- crinoïdique
- sapropélifère,
- à Foraminifères benthoniques,
- à Foraminifères planctoniques,
- lacustre,

s'est révélée possible en combinant toutes les informations provenant des concentrations proprement dites et des calculs effectués sur ces résultats à l'aide des méthodes pour la plupart décrites en annexe (volume II).

#### Rappel :

Un même schéma d'investigation, appliqué systématiquement aux données numériques représentant les différents faciès, permet de les distinguer par l'association de nombreux paramètres, principalement :

- les concentrations moyennes;
- les intervalles de variations de ces concentrations (tableau VI, volume II);
- l'ordre de dispersion des éléments majeurs-mineurs (tableau VII, volume II);
- l'ordre de dispersion des éléments-traces (tableau VIII, volume II);
- les rapports de certains éléments (tableau IX, volume II);
- les associations de corrélations totales significatives, confirmées par les corrélations partielles correspondantes (tableau X, volume II);
- la répartition des traces entre les phases carbonatée et silicatée (tableau XI, volume II);
- les tendances (normales ou lognormales) des distributions des traces (tableau XII, volume II);
- la fréquence d'intervention des "majeurs-mineurs" dans les corrélations totales, confirmées par les corrélations partielles à trois variables (tableau XIII, volume II).

Pour essayer de caractériser au mieux un environnement géochimique, il est préférable de considérer les intervalles de variations des concentrations moyennes <sup>plutôt</sup> que leur valeur absolue. De plus, il vaut mieux s'adresser à des éléments dont les dispersions à l'intérieur d'un même faciès sont faibles mais dont les concentrations

moyennes présentent des différences nettes d'un faciès à l'autre.

Après divers essais, ont été essentiellement retenus  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  auxquels sont ajoutés malgré leurs fortes dispersions générales,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , B et Sr.

L'efficacité de ce type de discrimination a été testée sur des analyses non utilisées dans l'une des différentes parties de cet ouvrage.

Indépendamment des paramètres locaux décelés dans certains gisements ou groupes de gisements particuliers, on n'a pu retenir qu'un nombre limité de rapports d'éléments ou oxydes dont les variations ou les valeurs absolues présentent un intérêt dans la majeure partie des carbonates étudiés. Ce sont :

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , dont on utilise les grandeurs moyennes ou les variations concomitantes ;
- $\text{MgO}/\text{CaO}$  et Sr/1 000 Ca utilisés par les principaux auteurs s'intéressant aux roches carbonatées ;
- $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O}$  qui associe deux éléments à caractère détritique, le bore et le potassium (l'intérêt de ce paramètre avait d'ailleurs déjà été entrevu en 1963 par Walker) ;
- l'association du sens des rapports entre traces Ga/Pb, Pb/Sn, Cu/Pb et Ni/Cu.

Toutes ces études sont effectuées pour chaque faciès défini plus haut (permettant de leur affecter des critères de reconnaissance) puis pour l'ensemble des échantillons sédimentaires considérés comme une seule et même famille. Ainsi, on peut dégager un aperçu général de leur géochimie, de façon à l'opposer ensuite aux roches métamorphiques correspondantes.

Sans entrer dans le détail, on passera rapidement en revue les principaux résultats obtenus dans l'étude de chacun des faciès précités.

## I. LES CALCAIRES OOLITIQUES

Les éléments "majeurs+mineurs" dont les écarts relatifs sur les concentrations moyennes sont les plus faibles (< 20 %) et qui peuvent le mieux caractériser ce type de sédiment sont :  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  ; les éléments traces (écarts relatifs < 10 %) : Pb, Ga, Cu et Sr. En particulier les teneurs en Sr sont de l'ordre de 300 p. p. m. La valeur absolue des rapports moyens :  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est < 1

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est < 2, le mode du rapport Sr/1 000 Ca se situe dans l'intervalle (0,3 - 0,4). On peut considérer que l'association Ga/Pb et Cu/Pb  $\ll 1^*$  avec Ni/Cu  $\gg 1^*$  est caractéristique du faciès.

---

\*  $\ll 1$  ou  $\gg 1$  : strictement inférieur ou supérieur à l'unité.



En corrélation totale, face à l'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ ) s'observe la tétralogie ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ) dominant la covariance générale. En particulier,  $\text{Na}_2\text{O}$ , habituellement indépendant est ici fortement covariant. Na, K, Ti, Mn,  $\text{Fe}^{3+}$ , V, Sn, Cu, Ni ont une distribution lognormale ; B, Pb, Ga, Sr, une distribution arithmétique.

Ga suit les variations de la silice. Les traces révèlent deux liaisons particulièrement fortes, entre les couples (Ni - Ga) et (Ni -  $\text{Fe}^{2+}$ ). Il leur correspond des rapports Ni/Ga et Ni/FeO constants, dont on peut retenir l'utilisation spécifique dans l'étude des calcaires oolitiques.

Tout un faisceau de corrélations partielles et totales converge pour donner aux minéraux argileux de ce faciès une prédominance illitique. La confirmation du fait est apportée par plusieurs déterminations diffractométriques : une hypothèse minéralogique, purement déduite de propriétés géochimiques statistiques, se trouve ainsi complètement vérifiée.

Enfin, en étudiant le détail des différents gisements, on obtient deux résultats "accessoires". Ils concernent l'Oligocène de Chaptuzat (59) et le Bathonien moyen du Boulonnais (95).

#### 1) Résultats annexes sur l'Oligocène de Chaptuzat

Les concentrations très élevées en baryum ont suggéré la recherche de barytine clastique dans ce sédiment extrêmement détritique. La présence de ce minéral, d'abord soupçonnée en lame mince, fut affirmée après séparation et diffractométrie X.

Ce point confirme :

- que la zone d'alimentation du bassin lacustre considéré correspond au granite de Champ, riche en filons baryfères (J. Grolier, 1965) et implique :
- que la mise en circulation du baryum dans le Massif Central français est antéoligocène.

#### 2) Résultats annexes sur le Bathonien du Boulonnais

Le type d'échantillonnage et l'étude des teneurs en  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , B, Mn, ainsi que des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  font apparaître un gradient détritique nettement orienté vers l'W.

Il paraît donc incontestable que dans le Boulonnais, la transgression bathonienne est venue de l'W, le rivage se situant à l'E du méridien de Marquise. Ceci confirme les hypothèses paléogéographiques de Leroux et Pruvost (1935) qui considèrent qu'au N d'un promontoire axé sur le parallèle d'Etaples, un "golfe

boulonnais s'est trouvé largement envahi" à l'époque bathonienne, vers l'E jusqu'à Licques.

## II. LES CALCAIRES RECIFEAUX

CaO, CO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> et Na<sub>2</sub>O dont les écarts relatifs sur les concentrations moyennes sont < 20 % peuvent le mieux caractériser ce faciès. Quant aux traces, on signalera surtout B et Sr (écarts relatifs < 10 %).

D'une grande pureté, ces calcaires ont des teneurs très faibles en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> (1 à 2 % maximum), le mode du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se situe dans l'intervalle 0,5 à 1,5. Ce paramètre est généralement inférieur à Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O.

Un accroissement de salinité de certains gisements est décelé par l'évolution simultanée des rapports Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O et Sr/1 000 Ca, ainsi que la teneur en MgO.

Le manque de relations avec les autres éléments de la phase détritique permet de penser qu'une grande partie du SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend d'une fraction néoformée. Simultanément, on constate que Sr dépend de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par des corrélations totales et partielles hautement significatives. D'où la double hypothèse :

- Le strontium est absorbé par les minéraux argileux au cours de la diagenèse des calcaires récifaux, lors de la transformation de l'aragonite en calcite.
- La néoformation diagénétique des minéraux argileux est contemporaine de cette transformation.

On rejoint ainsi Bausch (1968) qui, contrairement aux suppositions de Wolf et al. (1967), estime que par suite du manque de résidu insoluble, les calcaires récifaux demeurent particulièrement pauvres en strontium.

A ce propos, on remarquera que les concentrations relevées sont effectivement parmi les plus faibles que l'on puisse observer (< 250 p. p. m.). Le mode du rapport Sr/1 000 Ca se situe dans l'intervalle 0,2 - 0,3 (histogramme unimodal) et concorde exactement avec les résultats de Kulp et al. (1952), soit 0,22 en moyenne.

Ga, V et Ni constituent à l'intérieur des traces un groupement intensément covariant, contrôlé par la chaux, tandis que B et Sr le sont par la silice.

## III. LES CALCAIRES CRINOÏDIQUES

Les concentrations des différents éléments ou oxydes sont extrêmement dispersées. Il n'y a que CaO, CO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> qui offrent des écarts relatifs < 20 % (Ga et Cu < 10 %).

Bien qu'il y ait eu phénomène de classement violent, on observe une carence importante de la lignée détritique (A. Carrozi, 1953) et généralement l'alumine est mieux représentée que la silice :  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,95$ . La lignée biochimique domine nettement. Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est en général supérieur à l'unité.

On observe un certain enrichissement en MgO par rapport aux autres sédiments non dolomitisés, ce qui confirme les observations de Cayeux (1935) quant à une accumulation préférentielle du magnésium par les Echinodermes.

$\text{Pb}/\text{Sn}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu} \gg 1$ .

$\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca} = 0,24$  : ce paramètre est identique à celui de Kulp et al. (1952) qui, étudiant la répartition du strontium dans les Echinodermes, trouvent 0,21 à 0,22.

Trois liaisons "majeurs-mineurs" se révèlent particulièrement intenses ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ), ( $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ) et ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). CaO présente une liaison positive avec les "majeurs-mineurs", soit avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Sn, V, Cu et Ni ont une distribution lognormale contrôlée par la chaux.

Le principal résultat réside dans le fait que le domaine des propriétés géochimiques de ces roches empiète largement sur celui des calcaires récifaux, ce qui confirme les observations de Carozzi (1953).

Ainsi, parmi toutes les analogies constatées entre les faciès invoqués ci-dessus, on relèvera :

- les teneurs en strontium 250 p. p. m. ;
- la valeur absolue du rapport  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  et le mode de ce paramètre, situé dans l'intervalle (0,2 - 0,3) ;
- l'augmentation de MgO par rapport aux autres gisements ;
- en ce qui concerne les fréquences d'interventions dans la covariance générale,  $\text{K}_2\text{O}$ , CaO, FeO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et MgO occupent exactement le même rang, d'où de nombreuses liaisons communes .

Enfin, dans les deux cas, le bore et le strontium, interdépendants, suivent simultanément les variations de la silice.

#### IV. LES CALCAIRES COQUILLIERS

Les variations dans les compositions chimiques sont relativement intenses, par suite de la proximité fréquente des zones d'alimentation détritique .

Seuls CaO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$  présentent des écarts relatifs sur leurs concentrations moyennes < 20 % (Pb et Cu < 10 %).

Dans les sédiments d'origine marine,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est toujours supérieur à l'unité, tandis que  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  est < 1.

L'histogramme des fréquences du paramètre Sr/1 000 Ca est plurimodal. On y distingue deux pics respectivement dans les intervalles (0,2 - 0,3) et (0,7 - 0,8).

$Pb/Sn$  et  $Ni/Cu > 1$ .

$Cu/Pb < 1$  et  $Ga/Pb$  de l'ordre de 1.

Par suite de l'admission d'une partie du strontium dans les coquilles de Lamellibranches (l'aragonite étant isostructurale de la strontianite), Sr atteint 350 p. p. m. en moyenne.

Les corrélations permettent de déduire pour  $SiO_2$  une distribution logarithmique, tandis que  $MnO$ ,  $H_2O^-$ ,  $Na_2O$  et  $P_2O_5$  paraissent indépendants de l'environnement géochimique. La dépendance positive (CaO - MnO) est imputable à l'absorption du manganèse par les coquilles. Le même phénomène est observable pour le bore. En effet, les relations partielles positives (CaO - B) et ( $SiO_2$  - B), (alors que CaO et  $SiO_2$  sont intensément antagonistes), prouvent qu'une partie du bore est calcifiée. Ceci confirme les observations de Turékian (1963 a). Enfin, les traces se scindent en deux groupements interdépendants, respectivement constitués de (Pb - Ga - V) et (V - Cu - Ni). Pb, Cu et Ni ont une distribution lognormale B; Ga, V, arithmétique.

#### V. LES CALCAIRES SAPROPELIFERES



Les éléments majeurs présentant une dispersion inférieure à 20 % se limitent à CaO,  $CO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $H_2O^-$ , tandis que Ga, Pb, Cu et Sr offrent un écart relatif sur leurs concentrations moyennes n'exédant pas 10 %.

En général,  $SiO_2/Al_2O_3$  reste supérieur à l'unité. La concentration moyenne en strontium s'accroît notablement, devenant supérieure à 400 p. p. m., induisant un paramètre moyen Sr/1 000 Ca de 0,58, dont l'histogramme plurimodal offre un pic maximum dans l'intervalle (0,3 - 0,4), si l'on excepte l'intervention lacustre.

L'accroissement du strontium est en rapport avec l'accentuation de la salinité des milieux sapropélifères (dépôts en bassins fermés).

Alors que dans les autres faciès il est assez peu développé, le phosphate se décèle dans tous les échantillons par suite de la formation de dérivés organophosphorés, lors de la décomposition anaérobie des matières organiques (propriété intrinsèque du milieu).

$Ga/Pb$ ,  $Cu/Pb \gg 1$  et  $10^3 B/K_2O = 11$ ,

La chaux, à l'exception de son antagonisme habituel avec la silice, n'a aucune relation confirmée avec les "majeurs-mineurs".

Contrairement à ce qui se passe dans les autres faciès,  $H_2O^-$  est intensément covariant.

Deux groupements antagonistes s'affrontent dans les corrélations :  $(Al_2O_3, K_2O, TiO_2)$  correspond à la phase argileuse et s'oppose à  $(Fe_2O_3, MnO, H_2O)$  qui rappelle l'influence de l'ancienne phase sulfurée actuellement en majeure partie oxydée (à l'affleurement). La distribution du bore est contrôlée par la silice, celle de Ga, V, Ni et Sr par la chaux.

Liaisons particulières :  $(CO_2 - Ga)$ ,  $(CO_2 - Ni)$ ,  $(Na_2O - MnO)$  positives.

Il existe quelques différences entre les calcaires sapropéliens proprement dits et les calcaires bitumineux. Ainsi, Ti présent dans tous les calcaires sapropéliens ne se décèle dans aucun bitumineux ; d'autre part,  $K_2O$  décroît des calcaires sapropéliens aux calcaires bitumineux, de ce fait le sens du paramètre  $Na_2O/K_2O$  s'inverse.

Le diagramme  $SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3$  sépare les sédiments marins des dépôts lacustres.

A l'inverse des pélites sapropélifères, il ne semble pas y avoir de concentrations exceptionnelles en Ni, Ga, V et Cu. Après un essai sur les schistes ampéliteux du Gothlandien de Feuguerolles (Calvados), on est amené à penser que, même si la matière organique présente un certain pouvoir absorbant, ce sont surtout les minéraux argileux qui sont responsables des accumulations observées dans les pélites. Il ne serait d'ailleurs pas surprenant que la matière organique agissant en catalyseur en augmente leur capacité d'absorption. La variation du pH qu'elle induit peut donner lieu à un léger accroissement de la distance inter-réticulaire des minéraux argileux (R. E. Grim, 1968).

Enfin, accessoirement, on a pu mettre en évidence qu'une partie du quartz des niveaux silicifiés du Virgulien de St-Champ (Ain) résulte d'une précipitation de la silice dissoute dans l'eau de mer par suite du  $\Delta$  pH dû à la décomposition des matières organiques. Ainsi, se trouve corroborée l'hypothèse de Cayeux (1935), considérant la substance asphaltique de dépôt contemporaine de la sédimentation.

## VI. LES CALCAIRES A FORAMINIFERES

### 1) Benthoniques

Il existe une apparente contradiction entre l'importance de la lignée détritique et la pauvreté en titane. Les concentrations moyennes sont fortement dispersées et seuls  $CaO, CO_2, Na_2O$  et  $H_2O^-$  ont des écarts relatifs inférieurs à 20 %.

Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont les plus élevés de tous les faciès étudiés, atteignant 10,79, par suite de l'association quartz - glauconie.

Le strontium présente des teneurs supérieures à 400 p. p. m. L'histogramme des fréquences du rapport Sr/1 000 Ca est plurimodale, mais le plus fort pic se situe dans l'intervalle (0,8 - 0,9).

En corrélation, MnO et  $\text{Na}_2\text{O}$  sont indépendants du milieu géochimique et les distributions des traces ne semblent pas induites par les majeurs, sauf en ce qui concerne Sr (lié à la chaux) et B (lié à la silice).

Exceptionnellement, le nickel et le cuivre présentent une distribution normale. Enfin, on a pu mettre en évidence qu'il y a plus de strontium dans les calcaires à Miliolites et plus de bore dans les calcaires à Nummulites qui ont également tendance à enrichir leur test en Pb, Ga, V et Cu.

L'absorption simultanée du plomb et du gallium par les Foraminifères benthoniques, fait du rapport Ga/Pb, une constante utilisable dans l'étude de ce faciès.

Les Foraminifères benthoniques jouent également un rôle dans la concentration de la silice et du cortège aluminopotassique de la glauconie, par remplissage *post-mortem* de leurs loges. Cependant, il semble que la faune subisse la géochimie du milieu, beaucoup plus qu'elle ne la transforme.

Dans le diagramme  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , les points représentatifs des échantillons se rassemblent sur et autour de la droite d'équation  $\text{SiO}_2 = 100 - 1,4 \text{ Al}_2\text{O}_3$ .

## 2) Planctoniques

Un seul étage abondamment échantillonné est concerné par cette étude : la craie sénonienne du Nord de la France.

L'homogénéité chimique est excellente. La phase détritique faible entraîne un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  inférieur à 1 et un paramètre  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ , dans 50 % des prélèvements.

Il y a en moyenne 400 p. p. m. de strontium, qui induisent un paramètre moyen Sr/1 000 Ca de 0,47 (mode dans l'intervalle 0,4 - 0,5). Ga/Pb, Pb/Sn et Ni/Cu  $\gg 1$ .

Il est difficile de déterminer le rôle exact de la faune dans le jeu des corrélations géochimiques, cependant, les Foraminifères sont responsables d'une accumulation du phosphore et du manganèse.

Enfin, ce faciès est parfaitement distingué par l'association des rapports CaO/MgO et  $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O}$  qui présentent ici leurs valeurs extrêmes (respectivement minimum et maximum) dans l'ensemble des sédiments étudiés.

## VII. LES CALCAIRES LACUSTRES

Par suite d'influences très variées, détritiques, chimiques et bio-chimiques, les concentrations moyennes des éléments sont extrêmement dispersées. Cependant,  $\text{Fe}^{2+}$  est très rare, tandis que  $\text{TiO}_2$  reste cantonné aux sédiments détritiques. Les concentrations en  $\text{MgO}$  sont extrêmement faibles (0,37 % en moyenne) et la pauvreté du magnésium vient tout de suite après les calcaires à Foraminifères planctoniques.

Par suite de la présence de porteurs clastiques, le strontium peut atteindre des concentrations remarquablement fortes dans les dépôts à influence détritique importante ; cependant, on ne peut affirmer avec Wolf et al. (1967) que  $\text{Sr}/1000 \text{ Ca}$  est plus bas dans les sédiments marins que dans les sédiments lacustres. En effet, il reste inférieur à 1 dans tous les dépôts d'origine chimique. Notamment, il est très faible dans l'Aquitainien de Beauce.

Ga et Cu, malgré les différences d'origines, conservent un écart relatif sur leurs teneurs moyennes inférieures à 10 %, Et il ne paraît pas que Ga soit plus concentré dans les sédiments carbonatés lacustres que dans leurs homologues marins.

$\text{Ga}/\text{Pb} \ll 1$  et  $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O} = 6$ , ce qui constitue la valeur la plus faible qu'il soit possible de calculer dans les différents faciès étudiés.

La présence du baryum en quantités mesurables dans certains échantillons permet de le faire intervenir dans les corrélations où il se révèle antagoniste de la chaux et lié à  $\text{Na}_2\text{O}$  et Pb.

$\text{Na}_2\text{O}$ , généralement indépendant, offre une forte fréquence d'activité.

Les couples ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ ) présentent un complet antagonisme pour tout ce qui concerne leurs liaisons vis à vis d'un même élément. Deux groupements indépendants s'opposent : ( $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ) d'une part, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{MnO}$ ) d'autre part, tous les membres de cette trilogie ayant d'ailleurs une distribution lognormale.

Les répartitions de B; Pb, Ga, Ba et Sr sont contrôlées par la silice, celles de V, Cu, Ni par la chaux.

Enfin, accessoirement, dans l'étude du détail des gisements, on peut remarquer que les sédiments exploités dans les faubourgs de Gannat (54) et leurs homologues (59), situés 8 km au S (région de Venzat) peuvent faire l'objet de corrélations stratigraphiques étroites à l'aide des concentrations en strontium (1 100 p. p. m. en 54 et 1 070 en 59) et en baryum ( $>> 200$  p. p. m.) qui leur concèdent la même zone d'alimentation détritique : le granite de Champ.

Par ailleurs, l'étude des variations de  $\text{SiO}_2$ , B, Sr,  $\text{MgO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , suggère un accroissement de salinité dans l'environnement géochimique du calcaire

de St-Ouen, ce qui confirme l'hypothèse lagunaire de Blondeau et al. (1967) basée sur l'observation paléontologique de *Discorbis bractifera*.

### VIII. LA FAMILLE DES ROCHES SEDIMENTAIRES CALCAIRES

#### 1) Propriétés chimiques

On précisera tout d'abord que quelque soit le faciès considéré, ce sont toujours les mêmes éléments, qui dans les calcaires présentent les concentrations les plus stables, soit :  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

La composition chimique moyenne est plus calcique, moins silicatée, magnésienne, manganifère et ferrifère que les ensembles présentés par Wedepohl (1969) ou Vinogradov et Ronov (1956). Cependant, ceci paraît normal, car les échantillons étudiés représentent dans la mesure du possible des roches contenant un minimum de résidu insoluble.

De même, si l'on considère les traces, le strontium est légèrement inférieur à ce que présentent d'autres auteurs (tableau V, volume II), du fait d'une liaison de cet élément avec la phase silicatée de certains faciès. Cependant, le rapport moyen  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$  (0,42), est conforme au mode déterminé par Kulp et al. (1952), soit compris dans l'intervalle (0,2 - 0,4). Les autres traces sont en accord avec les résultats des auteurs.

$\text{Pb}/\text{Sn}$  et  $\text{Ni}/\text{Cu} \gg 1$  ;  $\text{Ga}/\text{Pb}$  et  $\text{Cu}/\text{Pb}$  de l'ordre de 1, tandis que  $10^3\ \text{B}/\text{K}_2\text{O} = 8$ .

On signalera que différents calculs ont démontré que l'hétérogénéité numérique de l'échantillonnage n'avait véritablement d'importance que sur les teneurs en  $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , et  $\text{B}$ , cependant, la pondération ne change rien à la valeur moyenne du rapport  $10^3\ \text{B}/\text{K}_2\text{O}$ , tandis que le rapport moyen  $\text{FeO}/\text{MnO}$  : 9, est en excellent accord avec ceux de Strakhov (1957) ou Vinogradov et Ronov (1956).

D'une manière générale, on peut retenir que :

- pour une teneur en  $\text{CaO} > 52,5\ \%$  et des concentrations en  $\text{CO}_2$  correspondantes (41 %), l'origine chimique ou biochimique de la quasi totalité des constituants de la roche, est pratiquement certaine ;
- au-dessous de 49 % de  $\text{CaO}$  (38 %  $\text{CO}_2$ ), l'influence détritique est nette;
- moins de 0,1 % de  $\text{K}_2\text{O}$  ne peut correspondre qu'à un sédiment purement de précipitation chimique ou biochimique;
- une concentration en  $\text{TiO}_2 \geq 0,03\ \%$  est un indice sûr d'apport terrigène;
- le strontium varie généralement en sens inverse de la magnésie dans les sédiments dolomités;



- il y a moins de fer dans les faciès récifaux et à Foraminifères planctoniques que dans la moyenne générale (0,55 %), mais plus dans les faciès coquilliers, oolitiques et sapropélifères ;

- en ce qui concerne les discriminations de faciès, d'un point de vue purement quantitatif, on ne peut retenir que B, Sr, Ba parmi les traces étudiées. En effet, les autres éléments sont généralement faibles et leurs intervalles de variation réduits. Cependant, si accidentellement des fluctuations importantes affectent ces éléments en leur conférant des concentrations de quelques dizaines de p. p. m., on possède alors un excellent traceur utilisable à des fins de corrélations stratigraphiques ;

- le bore est en général < 10 p. p. m. dans les faciès oolitiques, récifaux, crinoïdiques et à Foraminifères planctoniques, mais > 10 p. p. m. dans les faciès lacustres, sapropélifères et à Foraminifères benthoniques ;

- un accroissement de salinité se perçoit par des augmentations du bore, indépendantes de  $\text{SiO}_2$ , associé à des accroissements du strontium, de la magnésie et très légers de la soude ;

- comme le supposent Kulp et al. (1952), les concentrations en strontium et par suite les rapports Sr/1 000 Ca peuvent être caractéristiques d'un environnement sédimentaire ;

- le baryum est un excellent indicateur de la proximité du rivage. Bloqué par les minéraux argileux transportés principalement par les feldspaths détritiques, lorsque Ba titre de très fortes concentrations, Na et K augmentent simultanément ;

- les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  varient généralement en sens inverse.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  si origine chimique dominante,

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  si influence détritique importante.

Ce principe se vérifie dans les analyses proposées par Wedepohl (1969) ; en effet à une influence plus forte de la phase détritique correspond un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à celui que l'on observe dans la présente compilation et bien entendu un paramètre  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  inférieur. C'est en fait le potassium, élément "détritique", qui est responsable des variations de ce second paramètre.  $\text{Na}_2\text{O}$  reste stable, alors que  $\text{K}_2\text{O}$  figure toujours parmi les éléments les plus dispersés ;  $\text{Na}_2\text{O}$  se situe lui, parmi les plus stables dans les faciès récifaux, coquilliers, sapropélifères, à Foraminifères benthoniques et planctoniques. Son titre moyen 0,07 % dans la présente compilation est identique à celui de Wedepohl, soit 0,08 %. Cette teneur est une caractéristique des calcaires sédimentaires.

Les variations de  $\text{MgO}/\text{CaO}$  sont intéressantes à condition de ne pas s'adresser à des calcaires dolomitisés.

Remarque : il est très utile de considérer non seulement le rapport de deux concentrations moyennes, mais parfois, également, la valeur moyenne des rapports de deux concentrations variables.

## 2) Corrélations - distributions

En ce qui concerne les relations statistiques, il faut remarquer que les corrélations apparaissent comme le résultat du pourcentage d'influence que chacun des faciès peut avoir au sein de la compilation finale. Dès lors, il est logique de considérer que toutes les associations de relations apparues au terme de l'étude de chacun des faciès sont des propriétés intrinsèques de ce faciès. Chacun d'eux se trouve donc caractérisé géochimiquement par une série de dépendances qui peut-être se recouperont mais dont les associations resteront particulières. D'ailleurs, il existe des corrélations qui n'apparaissent que dans certains faciès. Tels sont, par exemple, les dépendances de la trilogie ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga} - \text{P}_2\text{O}_5$ ) dans les calcaires oolitiques, tandis que l'antagonisme ( $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) ou la dépendance positive ( $\text{B} - \text{K}_2\text{O}$ ) sont des paramètres généraux. Du point de vue de ses liaisons confirmées, la chaux ne présente que des antagonismes avec les "majeurs-mineurs".

L'utilisation des corrélations multiples à trois variables (x, y, âges) permet de déceler depuis le Paléozoïque jusqu'au Tertiaire :

- une décroissance de la magnésie en fonction de la chaux, confirmant la relation bien connue de Chilingar (1956) liant l'âge aux variations du rapport Ca/Mg ;

- un accroissement du strontium en fonction de la chaux, vérifiant l'hypothèse de K. H. Wolf et al. (1967) ;

- une décroissance du fer ferreux aux dépens du fer ferrique : au cours des temps géologiques, le fer a tendance à se réduire au sein des sédiments carbonatés. Ce fait est corroboré par les observations de Ronov et al. (1959) dans les sédiments de la plateforme russe.

Dans tous les faciès, le bore suit les variations de la silice, tandis qu'en général, V, Cu et Ni suivent simultanément celles de la chaux; Ga et Sr se comportent de façon variable, Sn et Pb paraissent indépendants.

Certains éléments ont pratiquement toujours une même distribution, alors que d'autres évoluent selon les faciès.

En étudiant les rapports des distributions des éléments avec leurs liaisons aux phases majeures, on vérifie l'hypothèse d'Ataman (1967) (qui, étudiant divers types de roches sédimentaires suppose que les éléments à distribution normale seraient liés à la phase argileuse) et l'on peut énoncer les lois statistiques suivantes :

Dans les sédiments calcaires :

- Les éléments en traces qui procèdent d'une distribution normale appartiennent à la phase silicatée et sont situés au sein des structures cristallines correspondantes. Ils suivent les variations de la silice.

- Les éléments en traces présentant une distribution lognormale appartiennent aux phases intersticielles ou carbonatées et suivent les variations de la chaux.

Remarque :

Dans les phases intersticielles et carbonatées les éléments-traces suivent donc le mode de distribution (lognormal) selon lequel on les rencontre habituellement dans la majeure partie des roches.

La modification subie est donc, en première approximation, uniquement imputable à la phase silicatée et selon toute vraisemblance aux minéraux argileux et peut-être spécifiquement aux illites. En effet, les traces, liées à la silice, le sont généralement avec l'alumine et plus fréquemment encore avec la potasse.

Il se pourrait donc que la distribution arithmétique de certaines traces, soit simplement le reflet de celle, de même type, des minéraux argileux qui les ont absorbées.

Dans un essai de vérification de cette règle, la première voie qui logiquement semble s'ouvrir serait :

- d'extraire la phase argileuse d'un nombre suffisant d'échantillons calcaires ;
- de séparer la fraction illitique ;
- d'en calculer le pourcentage ;
- de déterminer par un test du  $\chi^2$  le mode de répartition de ces minéraux.

## B. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES

Les mêmes méthodes d'investigation ont été appliquées à l'étude d'un certain nombre de calcaires métamorphiques prélevés principalement :

- dans le Massif Central français
- dans le Bourbonnais
- dans les Vosges
- en Vendée

Puis en groupant l'ensemble des calcaires métamorphiques en une seule et même famille, on a pu comparer les résultats obtenus avec ceux fournis par les sédiments proprement dits et dégager les propriétés stables à travers le métamorphisme et celles susceptibles de varier.

## I. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS

Avant toute autre chose, il faut signaler l'apparition massive du baryum dans les gisements de cette région. C'est en effet la seule où cet élément intervient au cours des présentes investigations (donc avec des teneurs supérieures à 200 p. p. m.).

### 1) Les gisements de la Sioule

Un essai de corrélations stratigraphiques portant sur les trois gisements de Malmouche, Moureuille et la Chaume-des-Veaux, est positif. Une partie de ce premier travail a déjà fait l'objet d'une publication (P. Debrabant, 1967) et les résultats nouveaux, obtenus à partir d'éléments ou de méthodes qui n'avaient pas été utilisées alors, ne font qu'entériner les précédents résultats. Ce sont principalement :

- les exceptionnelles teneurs en baryum ;
- les concentrations élevées en strontium et le fait qu'elles induisent des rapports Sr/1 000 Ca du même ordre, impliquant des environnements sédimentaires voisins ;
- les hautes concentrations en étain et en gallium ;
- les répartitions simultanées du bore et du potassium, conduisant à des rapports  $10^3 \text{ B/K}_2\text{O}$  du même ordre ;
- la stabilité du rapport  $\text{MgO/CaO}$  ;
- l'identité des rapports  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$  ;
- l'étude géochimique des gneiss encaissant les lentilles de Malmouche et Moureuille qui titrent des concentrations en baryum identiques et accusent des augmentations simultanées de la teneur en Pb et Cu ;
- l'antagonisme (Cu - Ni) résultant d'un phénomène synmétamorphique en milieu carbonaté sulfuré (ce qui unifie géochimiquement les milieux originels).

Du point de vue des relations entre les trois gisements, celui de Moureuille sert de relai géochimique entre les deux autres, présentant avec l'un ou l'autre des gisements, de la Chaume-des-Veaux ou de Malmouche, des séries de paramètres chimiques ou de liaisons corrélatives beaucoup plus complètes que les deux autres gisements entre eux. Ainsi rassemblés en une seule et même famille de roches, il est possible de rechercher pour les calcaires métamorphiques de la Sioule, une origine commune en utilisant les propriétés mises en évidence dans les roches carbonatées sédimentaires.

Malgré une apparente complexité, la convergence d'un assez grand nombre de paramètres permet de déceler trois facteurs importants dans la définition de l'origine des calcaires métamorphiques de la Sioule :

- l'influence d'une phase détritique non négligeable,
- une salinité anormale du milieu de dépôt,
- des caractères sapropélicifères très nets.

En définitive, tout concourt à imposer que les sédiments générateurs de cipolins de la Sioule ont pris naissance en milieu lagunaire à caractère sapropélicifère, bénéficiant d'apports détritiques en provenance d'une zone d'alimentation sodi-potassique très proche.

Accessoirement, les concentrations et les corrélations mettent en évidence la migration du cuivre, du plomb et du fer ferreux vers les niveaux silicatés, périphériques ou interstratifiés. Leur commune affinité pour le soufre les invite, en effet, à suivre cet élément éminemment labile. Dès lors, il n'est plus possible de considérer la zone à sulfures qui borde les lentilles de cipolin comme un niveau repère d'origine antémétamorphique, mais simplement comme une conséquence du métamorphisme.

## 2) Les autres calcaires métamorphiques du Massif Central

Il s'agit essentiellement des cipolins de Savennes, dans la série du Chavanon et de Peyralbe, dans la série de la Moyenne Dordogne.

En ce qui concerne le premier gisement à composition chimique hétérogène et sur lequel une première étude avait permis un rapprochement avec les calcaires métamorphiques de Moureuille (Sioule), on a pu se rendre compte que des migrations synmétamorphiques, ainsi qu'une altération post-métamorphique, avaient assez profondément transformé la roche. L'utilisation des critères habituels ne donne de prime abord que de médiocres résultats. Avec la dispersion des concentrations chimiques, on se heurte à une multiplicité de possibilités qui ne permettent pas de fixer une origine certaine.

Cependant, l'utilisation des corrélations, sans préciser véritablement l'origine, permet d'éliminer à coup sûr les faciès planctoniques, récifaux et à Foraminifères benthoniques. La tendance la plus fréquemment rencontrée indiquerait une calcarénite.

L'accumulation des analogies d'ordre pétrographique et chimique avec la série de la Sioule, invite à rapprocher les deux ensembles carbonatés. Le calcul de l'identité des populations chimiques prend, en effet ici, toute sa valeur, démontrant que dans les deux régions les différences constantes sur les valeurs moyennes de 50 % des éléments ne sont pas significatives. Parmi les oxydes intéressés, on trouve la plupart des majeurs et de ce fait, dans les deux cas, c'est 94 et 95 % des environnements géochimiques qui ne sont pas significativement différents. A cette identité principale, on ajoutera une rigoureuse

exactitude de l'ordre de dispersion des traces (à l'exception du baryum < 200 p. p. m. à Savennes) et le fait que plus de la moitié des corrélations totales ayant résisté à la discrimination par les corrélations partielles sont communes aux deux gisements.

Ainsi, par le biais de cette corrélation "intergisements", on peut affirmer que les calcaires de Savennes se sont déposés dans des conditions de faciès voisines de celles des calcaires de la Sioule, bien qu'ayant bénéficié d'apports détritiques de natures différentes (à dominante calco-sodique à Savennes).

Accessoirement, grâce aux teneurs en strontium et en baryum des niveaux silicatés interstratifiés, on a pu rétablir la succession stratigraphique intéressant le gisement de la Barricade coupé en trois parties par des fractures subverticales.

Quant au cipolin de Peyralbe, très baryfère, la recherche de son origine aboutit également à un environnement sédimentaire voisin de ceux de la Sioule et de Savennes. Il procéderait d'une calcarénite feldspathique déposée au milieu lagunaire ou lacustre, certainement réducteur et subissant des apports clastiques d'une zone d'alimentation sodi-potassique. Le  $\text{CaCO}_3$  précipité servant vraisemblablement de ciment aux minéraux détritiques, cette alimentation devait être intermittente, étant donné l'hétérogénéité des analyses et surtout de la présence de bancs de calcaire relativement pur.

Étant donné l'identité des faciès retenus, il était normal de vouloir rapprocher les cipolins de Peyralbe de ceux précédemment invoqués. Cependant, toute tentative d'identification un peu élaborée aboutit à un échec quasi total. Si l'on observe quelques points de rapprochement avec la Sioule (au niveau des corrélations), il n'en existe aucun avec Savennes.

On peut donc conclure que si les différents calcaires étudiés dans le Massif Central ont pris naissance dans des faciès voisins, ils l'ont fait dans des environnements chimiques pouvant être très différents et dont le caractère était induit par le matériel détritique qui nulle part ne fait défaut. Cependant, en aucun cas, il ne fut possible de les rattacher au faciès récifal envisagé par Jung (1946).

## II. LE BRIOVERIEN CARBONATE D'ILLE-ET-VILAINE

Introduits à cet endroit, ces sédiments carbonatés anciens, prélevés dans les régions de Corps-Nuds et de St-Thurial, n'ont d'autre utilité que d'apporter un élément de comparaison sédimentaire, d'âge supposé voisin par Grolier (1965) de celui des calcaires métamorphiques du Massif Central.

Il s'est avéré impossible de rapprocher chimiquement ces calcarénites des cipolins de la Sioule. Dans leur grande majorité, les paramètres habituellement utilisés n'offrent pas de valeurs semblables. L'identification des populations chimiques aboutit à un échec total. Cependant, la dispersion des majeurs est identique à celle des cipolins et les deux environnements ont en commun 21 corrélations associant des couples semblables, dont la liaison ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ) qui leur est spécifique. Il se pourrait donc que le Briovérien carbonaté d'Ille-et-Vilaine constitue une extension très détritique du faciès de la Sioule avec une alimentation calco-sodique.

Parallèlement, en considérant les concentrations en Ba,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , B et Ga, ainsi que les variations des paramètres  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}.\text{K}_2\text{O}$ , on met en évidence un gradient d'influence détritique entre Corps-Nuds et St-Thyrial, le second gisement serait plus éloigné d'une même source d'alimentation clastique. D'autre part, la fonction  $\text{CaO} = f(\text{SiO}_2)$  qui caractérise les échantillons prélevés, est parfaitement linéaire. Elle suggère que la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est restée constante quel que soit l'éloignement de la zone d'alimentation. Les variations de concentrations des deux termes étant uniquement imputables aux apports détritiques.

### III. LES ENCLAVES CARBONATÉES DU BOURBONNAIS

Cette étude concerne avant tout le métamorphisme de contact et la comparaison géochimique du sédiment et du calcaire métamorphique devant lui correspondre.

#### 1) Gisements de Diou-Gilly et de St-Léon

Le calcaire métamorphique de la région de St-Léon n'est autre, selon Grandjean et al., (1940), que l'équivalent métamorphique du Frasnien de Diou-Gilly métamorphisé au contact du granite du Charollais.

Dans une première étude effectuée sur des échantillons prélevés séparément à Diou et Gilly, on constate qu'une certaine hétérogénéité se fait jour entre ces deux gisements quant aux éléments majeurs, tels Si, Al, Mg et en traces : Pb, Sr. Puis, en comparant l'ensemble des échantillons sédimentaires à ceux prélevés dans la carrière des "Gouttes Pommiers", il faut admettre qu'il est difficile de nier que leurs origines chimiques ou biochimiques soient sensiblement proches, bien que Diou-Gilly paraisse un peu plus détritique. Notamment, les échantillons récoltés à Diou présentent de nombreux paramètres géochimiques communs avec les calcaires métamorphiques :

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}/1\ 000\ \text{Ca}$ ,  $10^3\ \text{B}/\text{K}_2\text{O}$  et surtout l'association des rapports entre traces, rigoureusement la même d'un gisement à l'autre, soit  $\text{Ga}/\text{Pb} < 1$ ,  $\text{Pb}/\text{Sn} > 1$ ,  $\text{Cu}/\text{Pb} < 1$  et  $\text{Cu}/\text{Ni} \ll 1$ . L'étude des corrélations renforce ce rapprochement par des liaisons communes, les mêmes groupements intensément covariants, (tel  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ ), des distributions identiques pour le titane et la silice et le fait que l'estimation du pourcentage en Cu, dont la répartition est induite par  $\text{TiO}_2$ , est la même.

En définitive, on peut considérer qu'à St-Léon, Diou et Gilly, on se trouve en présence d'anciens faciès périrécifaux. Cependant, il est probable que les échantillons ont été prélevés dans des niveaux stratigraphiquement différents d'une même série.

De cette constatation, on peut conclure que le métamorphisme ne fait ni disparaître certaines liaisons par des migrations préférentielles, ni même changer leur signe ou le mode de distribution des éléments liés.

## 2) Gisements de Lardoisière, Ferrières et du Dauphant

L'intérêt de l'étude de ces trois gisements réside dans le fait qu'ils sont stratigraphiquement proches (d'âge viséen) et géographiquement peu dispersés (il y a 15 km du Dauphant à Lardoisière).

Aux calcarénites sédimentaires de Lardoisière, on peut opposer les calcaires métamorphiques de Ferrières et du Dauphant (métamorphisés par le granite du Mayet-de-Montagne et de Lachaux).

La détermination de l'origine du gisement de Ferrières s'effectue sans grande difficulté. Bien que certains paramètres appartiennent également au faciès crinoïdique, la quasi totalité d'entre eux converge avec précision vers un faciès initial à caractère récifal. Ceci élimine immédiatement la possibilité d'une quelconque corrélation stratigraphique entre le gisement de Ferrières et les calcarénites de Lardoisière.

Inversement, après avoir conclu à une origine de calcarénite au Dauphant, l'étude géochimique comparée de ce gisement et de celui de Lardoisière les rapproche très étroitement. En effet, après réduction des concentrations en  $\text{SiO}_2$  du Dauphant et estimation de la teneur initiale en  $\text{CO}_2$  (le second oxyde disparaissant au profit du premier lors du métamorphisme), l'identification des populations chimiques s'avère excellente malgré le manque de baryum à Lardoisière. Par ailleurs, les rapports  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\ \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont les mêmes et le diagramme ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) implique qu'en cas de métamorphisme, on observerait à Lardoisière des paragenèses identiques à celles du Dauphant : quartz + diopside + wollastonite (dans le même subfaciès).



De plus, dans les deux cas, les groupements covariants et indépendants sont constitués des mêmes termes tandis qu'à Lardoisière, la plupart des échantillons suivent la même loi qu'au Dauphant en ce qui concerne l'antagonisme ( $\text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ ), soit  $\text{CO}_2 = \text{exp. } (-1,2 \text{ SiO}_2 + 4,04)$ .

Enfin, indépendamment des relations mises en évidence entre ces trois gisements, par suite de la linéarité des fonctions  $\text{SiO}_2 = f(\text{CaO})$  ou  $f(\text{CO}_2)$ , on a pu calculer la composition minéralogique du terme ultime de la famille des "grès calcareux ou calcaires gréseux" à l'origine de la cornéenne du Dauphant, soit 0 % de  $\text{CO}_2$  dans les conditions du métamorphisme de contact développées par le granite de Lachaux.

On peut à présent conclure que l'opposition des phases carbonatées et silicatées peut être rigoureuse et linéaire dans trois cas :

- par précipitation constante de  $\text{CaCO}_3$  (St-Thurial)
- par métasomatose (Lardoisière)
- par migration centrifuge de  $\text{CO}_2$  au cours du métamorphisme (Dauphant).

#### IV. LES CALCAIRES METAMORPHIQUES DES VOSGES

Dans cet ensemble de gisements lenticulaires pouvant constituer un même horizon du terrain cristallophyllien (J. Jung, 1928), ont été particulièrement étudiées les lentilles du Noirceux, de St-Philippe, du Rauenthal, du Chippal, de Mandray et de Wisembach. Les deux dernières sont constituées de dolomite secondaire et laissent supposer 10 à 15 % de giobertite.

Les calcaires métamorphiques des Vosges sont caractérisés par une intense hétérogénéité de leurs compositions chimiques. A priori, le diagramme ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) les sépare en trois :

- les dolomies de Mandray et Wisembach (pôle dolomite),
- le gisement de Ban-de-Laveline (paragenèse : calcite - diopside - wollastonite),
- les gisements du Noirceux, de St-Philippe, du Rauenthal et du Chippal (paragenèse : calcite - diopside - forstérite).

Le diagramme  $\text{MgO} = f(\text{CaO})$  isole Ban-de-Laveline de tous les autres gisements, car non affecté par les imprégnations hydrothermales. En outre, ce diagramme présente les dolomies de Mandray et Wisembach comme le terme ultime de la métasomatose magnésienne des calcaires métamorphiques des Vosges et permet d'estimer :

- que la magnésie hydrothermale est environ cinq fois plus abondante que la magnésie originelle ou d'imprégnation synmétamorphique,
- que la dolomitisation secondaire fait intervenir d'autant plus de Mg extérieur à la roche qu'il y en avait plus après métamorphisme.

Du point de vue de l'origine des gisements et de leurs relations, seul Ban-de-Laveline se distingue véritablement des autres lentilles car n'ayant pas été touché par la métasomatose, il est ainsi possible de remonter au sédiment qui lui a donné naissance et qui n'est autre qu'un calcaire marneux peu magnésien.

Quant aux autres gisements, sans pouvoir invoquer des origines sédimentaires véritablement différentes, ni même un degré de métamorphisme plus ou moins poussé, le phénomène alchimique les sépare selon le degré avec lequel il les a touchés. A priori donc, il est difficile d'y déceler des analogies géochimiques évidentes, les anciennes relations pouvant être complètement obliérées. Si l'on arrive à discerner des renseignements d'ordre corrélatif, il est plus difficile d'atteindre le faciès originel d'un dépôt particulier. On remarque que la covariance des éléments des milieux suit les distinctions du diagramme ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) et représente en fait une fonction inverse de l'imprégnation par  $\text{MgO}$  :

- covariance faible : dolomie (Mandray - Wisembach)
- covariance moyenne : calcaires magnésiens et dolomitiques (St-Philippe, Rauenthal, Noirceux, le Chippal)
- covariance intense : Ban-de-Laveline

#### 1) Mandray-Wisembach

Les analogies chimiques des deux lentilles correspondantes distantes de 8 km sont d'une telle intensité que les gisements n'ont pas été séparés lors des études statistiques.

Avec des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $10^3 \text{ B}/\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  différant des autres gisements, mais voisins de ceux du Chippal, des dolomies ne sont pas sans rappeler ce gisement (en lame mince, on y distingue d'ailleurs encore des fantômes dolomitisés de minéraux de métamorphisme). Ainsi, le Chippal (à 2 km de Mandray) semble faire la liaison entre son groupe de gisements plus ou moins magnésiens et la dolomie proprement dite.

#### 2) St-Philippe - Rauenthal

Étudiés simultanément à cause de leur proximité (2 km), ces deux gisements, chimiquement hétérogènes, présentent une identité de population moyenne, avec 62 % des différences non significatives entre variances. En outre, ce sont les seuls carbonates à contenir simultanément un peu de baryum au voisinage d'un même encaissant à concentration en Ba identique. Enfin, les rapports moyens

$\text{CaO/Tc}^*$ ,  $\text{MgO/CaO}$  et  $\text{Sr/1 000 Ca}$  sont voisins tandis qu'en fonction de la distance à l'encaissant, on reconnaît simultanément dans les deux gisements, le passage des calcaires à phlogopite, puis à phlogopite et forstérite, puis "purs".

### 3) Le Noirceux - Le Chippal

Présentant tous deux des échantillons de calcaire très pur (malgré l'hétérogénéité stratigraphique du Noirceux) ces deux gisements sont chimiquement très proches.

L'identification statistique de leurs populations chimiques révèle que 57% des éléments parmi lesquels on trouve la plupart des majeurs, n'ont pas de concentrations moyennes dissociables d'une manière significative. Ceci représente 96 à 97 % de leurs environnements géochimiques; de plus, les rapports  $\text{MnO/FeO}$ ,  $\text{CaO/Tc}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Tc}$ ,  $\text{MgO/CaO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{CaO} + \text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{MgO}$  y sont semblables. En étudiant les corrélations, on s'aperçoit que les mêmes groupements covariants, tels  $\text{SiO}_2\text{-FeO-MgO}$ , contrôlent dans l'un et l'autre des deux gisements, la distribution des mêmes traces, telle Cu.

### 4) Propriétés communes à l'ensemble des calcaires métamorphiques des Vosges

Dans cet ensemble, à l'exception de Ban-de-Laveline, on peut distinguer un certain nombre de propriétés communes parmi lesquelles on signalera tout particulièrement:

- le groupement covariant commun  $\text{SiO}_2\text{-FeO-MgO}$  qui induit une série de corrélations identiques dans l'ensemble des gisements ou dans leur majorité;
- la distribution lognormale de la silice primaire et d'imprégnation symmétamorphique, les deux types pouvant coexister au voisinage de l'encaissant;
- des relations, non significatives dans les roches sédimentaires calcaires;
- les relations les plus intenses ( $\text{SiO}_2\text{-CO}_2$ ) et ( $\text{CaO - MgO}$ ) qui sont toutes deux des antagonismes, suggèrent qu'au cours des réactions symmétamorphiques, l'élimination du  $\text{CO}_2$  se fait au profit de la silice et celle du  $\text{CaO}$  au profit de  $\text{MgO}$ ;
- l'entrée du titane dans les phlogopites induit une dépendance ( $\text{K}_2\text{O - TiO}_2$ ) généralisée.

L'origine proprement dite de ces gisements ne peut être définie ni par les corrélations, ni par les compositions chimiques. Toutefois, ces données éliminent

---

\* : Tc : teneur en cations.

sûrement le faciès planctonique.

La majorité des gisements de calcaires métamorphiques des Vosges constitue un exemple où l'intervention des phénomènes diagénétiques est telle qu'il est impossible de remonter avec exactitude à leur origine sédimentaire. Compte tenu des corrections apportées aux compositions chimiques, il est probable que la plupart des lentilles représentent une association de calcaire à caractère pérorécifal (Le Noirceux, Le Chippal) alternant avec des bancs plus détritiques du type calcarénite (St-Philippe - Rauenthal)

#### 5) Le problème de l'imprégnation

Dans les Vosges, les lentilles carbonatées ne se sont pas comportées comme des systèmes fermés, peut-être parce que leurs gisements sont de dimensions réduites, entrecoupés d'injections de gneiss ou de pegmatite. Toujours est-il que des gradients d'imprégnation pour différents éléments tels  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  ou  $\text{Sr}$  se remarquent notamment à St-Philippe, au Rauenthal ou au Chippal.

La variation de pression partielle en  $\text{CO}_2$  qui doit régner à l'approche de l'encaissant, dépourvu de  $\text{CaCO}_3$ , peut être à la base d'un gradient de concentration en  $\text{SiO}_2$  qui ne serait qu'apparent. Mais les variations ne se répercutent pas identiquement sur tous les éléments de la phase silicatée. En particulier, le paramètre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  n'est pas constant. Une imprégnation exogène s'impose pour une partie du  $\text{SiO}_2$  et les deux phénomènes doivent vraisemblablement coexister.

La capacité de migration de  $\text{Fe}^{2+}$  peut être due :

- à la faiblesse de son rayon ionique,
- au remplacement diadochique de  $\text{Mg}^{2+}$ ,
- à son aptitude à suivre la phase sulfurée.

Une migration centrifuge s'impose pour  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Sr}$  et même  $\text{CaO}$  : du diopside se remarque dans le gneiss encaissant au contact et à proximité du contact (phénomène déjà observé à Moureuille dans le Massif Central français). Enfin,  $\text{Al}$  et  $\text{Ba}$  présentent des variations de concentrations faibles et anarchiques. Leurs teneurs en certains niveaux seraient à l'image des "colonnes filtrantes" de Termier (J. Jung, 1928).

#### V. ROCHES CARBONATEES METAMORPHIQUES DE VENDEE

Il s'agit essentiellement d'échantillons prélevés aux environs des Sables d'Olonne. Les cipolins de cette région sont en réalité des dolomies (92 à 96 % de dolomite à Sauveterre) ou des calcaires dolomitiques (15 % de

dolomite à la Fonsauze). Les cipolins de la Fonsauze constituent un niveau différenciant de ceux de Sauveterre. Ils sont non seulement moins magnésiens mais également beaucoup plus détritiques.

Les corrélations anarchiques suggèrent que la dolomitisation est secondaire à Sauveterre. Les analyses chimiques n'empêchent pas de penser que les roches carbonatées de cet endroit pourraient avoir été, à l'origine, un calcaire du type "Fonsauze" que la dolomitisation aurait dépourvu d'une partie de Pb, Cu, Ca et Sr.

## VI. LA FAMILLE DES ROCHES CARBONATÉES METAMORPHIQUES

On a tout d'abord élargi l'ensemble des données résultant de l'étude des gisements précédemment détaillés, en leur ajoutant des prélèvements provenant du Gothlandien de la région de Cassagnoles (Montagne Noire), de la région de Tournon (Ardèche), de Dun-le-Palletteau (Creuse), du Capo Tindari (Sicile). On notera qu'à partir des intervalles de variation de CaO, CO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, Sr et du rapport Sr/1 000 Ca, on peut attribuer au Gothlandien de Cassagnoles une origine crinoïdique, corroborée par le faciès sédimentaire que prend cet étage dans la région de St-André.

La compilation de toutes les "données métamorphiques" permet une comparaison avec les résultats provenant du travail équivalent effectué sur les roches sédimentaires.

En premier lieu, il faut noter que par suite de la dolomitisation et des apports détritiques plus importants ayant intéressé les sédiments d'origine de la plupart des calcaires métamorphiques étudiés, la composition chimique moyenne diverge sensiblement de celle des roches sédimentaires considérées précédemment. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, B, Ba (soit les éléments de la phase détritique) ainsi que MgO sont plus concentrés, tandis que CaO et CO<sub>2</sub> décroissent. Ceci n'empêche pas de constater que si certaines propriétés ont évolué, d'autres sont restées constantes lors du passage du sédiment à l'état de roche métamorphique.

### 1) Propriétés constantes

- les teneurs en Ga, V et Ni ne varient pas,
- le sens des rapports Ga/Pb, Pb/Sn, Cu/Pb est en général conservé, bien que Pb/Sn ne soit plus strictement supérieur à l'unité,
- SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O ne semblent pas séparés par des migrations préférentielles, car les paramètres SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O restent invariants,
- en corrélation, MnO, K<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demeurent parmi les oxydes les plus actifs,
- enfin, le résultat le plus important est décelé par l'étude de l'ordre de dispersion.

L'ordre de dispersion des majeurs, (à l'exception de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et l'ordre de dispersion des traces (à l'exception de Cu) sont rigoureusement identiques dans les roches carbonatées calciques, qu'elles soient sédimentaires ou métamorphiques. On peut donc en déduire, pour la plupart des éléments, que lors des processus de métamorphisme, il n'y a pas d'homogénéisation par diffusion ou d'hétérogénéisation par concentration préférentielle.

## 2) Propriétés soumises à des variations

Les variations de propriétés géochimiques, constatées lors du passage de la roche sédimentaire à son équivalent métamorphique, sont principalement dues à deux processus symmétamorphiques :

- les migrations préférentielles centrifuges ou centripètes,
- le passage d'éléments d'une phase dans l'autre, ou de l'interphase dans une phase cristalline.

A la première catégorie, on peut rapporter plusieurs phénomènes dont l'amplitude est très variable. Si la mobilité de l'élément est très importante, elle va changer la dispersion des concentrations, qui devient totalement différente. C'est le cas du phosphore, du sodium et du cuivre que l'on a dû extraire (au paragraphe précédent) des ordres de dispersion, pour identifier les roches sédimentaires et métamorphiques.

Le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  s'accroît et le sodium a tendance à s'accumuler vers les lentilles carbonatées. A l'opposé, le cuivre a tendance à se séparer du nickel dont il est le fidèle compagnon dans les sédiments carbonatés. Ses propriétés géochimiques l'obligent à suivre la phase sulfurée qui généralement semble migrer vers les zones silicatées. Dans cette migration, Cu entraîne une partie du plomb également chalcophile, d'où une relation (Cu - Pb) positive, très intense, caractéristique des calcaires métamorphiques. Ainsi, malgré sa grosseur, l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  est capable d'une certaine mobilité.

Cependant, les propriétés du plomb ne sont certainement pas aussi simples, car  $\text{Pb}^{2+}$  étant capable de remplacer partiellement  $\text{Ca}^{2+}$ , on constate une augmentation de sa concentration dans les roches métamorphiques. Il en est de même pour l'étain qui, comme le sodium, serait affecté de migrations centripètes. Les lentilles carbonatées se présentent vis-à-vis d'eux comme des pôles attractifs.

La dépendance positive ( $\text{CaO} - \text{CO}_2$ ), confirmée dans l'environnement sédimentaire, est infirmée par les corrélations partielles dans l'environnement métamorphique du fait de la migration beaucoup plus importante du  $\text{CO}_2$ , intensément antagoniste de la silice et de la répartition de la chaux entre les phases carbonatées et silicatées.

Aux variations induites par le passage d'une phase dans l'autre, on peut rattacher les comportements de Ga, V, B et même de Na et  $\text{CO}_2$ .

En effet, la liaison classique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Ga), non significative dans les carbonates sédimentaires, le devient dans les roches métamorphiques, suggérant ainsi que Ga a changé de phase pour suivre l'aluminium dans la phase cristalline où se concentre cet élément.

Il en est de même pour le vanadium (élément biophile) qui, dans les roches sédimentaires, avait généralement sa distribution contrôlée par la chaux. Au cours du métamorphisme, le vanadium, ou tout au moins une bonne partie de cet élément, entre dans la phase silicatée avec des valences compensatrices (F. Gordon Smith, 1963). Sa distribution, qui était nettement lognormale, devient ambiguë. La distribution du bore, lié à la phase silicatée, de généralement normale devient lognormale, tandis que le rapport  $10^3 \text{ B/K}_2\text{O}$  décroît. Par conséquent, une partie du bore a rejoint l'interphase par laquelle il émigre vers l'extérieur des lentilles carbonatées métamorphiques.

Le sodium, dont on a précédemment constaté par un autre moyen la migration centrifuge, change également de phase. En effet, généralement indépendant de l'environnement géochimique sédimentaire,  $\text{Na}_2\text{O}$  devient très actif dans les roches métamorphiques, étant donné sa fréquence d'intervention dans des corrélations confirmées. Il se trouve d'ailleurs étroitement lié au groupement covariant de la phase silicatée qu'il a donc rejoint après avoir quitté l'interphase.

Inversement  $\text{CO}_2$ , lorsque l'on considère sa fréquence d'intervention, n'occupe plus qu'un rang médiocre. De la phase cristalline, il est passé dans l'interphase, d'où il émigre vers l'extérieur.

Enfin, on constate que le rapport  $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$  s'accroît sensiblement, ce qui suggère qu'une partie du fer est réduite au cours du métamorphisme. On a de plus constaté, par l'intermédiaire des gradients de concentration, que le fer émigre vers l'extérieur. Mais au cours de ce processus  $\text{Fe}^{2+}$  se sépare de  $\text{Fe}^{3+}$ , moins mobile. Ceci est suggéré par le fait que la dépendance ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), décelée dans l'environnement sédimentaire, est infirmée par les corrélations partielles de la compilation métamorphique.

En définitive, l'étude détaillée des calcaires métamorphiques permet de conclure en énonçant, sans pour cela supposer exactes leurs réciproques, les règles suivantes :

- Si un élément d'une roche sédimentaire carbonatée a subi une variation importante dans la dispersion de sa concentration moyenne lors des phénomènes métamorphiques, il a été soumis à des migrations centrifuges ou centripètes.

- Si la distribution d'un élément d'une roche sédimentaire carbonatée change de forme ou si sa fréquence d'intervention dans les corrélations totales confirmées par les corrélations partielles, varie dans des proportions importantes lors des phénomènes métamorphiques, il a partiellement ou totalement changé de phase.

#### C. A PROPOS DE L'ENVIRONNEMENT DOLOMITIQUE

=====

Sans prétendre à une généralisation des résultats obtenus dans ce chapitre, cette étude d'un milieu carbonaté dolomitique a été entreprise dans le but d'observer si les méthodes applicables aux roches carbonatées calciques le demeureraient à propos des roches carbonatées magnésiennes. Les dolomies de Mandray (Vosges) et de Sauveterre (Vendée) ont, en effet, déjà fourni un certain nombre de données sur ce sujet.

Cette étude fut menée à bien à partir de 30 échantillons prélevés dans les dolomies géorgiennes de la Montagne Noire (région de Bédarieux) échantillonnées en trois zones :

- au S de Marcou,
- près de St-Etienne-Estrechoux,
- près de Taussac.

La partie essentielle du travail consiste en un essai de corrélations géochimiques entre les trois régions précitées.

Les compositions chimiques sont en général assez constantes ; cependant, la dolomitisation homogène à Taussac et St-Etienne est plus discontinue à Marcou où se remarquent des bancs de calcaire. Ainsi, une tentative d'identification des populations chimiques se révèle positive entre St-Etienne et Taussac, mais très médiocre entre St-Etienne et Marcou.

Néanmoins, les concentrations en carbonate sont identiques (de 94 à 96 %) dans les trois séries de gisements. Il en est de même pour les paramètres  $K_2O/SiO_2$  et  $10^3 B/K_2O$ , tandis que les rapports  $Ga/Pb < 1$ ,  $Pb/Sn > 1$  et  $Cu/Pb < 1$  y sont de même sens. L'intérêt de l'utilisation des corrélations est assez médiocre. En effet, les milieux sont hétérogénéisés par les dolomitisations secondaires, comme dans la dolomie de Mandray, et la covariance entre les éléments se révèle très faible dans chaque gisement. Ainsi, pour les relations stratigraphiques, l'étude des corrélations totales et partielles apporte beaucoup moins de connaissances que dans le milieu carbonaté calcique.

On relève pourtant dans chaque gisement l'intervention d'un même groupement covariant ( $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$ ) et la haute signification des



liaisons (FeO - MnO) déjà observée à Sauveterre, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ) relevée dans les gisements dolomités des Vosges et moins régulièrement ( $\text{K}_2\text{O} - \text{MnO}$ ) perçue à Mandray. Il se pourrait donc que le groupement invoqué soit une caractéristique du milieu dolomitique.

Accessoirement, l'étude des dolomies de la Montagne Noire permet de mettre en évidence l'évolution continue d'un gradient détritique de Taussac à Marcou par l'intermédiaire des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , B, Ba et des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Ce gradient corrobore le sens supposé pour la transgression cambrienne ; les gisements de Taussac se trouvaient à l'E de ceux de St-Etienne, avant l'intervention de l'accident qui les sépare. Cet accident se révèle ainsi coulissant et dextrogyre. Puis en utilisant l'amplitude des variations observées lorsque l'on passe de Marcou à St-Etienne, on peut évaluer que la valeur minimum du rejet horizontal de l'accident est de 5 km.

Enfin, en comparant les résultats des corrélations avec ceux obtenus dans les dolomies de Mandray et de Sauveterre, on peut penser que la faiblesse de la covariance du milieu est due à l'hétérogénéité induite par la dolomitisation secondaire. La distinction des dolomies primaires et secondaires pourrait donc être, en partie, basée sur la faiblesse de la covariance du milieu, caractéristique de la dolomitisation secondaire.

#### D. CONCLUSIONS

=====

1) Il est possible de caractériser géochimiquement la plupart des grands faciès carbonatés sédimentaires. Les difficultés les plus importantes apparaissent dans la distinction des environnements récifaux et crinoïdiques, ce qui confirme les hypothèses de Carozzi (1953) basées sur des études paléogéographiques.

2) Par comparaison avec les résultats évoqués ci-dessus, il est possible de remonter à l'origine de certains calcaires métamorphiques (Massif Central français, Bourbonnais). Ce fait ne peut être généralisé (Vosges), non pas tellement par suite de l'intensité du métamorphisme mais surtout par les phénomènes allochimiques, qu'il s'agisse d'imprégnation synmétamorphique ou secondaire.

3) En s'appuyant sur les concentrations en éléments, sur leurs rapports ou sur les nombreuses propriétés statistiques dans lesquelles on peut les faire intervenir, il est possible de relier géochimiquement des lentilles de calcaires métamorphiques distantes de plusieurs kilomètres et exceptionnellement de plusieurs dizaines de kilomètres.

4) L'étude des liaisons statistiques entre éléments et de leurs distributions permet de déterminer les phases auxquelles ils se rapportent et accessoire-

ment de préjuger les associations minéralogiques dans lesquelles ils interviennent.

5) L'examen de la variation des concentrations, des apports, des liaisons et des distributions en éléments chimiques permet de déterminer :

- a) dans les roches sédimentaires, le sens du gradient de l'influence détritique ;
- b) dans les roches métamorphiques, le sens du gradient de migration des éléments mobiles et leurs changements de phase.

6) La faiblesse de la covariance des éléments en milieu magnésien, peut être, pour la dolomie, l'indice d'une origine secondaire.

