

50376
1975
91-1

n° d'ordre : 547

50376
1975
91-1
01 1

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

MENTION : GEOLOGIE APPLIQUEE

par

Marie - Claude DUTERAGE

EVOLUTION GEOCHIMIQUE
DE L'ALBIEN DES CORDILLERES BETIQUES
DE LA PROVINCE DE MURCIE (ESPAGNE DU SUD)



L'association glauconite-phosphate du Bétique de Malaga
Essai de corrélation géochimique
avec l'Albien du Subbétique méridional

Soutenue le 7 octobre 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury	MM. A. BONTE	Président
	J. PAQUET	Examineur
	P. DEBRABANT	Rapporteur
	M. SLANSKY	Invité

Volume I

Monsieur le Professeur A. BONTE accepte de présider ce jury, je le remercie vivement de l'honneur qu'il me témoigne.

Monsieur M. SLANSKY, Chef du département Carte Géologique et Géologie générale au B R G M d'Orléans, spécialiste de l'étude des phosphates, a bien voulu m'éclairer de ses conseils et participer au jury. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. PAQUET pour m'avoir orienté vers ce sujet et m'avoir fourni les échantillons, tout en m'assistant de ses conseils expérimentés sur les problèmes des Cordillères bétiques. Je le remercie de bien vouloir juger ce travail et de participer au jury.

Monsieur le Professeur P. DEBRABANT m'a accueillie dans son laboratoire. Depuis trois ans, il s'est montré pour moi un guide attentif et patient. Il m'est agréable de lui exprimer ma reconnaissance et la joie que j'éprouve à travailler avec un tel maître.

Je remercie vivement Monsieur G. S. ODIN, spécialiste dans l'étude des glauconies, qui m'a fait bénéficier de son expérience, de ses conseils pratiques et de son temps.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs les Professeurs DURR de l'école des Mines de Douai et J. PROUVOST du laboratoire de minéralogie, sans l'aide desquels l'étude diffractométrique n'aurait pu être faite.

L'étude microchimique a été effectuée en collaboration avec Monsieur HENRY Professeur à l'EUDIL. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur MEUNIER, Professeur à l'Ecole des Arts et Métiers m'a initiée à l'informatique et m'a aidée à l'élaboration et l'utilisation d'un programme. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Dès mon arrivée au laboratoire, j'ai pu travailler dans un cadre à la fois sympathique et studieux grâce à la présence de J. DIDON, H. MAILLOT, A. HONESSOU, J. FOULON, L. DUTHOIT, mes collègues de laboratoire.

A mes parents, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée durant ces longues années d'étude, je dédie ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
AVANT PROPOS	1
I. PARTIE : ASSOCIATION GLAUCONITE-PHOSPHATE, ET TYPOLOGIE DE L'ALBIEN DE LA SIERRA DE ESPUNA	5
I . Généralités.	7
II . Mise en évidence des phases minéralogiques par le calcul de corrélation.	8
1. Comparaison avec la roche totale.	8
2. Corrélation entre les éléments des "insolubles".	9
3. Comportement des éléments.	11
4. Conclusion.	16
III. Distinction de plusieurs phases par le fractionnement granulométrique.	16
1. Histogrammes granulométriques.	17
2. Chimisme de la fraction fine.	24
3. Chimisme de la fraction riche en grains verts.	25
4. Chimisme de la fraction riche en phosphate.	26
5. Chimisme des fractions carbonatées.	28
6. Conclusion.	28
IV . Etude diffractométrique sur les "insolubles".	31
1. La carbonate-apatite.	32
2. Les minéraux argileux.	35
3. Particularité de l'échantillon 342.	37
4. Conclusion.	38

	Page
V . Etude de la glauconie.	38
1. Chimisme.	38
2. Etude diffractométrique des glauconies.	45
VI . Analyse microchimique par balayage.	49
1. Glauconie.	50
2. Etude des grains de phosphate.	57
3. Balayage dans un niveau induré.	57
4. Interprétation générale des données microchimiques.	58
VII. Conclusion : évolution verticale.	61
1. Evolution de la glauconie.	61
2. Evolution de la carbonate-apatite.	62
3. Importance des smectites.	65
4. Rapport entre glauconie et phosphate.	66
5. Induration des niveaux cohérents.	70
II. PARTIE : TYPOLOGIE DE L'ALBIEN DE LA SIERRA DE PONCE ETUDE COMPARATIVE AVEC L'ALBIEN DE LA SIERRA DE ESPUNA.	71
A. L'ALBIEN DE LA SIERRA DE PONCE.	73
I . Généralités.	73
II . Les "insolubles".	74
1. Comparaison avec la roche totale.	74
2. Corrélations entre les éléments.	75
3. Comportement des éléments.	76
4. Conclusion.	79

III

	Pages
III. Diffractométrie X.	79
1. L'illite.	79
2. Les smectites.	81
3. Autres minéraux.	83
4. Conclusion.	83
B. ETUDE COMPARATIVE DES SERIES ALBIENNES DE LA SIERRA DE ESPUNA ET DE LA SIERRA DE PONCE.	83
I . Généralités.	83
II . Etude comparative des séries 3, 6, 8.	85
1. Comparaison entre les "insolubles" des séries 3, 6, 8.	85
2. Comparaison entre la roche totale des séries 6 et 8, et les "insolubles" de la série 3.	87
3. Conclusion.	89
III. CONCLUSIONS GENERALES.	91
BIBLIOGRAPHIE.	97

LISTE DES FIGURES

Numéros		Pages
1	Extrait de la carte géologique de l'ouest de la province de Murcie. Répartition des affleurements Crétacé inférieur.	2
2	Pétrographie de la série (coupe de la Fuente blanca) et distribution verticale de Mn et Ca CO ₅ (d'après P. Debrabant et J. Paquet, 1975).	6
3 à 11	Histogrammes granulométriques de 9 échantillons de la série 3.	18-19
12	Résultats analytiques des fractions granulométriques de 9 échantillons répartis sur 9 tamis.	21-22
13 et 14	Diffractogrammes d'échantillons "insolubles" de la série 3 : 13 : bas de la série. 14 : haut de la série.	33
15	Diffractogrammes de l'échantillon "insoluble" 342.	36
16	Diffractogrammes des glauconies.	46
17	Liaison entre les apparitions des différentes phases minéralogiques de l'Albien de la Sierra de Espuña, les oscillations acido-basiques, et les variations oxydo-réductrices du milieu.	68
18	Diffractogramme d'un échantillon de la roche totale de la série 6.	80
19	Diffractogramme d'un échantillon "insoluble" de la série 6.	80

Numéros		Pages
20	Caractérisation des illites des séries 6 et 8 selon la méthode d'Esquevin (1969).	82
21	Différents types de relation entre la cristallinité de l'illite et le rapport d'intensité des pics (002) et (001) d'après G. Dunoyer de Segonzac (1969).	82
22	Schémas interprétatifs des milieux de sédimentation et de gènèse de la série Albienne étudiée à la Fuente Blanca.	94

LISTE DES TABLEAUX

Numéros	Page
1 Analyse chimique de glauconies "lourdes" d'après K. Smulikowski (1954).	41
2 Analyses chimiques des glauconites : teneurs rencontrées fréquemment dans la littérature.	43
3 Comparaison préalable entre les séries albiennes de la Sierra de España et la Sierra de Ponce.	84
4 Comparaison des "insolubles" des séries 6 et 8 d'une part et de la série 3 d'autre part.	86
5 Comparaison des corrélations des "insolubles" de la série 3 et de la roche totale des séries 6 et 8.	88

RESUME

L'étude chimique et microchimique des différentes classes granulométriques et de la phase "insoluble" des marnes et des calcaires phosphatoglaucosieux albiens met en évidence la coexistence de types minéralogiques qui évoluent avec la stratigraphie et le lieu et offrent des critères de leur syngénèse ou de leur allochtonie.

Cette évolution s'avère tant verticale qu'horizontale :

- elle montre que l'étude détaillée de la phase phosphatoglaucosieuse d'un sédiment apporte des possibilités réelles de définir le sens de l'évolution acido-basique et oxydo-réductrice du paléoenvironnement.

- elle permet l'amorce d'une reconstitution paléogéographique schématique qui cantonne les sédiments albiens de la Sierra de Espuña et de la Sierra de Ponce dans des provinces géochimiques différentes, dont l'une est soumise à de fréquents ralentissements de sédimentation.

Ce cloisonnement existe pendant la presque totalité de l'Albien : l'intercommunication des deux domaines ne pouvant être envisagée qu'à la fin de cet étage.

ABSTRACT

Albian marls and phosphatic and glauconitic limestones have been grained and washed in acetic acid. The grained and "non-soluble" fractions were studied by chemical and microchemical analysis. This work has shown that different mineralogical types were evolving with stratigraphy and locality, and has shown the way to knowing whether the sediments had been elaborated on the deposit area or far from it.

The characters of sediments are moving vertically and horizontally :

- they show that a detailed study of the phosphatic and glauconitic part of a sediment can actually define how the paleoenvironment and acid-base and oxidation-reduction reactions evolve;

- they allow to start a reconstitution of a paleogeographical schema that put the albian sediments of Sierra de Espuña and Sierra de Ponce in varied geochemical provinces. One of them is often affected with a slackening of sedimentation.

This unlikeness had almost been constant during the whole albian stage. A relationship between these two countries can be envisaged at the end of this stage.

AVANT PROPOS



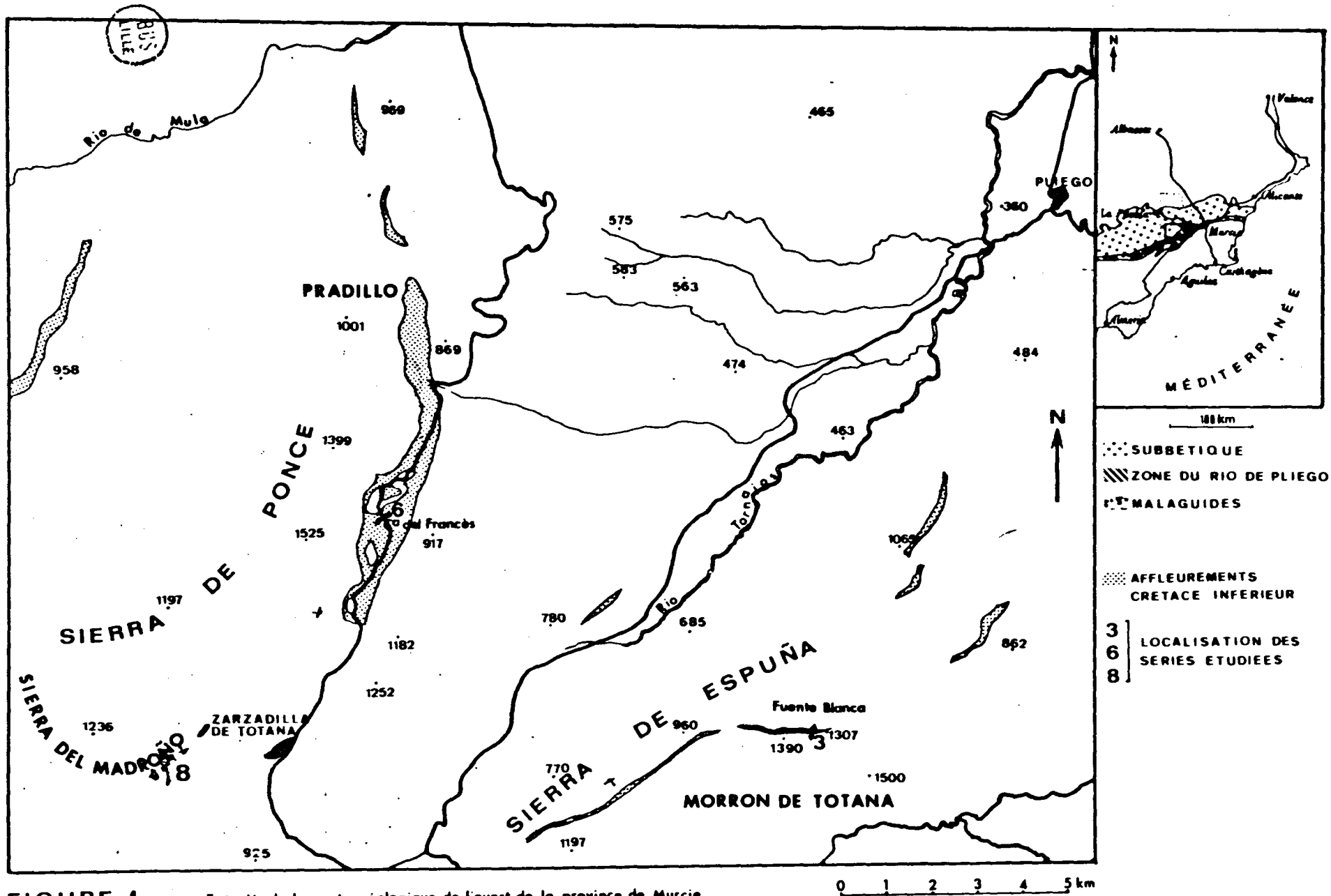


FIGURE 1: Extrait de la carte géologique de l'ouest de la province de Murcie
Répartition des affleurements crétacé inférieur (D'après J.Paquet, 1967)

AVANT PROPOS

Dans la province de Murcie (Espagne du sud), aucune liaison directe n'a été mise en évidence entre les zones internes et externes des cordillères bétiques. Le contact entre ces zones se trouve colmaté par une transgression débutant au priabonien, et n'est pas directement connu. C'est essentiellement la tectonique éocène (J. Paquet, 1973) qui a rapproché les Malaguides de la partie méridionale du subbétique.

Grâce aux associations faunistique, l'Albien (J. Paquet, 1967) a été daté dans ces deux ensembles :

- dans la Sierra de Ponce (Subbétique méridional)
- dans la Sierra de Espuña (Malaguides)

Une première étude de détail de ces deux séries a déjà été tentée d'une part dans la Sierra de Ponce par M. C. Dutérage (1973), avec mise en évidence de l'homogénéité pétrologique et l'unicité des sédiments albiens échantillonnés dans les zones du Madroño et du C° del Francès (fig. 1).

D'autre part, dans la Sierra de Espuña, la coupe de la Fuente blanca (fig. 1) a fait l'objet d'une récente mise au point sédimentologique et géochimique (P. Debrabant, J. Paquet, 1975). Cette coupe est intéressante à double titre. Outre qu'elle offre une possibilité de comparaison directe avec l'Albien de la Sierra de Ponce, elle permet l'étude de l'évolution verticale d'une série sédimentaire de type condensé et rythmique.

Dans ce cadre très général, nous avons deux préoccupations essentielles :

- apporter une contribution à l'étude de l'environnement géochimique sédimentaire défini par l'association carbonate - glauconie - phosphate. Ceci a pu se

faire sur les échantillons de la Fuente Blanca, en complétant et en précisant les informations connues au niveau de la roche totale;

- mettre en évidence les analogies ou au contraire les dissemblances pouvant exister entre les deux séries albiennes et en tirer les conséquences schématiques permises au stade de cette étude.

En fait, chacun des environnements sédimentaires comparés apparaît comme le résultat de l'antagonisme entre une phase carbonatée d'amplitude extrêmement variable, et une phase silicatée (ou phosphatée). Il était alors vain de vouloir tirer un élément de comparaison au niveau de la roche totale : l'effet chimique de cet antagonisme masquant tout autre critère même d'importance plus grande. Il était donc utile d'éliminer la phase carbonatée pour comparer directement les phases silicatées et phosphatées.

Vu l'existence ponctuelle (J. Paquet, 1967) de sédiments glauconieux dans la Sierra de Ponce, il n'y avait aucune raison de penser que les sources géochimiques des éléments constitutifs des deux séries étudiées soient différentes. Par ailleurs, le matériel résultant de l'élimination des carbonates s'est révélé chimiquement plus cohérent, et surtout plus riche en éléments métalliques donc en informations géochimiques.

Dans son aspect pratique, cette recherche a nécessité l'utilisation de techniques analytiques éprouvées, déjà existant au laboratoire d'accueil. Cependant il s'est avéré nécessaire d'aller au delà de ces moyens en adaptant et en mettant en oeuvre plusieurs nouvelles méthodes dont on trouvera le détail en annexe. Pour permettre une lecture plus facile, les tableaux de résultats analytiques ont été reportés en annexe (volume II). Leur numéro sera précédé de la lettre A afin de les distinguer de ceux du volume I. Les planches photo de microscopie électronique ont été reportées à la fin du volume II.

PREMIERE PARTIE

ASSOCIATION GLAUCONITE-PHOSPHATE

TYPOLOGIE DE L'ALBIEN DE LA SIERRA DE ESPUÑA

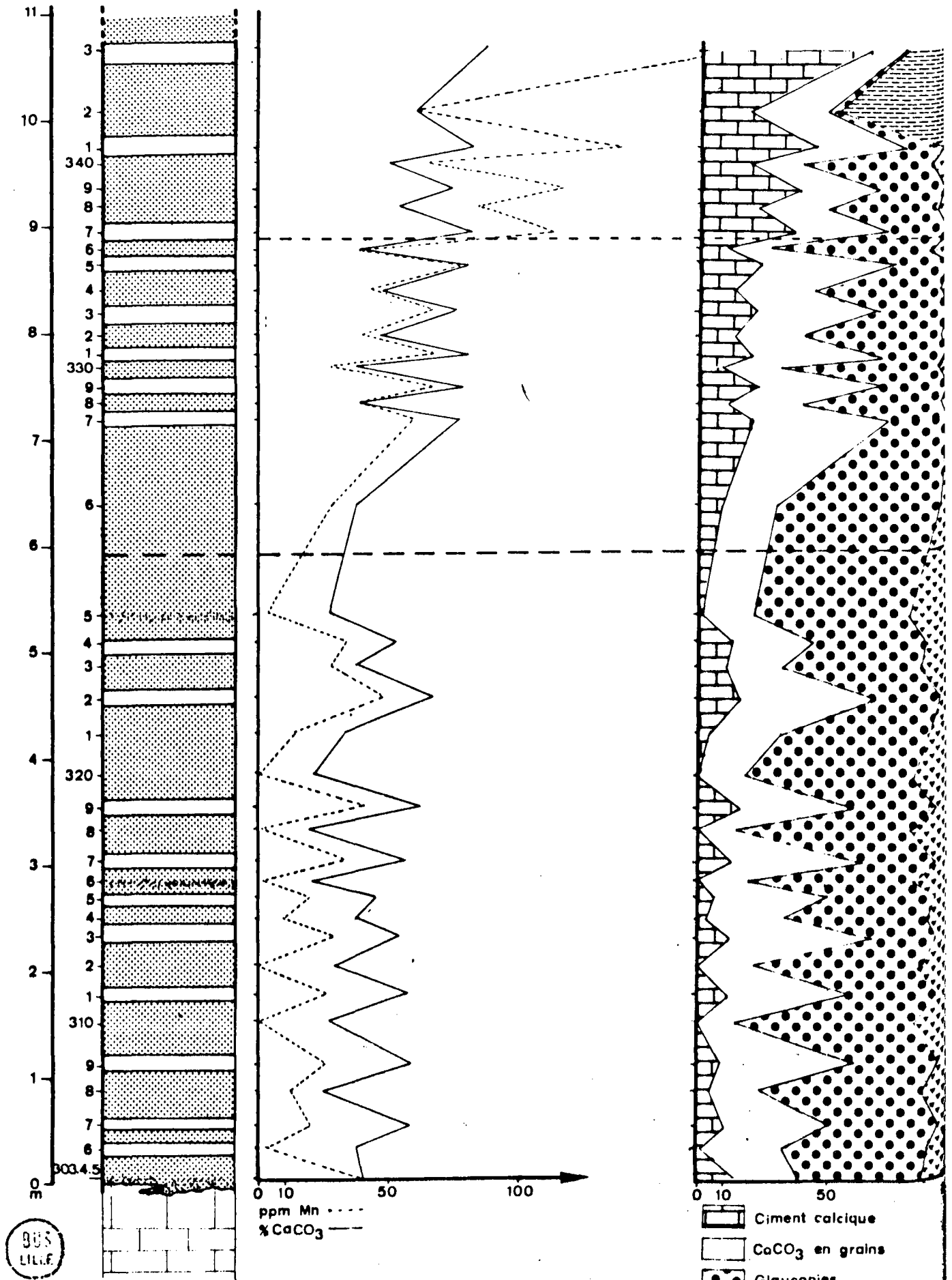


FIGURE 2 : Petrographie de la série 3 (coupe de la Fuente Blanca) d'après P. Debrabant et J. Paquet , 1975)

PREMIERE PARTIE :

ASSOCIATION GLAUCONITE - PHOSPHATE,

TYPOLOGIE DE L'ALBIEN DE LA SIERRA DE ESPUÑA.

I. Généralités.

Les sédiments glauconieux de l'unité de Morron de Totana, ont été échantillonnés à la Fuente Blanca, sur le flanc nord d'un anticlinal déversé vers le N.

Une variation verticale, ainsi qu'une alternance de niveaux meubles et indurés caractérisent cette série peu épaisse. Celle-ci repose sur les calcaires microcristallins du Néocomien et paraît remplir un réseau de fissuration de type karstique. Elle est surmontée par des calcaires fins du Turonien, qui débutent par un niveau à nodules phosphatés (J. Paquet, 1967).

Ces niveaux ont été datés Albien par *HEDBERGELLA WASHITENSIS* (N. et Y. Peyre, 1960, J. Paquet, 1967) et par la macrofaune : Echinodermes, Ammonoïdés (P. Fallot, 1943).

Les échantillons intéressant cette étude, prélevés dans l'ordre stratigraphique, sont numérotés de 303 à 343 et composent l'essentiel de la "série 3" définie par P. Debrabant et J. Paquet (1975). Ces auteurs, après avoir relevé la coupe sur le terrain, ont effectué l'étude pétrographique et géochimique : carbonatée, glauconieuse, et phosphatée (fig. 2).

La phase carbonatée est représentée par des débris de fossiles remaniés et par le ciment des niveaux indurés. Il y a eu recristallisation.

La glauconie est polymorphe : grains vert foncé altérés d'une part, et grains vert clair à bords francs ou en épigénie de débris d'échinodermes de loges de Foraminifères, ou de spicules d'autre part.

Le phosphate se présente sous quatre formes : ovoïdes, apatite cristallisée, dents de poissons, encroutements ou grains remaniés que j'appellerai "gravelles phosphatées".

L'étude pétrologique de la roche totale a mis en évidence une association Mn-CaCO₃, et une variation verticale du chimisme de la glauconie et des phosphates. Deux zones se distinguent :

- la série inférieure (303 à 324), où les teneurs en Al₂O₃, SiO₂, Fe sont stables dans l'insoluble calculé: la phase silicatée est homogène;

- la série supérieure (326 à 343), où les teneurs en Al₂O₃ et SiO₂ augmentent par rapport à la série inférieure. La quantité de fer s'y accroît jusqu'au niveau 336.

Cette variation affecte également les phosphates : la quantité de phosphore décroît dans la série supérieure.

Le tableau A 9 résume le chimisme de la série 3, à l'aide de 16 analyses d'échantillons prélevés et répartis sur une même verticale.

II. Mise en évidence des phases minéralogiques par le calcul de corrélation.

1. Comparaison avec la roche totale (tableaux A 9 et A 10)

12 échantillons, répartis sur la série 3 ont été attaqués à l'acide acétique pour éliminer les carbonates, donc leur influence sur les variations chimiques.

Après ce traitement, les concentrations de quelques éléments traces ne varient presque plus (Li, Cr, Ni, Zn), mais ceci n'est pas généralisable à l'ensemble des éléments constitutifs des "insolubles".

Le cobalt et le cuivre, non dosables dans la roche totale, le deviennent après l'attaque. Ils se sont donc concentrés dans les "insolubles". On peut en déduire que ces deux éléments n'appartiennent pas à la phase carbonatée.

La suppression de CO₂ n'entraîne pas une disparition du calcium, qui rest

en quantité importante, soit du fait de la présence des phosphates, soit par suite de l'intégration de Ca^{++} au niveau des phyllites.

Les variations verticales constatées dans le chimisme des échantillons n'ont pas disparu. Elles se traduisent par une augmentation de Si, Al, Fe vers le haut de la série, et une diminution de Na, P, au-dessus du niveau 326.

2. Corrélations entre les éléments des "insolubles".

2.1. Corrélations (tableaux A 11 et A 12).

Deux groupes s'opposent :

Si O_2 - $\text{Al}_2 \text{O}_3$ - Ti O_2 - Zn - Ni d'une part

$\text{P}_2 \text{O}_5$ - $\text{K}_2 \text{O}$ - Fe - Li - Cr d'autre part

toute corrélation entre un élément du premier et du second groupe est négative.

$\text{P}_2 \text{O}_5$ et $\text{K}_2 \text{O}$ sont indépendants.

2.2. Distributions (tableau A 13).

Si O_2 , Ti O_2 , $\text{P}_2 \text{O}_5$, ni, Zn, ont une distribution normale, $\text{K}_2 \text{O}$, Fe log-normale, Al, Li, Cr mixte.

Il y a en fait trois familles d'éléments :

- SiO_2 - $\text{Al}_2 \text{O}_3$ - TiO_2 - Ni - Zn

- $\text{P}_2 \text{O}_5$ -

- $\text{K}_2 \text{O}$ - Fe

$\text{K}_2 \text{O}$ et Fe n'ont pas la même distribution que $\text{P}_2 \text{O}_5$ et s'en dissocient. Les variations communes à ces trois corps ne sont dues en fait qu'à leur opposition au premier groupe d'éléments (Si, Al, Ti, Ni, Zn).

2.3. Analyse des "insolubles" à la lumière des résultats de corrélation.

Des changements dans les différentes teneurs existent au-dessus de l'"insoluble" 326 (tableau A 10):

- la diminution de Ca O , $\text{P}_2 \text{O}_5$, $\text{Na}_2 \text{O}$ et peut être Li ;
- l'augmentation de : Si O_2 , $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Ti O_2 , Fe et peut être Zn ;
- le rapport $\text{Ca O}/\text{P}_2 \text{O}_5$ est de 2 jusqu'à l'échantillon 325, et de 3,5 à partir de l'échantillon 326.

342 se distingue des échantillons précédent par :

- la diminution de $\text{K}_2 \text{O}$, Fe , Fe (II) ;
- l'augmentation de Si O_2 , $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Ti O_2 , Ni , Cu , Zn .

Les variations dans les teneurs en élément suivent une évolution verticale. Deux niveaux paraissent essentiels : 326 et 342.

On peut distinguer trois groupes d'éléments :

- diminuent au niveau 326 :

Ca O , $\text{P}_2 \text{O}_5$, $\text{Na}_2 \text{O}$.

- diminuent au niveau 342 :

$\text{K}_2 \text{O}$, Fe , Fe (II) , Cr .

- augmentent aux niveaux 326 et 342 :

Si O_2 , $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Ti O_2 , Ni , Cu , Zn .

Le lithium appartient aux deux premiers groupes : il a deux corrélations faibles et de valeur égale (tableau A 11), l'une avec $\text{P}_2 \text{O}_5$, l'autre avec $\text{K}_2 \text{O}$.

Le cobalt est en quantité faible. On peut le rattacher à aucun des trois groupes. Cependant, d'après le tableau A 10, le cobalt diminue progressivement de l'échantillon 310 à 342. Il est surtout opposé au troisième groupe d'éléments.

La teneur en magnésium est presque constante, mais augmente légèrement de l'échantillon 310 à 342 (tableau A 10). On peut rattacher Mg au troisième groupe d'éléments.

Le rapport $\text{K}_2 \text{O}/\text{SiO}_2$ diminue progressivement quand on monte dans la série, ainsi que $\text{SiO}_2/\text{Al}_2 \text{O}_3$, $\text{K}_2 \text{O}/\text{Fe}$. On remarque donc que la composition chimique des silicates varie progressivement du bas vers le haut de la série, avec un enrichissement

en Al et une perte en K que l'on constate aussi en faisant le rapport K_2O/Al_2O_3 . Ceci peut s'interpréter par une variation dans le chimisme des glauconies, ou par l'influence croissante d'une autre argile.

Aussi une évolution verticale progressive est probablement liée à des conditions de stabilisation plus oxydantes des minéraux (Fe (II)/Fe décroît), avec deux niveaux marqueurs : 326 et 342.

Nous étudierons le comportement chimique des éléments dans cette évolution.

3. Comportement des éléments (tableau A 10).

3.1. Silicium et Aluminium.

Les teneurs en silicium et aluminium, augmentent au niveau 326 mais Al_2O_3/SiO_2 varie peu : jusqu'au niveau 332, il oscille autour de 0,14. Ce rapport augmente ensuite jusqu'au niveau 342 (lorsque l'on s'élève dans la série). L'augmentation du rapport Al_2O_3/SiO_2 s'observe aussi dans les analyses de la roche totale. Il semble qu'après le niveau 332, la phase silicatée de "l'insoluble", s'enrichisse en aluminium.

3.2. Le potassium.

3.2.1. Potassium et Aluminium.

Le potassium est opposé à l'aluminium, sans, pour cela être antagoniste du silicium. La teneur en potassium diminue nettement au niveau 342 et coïncide avec une forte augmentation de Al.

La diminution de K_2O/SiO_2 vers le haut de la série, est liée à SiO_2/Al_2O_3 , ce qui souligne l'opposition essentielle entre K et Al, à l'intérieur de la phase silicatée.

3.2.2. Potassium et Fer.

Le potassium et le fer ont une corrélation positive entre eux. Le rapport K_2O/Fe varie peu. Un changement dans la composition chimique de la partie silicatée affecte le fer, le potassium et l'aluminium.

Un remplacement dans la structure des feuillets du couple ($\text{Fe}^{2+}-\text{K}^+$) par Al^{3+} pourrait être lié à un caractère plus oxydé du minéral glauconite : $\text{Fe(II)}/\text{Fe total}$, et $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ décroissent. Tous les éléments de la phase silicatée n'augmentent pas dans le même rapport quand les phosphates diminuent.

3.2.3. Potassium et sodium

A partir de l'échantillon 326 le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ diminue puis augmente au niveau de l'échantillon 336. Il semble que le sodium ne soit pas absolument lié au potassium comme c'est le cas pourtant fréquent dans les argiles.

Le sodium peut être en compétition avec le potassium pour occuper la valeur restée libre entre les feuillets des minéraux argileux. Mais, on sait que le potassium est plus facilement intégré car K^+ en solution ne s'hydrate pas, et garde un rayon ionique petit devant celui de Na^+ hydraté. De toutes façons, les variations du sodium semblent plutôt suivre celles du calcium : $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ demeure pratiquement constant (tableau A 10).

3.3. Le fer.

La quantité de fer augmente en 326 et diminue après le niveau 336. Par contre, le fer ferreux décroît progressivement de 310 à 342.

Le rapport $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ descend par palliers aux niveaux 312 et 326 mais se stabilise en 342. Si l'on admet que le fer est surtout dans les grains de glauconite on peut dire qu'une oxydation de ce minéral existe à partir de 312 et s'accroît en 326.

3.4. Le phosphore.

3.4.1. Le phosphore et le calcium.

A partir de l'échantillon 326, le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ augmente. En fait, en 326, une diminution intervient simultanément sur $[\text{Ca}]$ et $[\text{P}]$, en affectant particulièrement le phosphore.

Le phénomène s'inverse pour l'"insoluble" 336 : les rapports $\text{Ca O}/\text{P}_2 \text{O}_5$ et $\text{Na}_2 \text{O}/\text{P}_2 \text{O}_5$ sont anormalement faibles alors que les teneurs en $\text{P}_2 \text{O}_5$, en Ca O , et en $\text{Na}_2 \text{O}$ sont plus élevées (tableau A 10).

Cet "insoluble" contient donc plus de phosphate que les "insolubles" 332 et 342. Mais la phase phosphatée y est moins riche en calcium et en sodium.

3.4.2. Le phosphore et le sodium.

$\text{Na}_2 \text{O}/\text{P}_2 \text{O}_5$, constant jusqu'à l'échantillon 325, augmente brutalement à partir de 326. Ceci correspond surtout à une diminution du phosphore, nettement plus marquée que celle du sodium. $\text{Na}_2 \text{O}/\text{Ca O}$ est constant pour tous les échantillons. On peut donc constater qu'après le niveau 325, la participation du phosphore à la phase phosphatée diminue avec elle.

3.5. Le magnésium.

Le magnésium des "insolubles" de la série 3, a été peu affecté par l'attaque acétique. Aussi, les résultats d'analyse chimique sur l'"insoluble" ont-ils une valeur significative.

La quantité de magnésium reste à peu près constante dans les insolubles, avec cependant une tendance à s'accroître vers le haut de la série. Aussi Mg a-t-il été rattaché après le calcul de corrélation, aux éléments dont les teneurs augmentent aux niveaux 326 et 342.

3.6. Ti, Zn.

Le titane et le zinc sont associés à l'aluminium dans l'"insoluble" et augmentent en 326 et 342. Dans les minéraux argileux, le titane est un élément peu soluble qui remplace facilement Al ou Fe(III) dans les sites octaédriques. Le zinc peu remplacer Fe(II) ou Mg . Ainsi l'évolution verticale qui affecte les éléments majeurs, intéresse aussi les éléments en trace.

Le titane ($\text{Ti III} : \text{r.i.} = 0,69\overset{\circ}{\text{A}}$, $\text{Ti IV} : \text{r.i.} = 0,64 \overset{\circ}{\text{A}}$) remplace l'aluminium ($\text{Al III} : (\text{r.i.} = 0,57\overset{\circ}{\text{A}})$) ou le fer ferrique ($\text{Fe III} (\text{r.i.} = 0,67 \overset{\circ}{\text{A}})$) dans les

octaèdres. La valence 4 d'une partie du titane peut être compensée par la substitution dans les tétraèdres de Si(IV) par Al(III). Le remplacement de Si par Ti dans les tétraèdres semble difficile, vu la différence de taille entre ces deux ions.

3.7. Ni, Cu.

Le cuivre et le nickel ont une teneur élevée au niveau 342 (tableau A 10). Le calcul de corrélation associe le nickel à l'aluminium et au zinc (tableau A 11). Le cuivre n'est en teneur suffisante, pour être analysé, qu'au niveau 342. Entre 310 et 342, il y a une augmentation progressive de Ti, Zn à deux niveaux : 326 et 342 et, une augmentation de Ni et Cu uniquement au niveau 342.

Ce sont des métaux de transition de la première série. Ni(r.i. = $0,78\overset{\circ}{\text{Å}}$), Cu(r.i. = $0,72\overset{\circ}{\text{Å}}$), Zn(r.i. = $0,83\overset{\circ}{\text{Å}}$), sont voisins, et ont une valence 2. Ces éléments se trouvent facilement dans les hydrolysats. Ils ont des propriétés chimiques voisines de celles des alcalino-terreux. Leurs rayons ioniques sont du même ordre de grandeur que celui du magnésium (r.i. = $0,78\overset{\circ}{\text{Å}}$) et inférieurs à celui du calcium (r.i. = $1,06\overset{\circ}{\text{Å}}$). Aussi ces éléments peuvent-ils être absorbés dans les argiles et trouver entre les feuillets comme Ca, ou dans les octaèdres, comme Mg.

3.8. Li, Cr, Co.

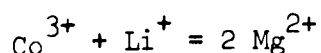
Le lithium et le cobalt ont des teneurs qui diminuent progressivement du niveau 320 à 342, sans hiatus.

Le lithium est le plus petit des alcalins. C'est un élément très hydraté en solution. Le comportement de Li est souvent semblable à celui de Mg, et il peut occuper des positions octaédriques. Or, Li évolue dans les "insolubles" de la série 3, à l'inverse de Mg. Ceci est probablement dû à un mécanisme de substitution dans le minéral argileux. Ce processus n'est possible que s'il existe un ion trivalent qui compense le déficit de charge et évolue dans le même sens que Li. Ce peut être Fe(III), mais on a vu plus haut que le fer ferrique augmentait dans le

même sens que Mg. Ce peut être aussi le cobalt qui, comme le fer, est bi ou tri-valent.

Il est à priori anormal que dans la triade Fe, Co, Ni, le cobalt se comporte différemment du couple (Fe-Ni) (le fer et le nickel augmentent vers le haut de la série, Co diminue). On peut tenter d'interpréter ce phénomène comme une conséquence d'états d'ionisation différents :

- le fer oxydé se substitue à l'aluminium;
- le nickel, de valence 2, suit Cu et Zn, il est donc soit absorbé entre les feuillets, soit au niveau des octaèdres;
- à l'état Co II (r.i. = 0,78Å⁰), le cobalt occupe des positions analogues à celles de Mg II, mais lorsqu'il est oxydé (Co III), il peut être substitué dans le réseau cristallin selon le schéma :



Donc à l'image du potassium, le départ de Li et Co, serait lié à un état plus oxydé du minéral. Ceci expliquerait la corrélation positive Li - K .

Il ne faut cependant pas exclure que le lithium peut aussi entrer comme Na, dans les activités métaboliques, et être lié aux phosphates, comme l'indique la corrélation Li - P .

Le chrome diminue brutalement au niveau 342. Cet élément peut occuper les octaèdres. Il ne semble pas affecté par une oxydation progressive comme le sont Fe (II), K, Li, Co, opposés à Mg, mais plutôt en opposition à Ni, Cu, Zn.

Une intéressante conclusion apparaîtrait dans l'étude du chimisme de la phase silicatée : les éléments affectés par une oxydation soit directement par augmentation de leur valence, soit indirectement par un phénomène de substitution, évoluent progressivement avec cependant une variation plus accentuée en 326. Ce sont Si, Al, Ti, Mg, Fe(III), qui s'opposent à K, Fe(II), Li, Co. Les autres éléments ont une variation marquée au niveau 342. Ce sont Si, Al, Ti, Ni, Cu, Zn qui s'opposent à K, Cr, Fe total. On remarquera que Si, K, Al et Ti sont affectés

par les deux phénomènes. La diffractométrie cernera les changements minéralogiques qui vont de pair avec les variations chimiques observées.

4. Conclusions.

Au niveau 326, la phase phosphatée évolue en diminuant par rapport aux silicates, d'où l'augmentation relative de la teneur en éléments majeurs tels que Si, Al, Fe.

La phase phosphatée regroupe principalement P, Ca, Na.

La phase silicatée, constituée essentiellement de glauconie, offre un caractère plus oxydé dans la zone supérieure de la série étudiée.

Au niveau 342, une brutale diminution de Fe, Fe(II), K, Cr, et une augmentation simultanée de Si, Al, Ti, Zn, Ni, Cu, conduisent à envisager l'apparition d'une nouvelle phase argileuse, à moins que la glauconie n'ait subi une altération très importante à ce niveau.

L'analyse chimique et le calcul de corrélation effectués sur les "insolubles" de la série 3, mettent en évidence trois groupes d'éléments autres que ceux de la phase carbonatée. Ainsi aux trois phases déjà observées par P. Debrabant et J. Paillet (1975), s'ajoute une phase alumineuse qui se développe vers le haut de la série.

- Nous tenterons d'identifier les phases minéralogiques et d'étudier l'évolution de chacune d'elle.

- Au niveau 342, une phase silicatée est moins riche en fer et contient plus d'aluminium que la glauconie. On essaiera de mettre en évidence la nature de cette phase silicatée.

- L'étude des grains de glauconie précisera le phénomène d'oxydation observé au niveau 326.

III. Distinction de plusieurs phases par le fractionnement granulométrique.

Après les analyses des échantillons de la "roche totale" et des "insolubles", il s'est avéré nécessaire de fractionner quelques échantillons en respectant l'intégrité

grité des phases minéralogiques.

Aussi, le tamisage a permis de retrouver dans chaque fraction la phase minéralogique dominante, et de chercher à l'aide d'histogrammes, la fréquence des éléments correspondant aux diverses phases.

Par ailleurs, les grains sont plus petits dans la série supérieure que dans la série inférieure. Cette différence de taille, constatée au microscope, peut être suivie de variations chimiques dans chaque fraction, au niveau de chaque phase dominante. On pourra définir l'importance et la nature de ces variations en exploitant les comparaisons entre résultats analytiques.

Neuf échantillons de la série 3 ont été fractionnés par granulométrie.

Ils sont répartis de la façon suivante :

305 : base de la série, à gravelles phosphatées.

310-318 : série inférieure.

325-326 : zone de transition.

330-336-339 : série supérieure.

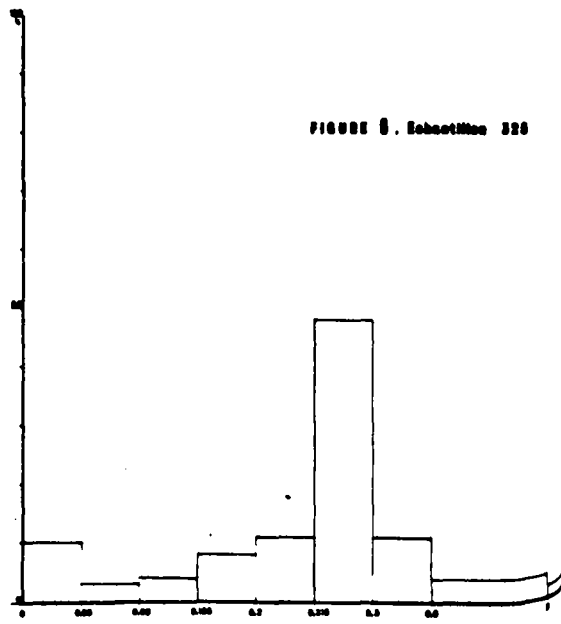
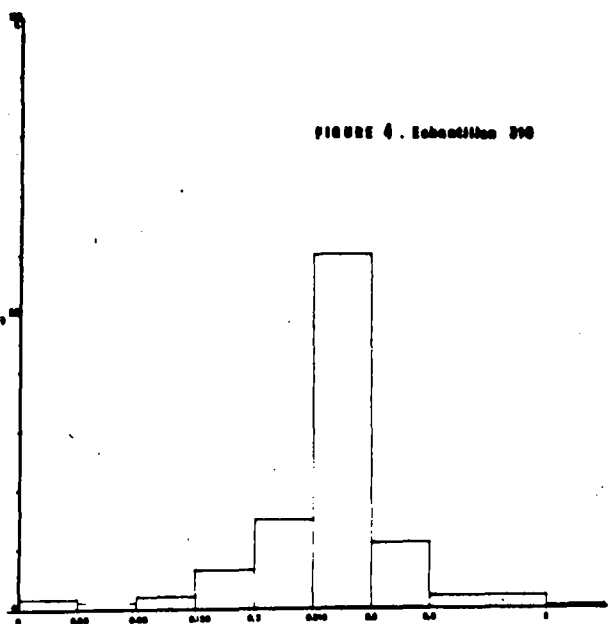
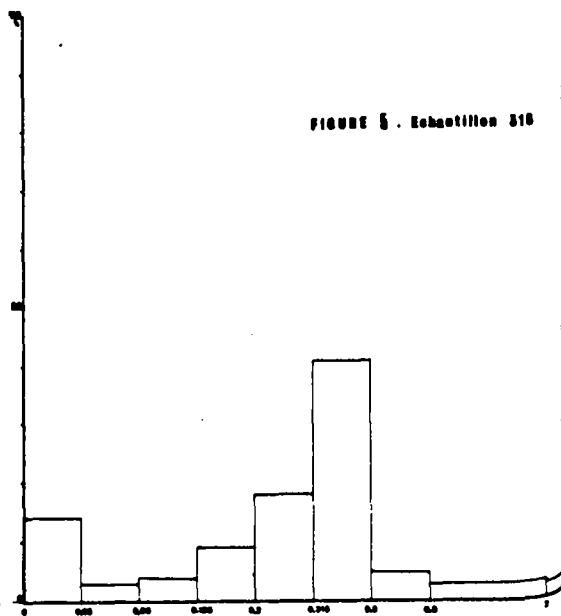
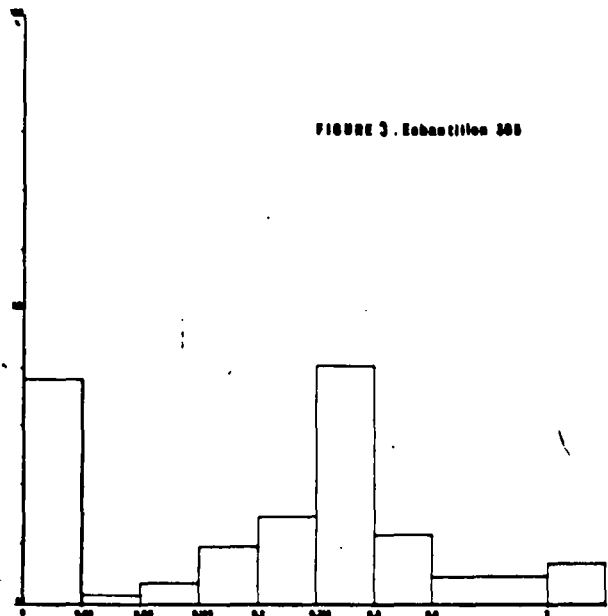
342 : zone sommitale de la série.

Chaque fraction suffisamment abondante, a fait l'objet d'une analyse chimique.

1. Histogrammes granulométriques (figures 3 à 11).

1.1. Aspect général des histogrammes.

Les échantillons du bas de la série, c'est-à-dire de 305 à 325 inclus, sont bien classés et présentent un optimum entre 0,315 et 0,500 mm (fig. 3 à 6). L'échantillon 305 contient des grains de grosse taille (supérieure à 0,8 mm de diamètre), qui sont représentatifs des gravelles phosphatées de la base de la série. Les échantillons 326 à 339 inclus, mal classés, ont leur optimum réparti en trois classes (entre 0,125 et 0,500 mm de diamètre) (fig. 7 à 10). L'échantillon 342, qui représente le sommet de la série, est bien classé (maximum entre 0,125 et 0,200 mm de diamètre); il possède une fraction fine très abondante (fig. 11).



FIGURES 3 à 6 : Histogrammes granulométriques de 5 échantillons de la série 3



FIGURE 7. Echantillon 320

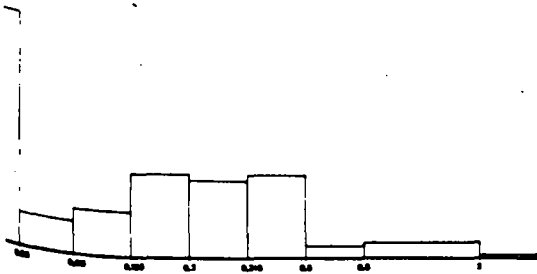


FIGURE 8. Echantillon 330

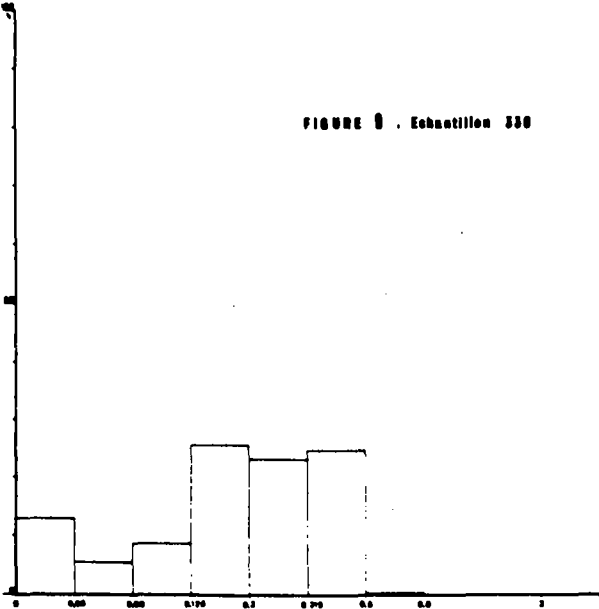


FIGURE 9. Echantillon 340

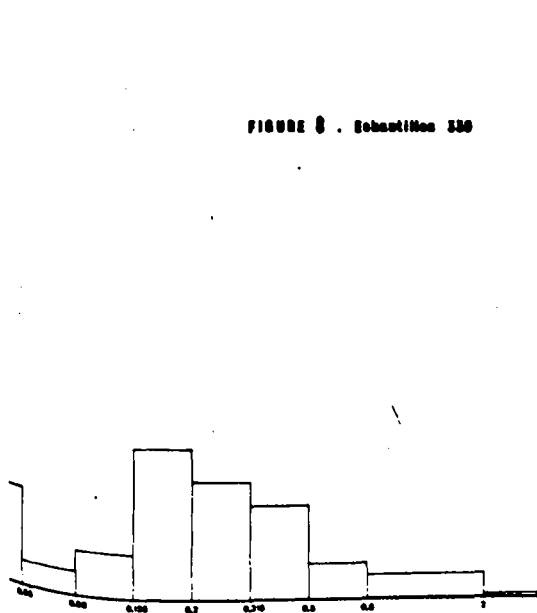


FIGURE 10. Echantillon 350

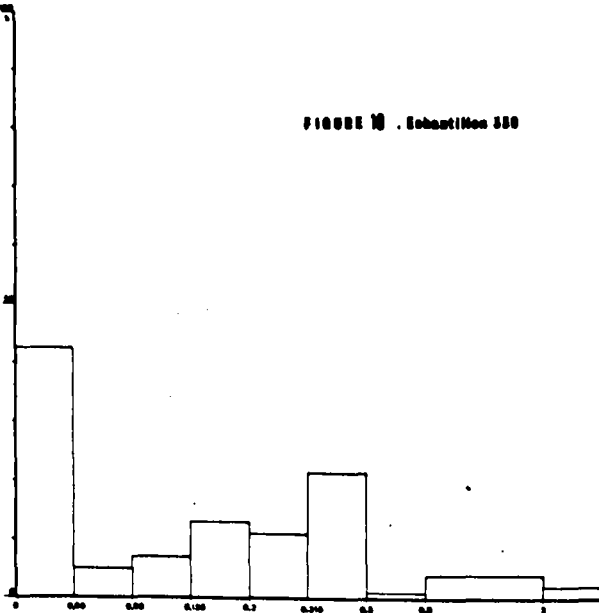


FIGURE 11. Echantillon 360

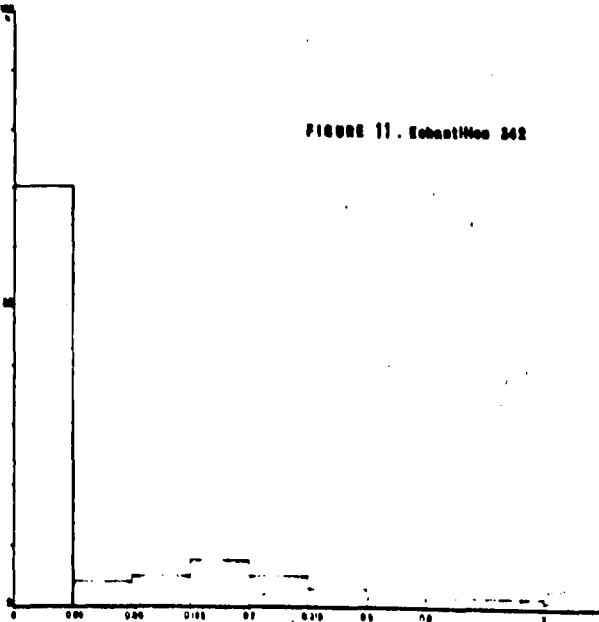
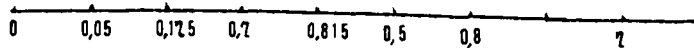


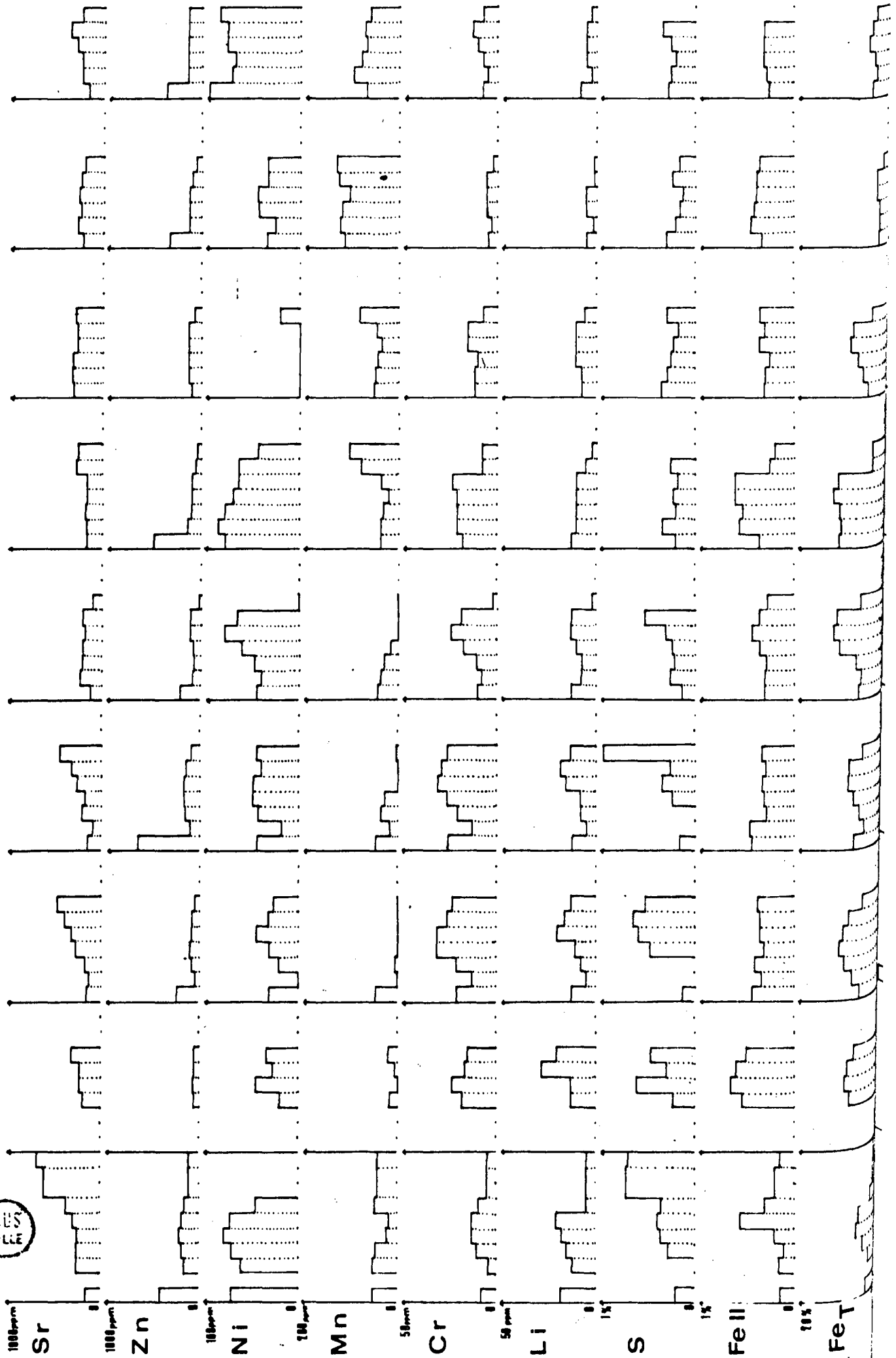
Figure 12 : Résultats analytiques des fractions granulométriques de 9 échantillons, réparties sur 9 tamis.

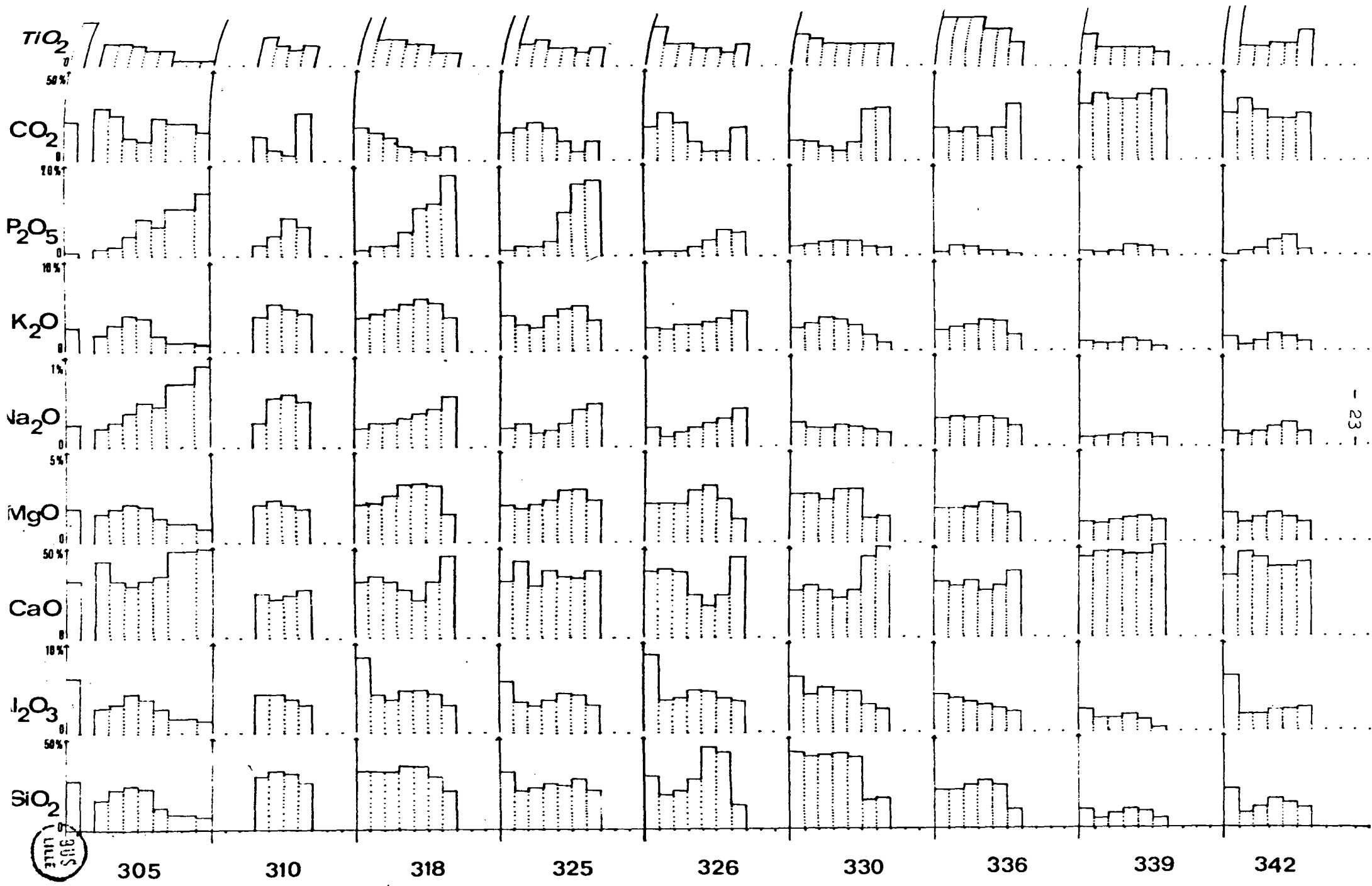
Cette figure résume les tableaux A 14 à A 22.

Pour chaque histogramme en ordonnée, est indiquée la teneur en chaque élément; en abscisse, l'échelle est logarithmique et donne la taille des grains (en mm) allant du plus fin au plus grossier :



BUS
LILLE





1.2. Résultats de l'observation : les différents grains.

Les différentes fractions qui composent les échantillons, ont été étudiées à la loupe binoculaire. Elles peuvent se grouper en quatre familles :

- la fraction fine;
- la fraction où l'on observe une majorité de grains verts, où se localise la glauconie;
- la fraction contenant des grains ronds lisses de couleur blanc à beige que l'on nommera "fraction phosphatée". En général, pour chacun des échantillons, les grains de phosphate sont un peu plus gros que les grains de glauconie;
- la fraction contenant surtout de la calcite, constituée de débris de fossiles que l'on nommera "fraction carbonatée".

2. Chimisme de la fraction fine (inférieure à 50 μ) (fig. 12).

On se rappellera que sur le terrain, ont été observés en alternance avec des niveaux meubles, des bancs consolidés par un ciment calcitique. Outre Ca CO_3 , la fraction fine contient des éléments de la phase silicatée tels que Si, Al, Mg, K, Ti, Cr, Ni, Zn en quantité notable.

Par rapport à toutes les autres fractions, la fraction fine contient beaucoup plus d'aluminium, de titane, et de zinc (tableaux A 14 à A 22, fig. 12), éléments marqueurs de l'"insoluble" 342.

Le cuivre n'existe que dans la fraction fine de l'échantillon 342. Aussi n'a-t-il pas été reporté sur les tableaux de résultats. Sa teneur est de 10 ppm.

Il y a peu de phosphore dans les fractions fines, de plus, pour l'échantillon 342 (tabl. A 22), cet élément est en teneur insuffisante pour être dosé dans cette fraction.

En associant le résultat d'analyse chimique de la fraction fine, les résultats donnés par l'analyse des "insolubles" de la série 3 et leur calcul de correction, on met en évidence une analogie réelle entre le groupe d'éléments dont les teneurs augmentent aux niveaux 326 et 342, et la fraction fine :

- les éléments Si, Al, Mg, Ti, Zn, Ni sont communs aux deux ensembles mentionnés ci-dessus;

- la fraction fine augmente dans la roche quand on monte dans la série, il en est de même pour les éléments cités ci-dessus, dans les "insolubles".

- le cuivre n'existe que dans l'échantillon 342, et à la fois dans l'"insoluble" et dans la fraction fine.

On peut donc dire que la "famille silicatée" définie à la suite des calculs de corrélations sur les "insolubles", est contenue principalement dans la fraction fine des échantillons. C'est le signe, soit d'une altération de la glauconie, soit de l'influence d'une argile.

3. Chimisme de la fraction riche en grains verts (fig. 12).

3.1. Localisation des grains de glauconie dans les fractions.

L'observation microscopique des différentes fractions, a révélé que les grains de glauconie diminuaient de taille à partir de l'échantillon 326 :

- Série inférieure : la dimension des grains est de 0,200 mm à 0,500 mm de diamètre.

- Série supérieure : la dimension des grains est de 0,125 à 0,200 mm de diamètre.

La diminution générale de la taille des grains coïncide avec l'augmentation de la fraction fine. On peut donc voir un changement dans les conditions de sédimentation, et envisager plusieurs possibilités :

- ou une influence détritique se matérialiserait dans la fraction fine, et irait à l'encontre des minéraux néoformés : phosphate et glauconie;

- ou les conditions chimiques du milieu deviendraient moins propices à l'élaboration de la glauconie et du phosphate dont la taille se réduirait;

- ou encore tout serait apporté, mais un transport plus lointain ou en provenance d'une autre direction, enrichirait le milieu marin d'une argile; celle-ci s'introduirait alors dans les fissures des grains de glauconie et de phosphate.

3.2. Teneur globale : évolution verticale (fig. 12).

Dans la fraction intéressant la glauconie, les teneurs en Si, Al, Mg, K, Fe, Li diminuent au niveau 339. Sachant que la fraction silicatée dominante est la glauconie, on peut admettre que le silicium, et les éléments des argiles de la "fraction glauconieuse" sont surtout localisés dans les grains verts.

Au-dessus du niveau 336, la quantité d'éléments marqueurs des glauconies dans la "fraction glauconieuse" est plus faible qu'au dessous de ce niveau.

La teneur en K diminue entre l'échantillon 325 et 326. Or, d'après plusieurs auteurs (J.F. Burst 1958, A. Cimbalnikova, 1971, P. Douillet, G.S. Odin, 1968), plus il y a de potassium dans les glauconies, mieux celles-ci sont cristallisées et tendent vers le minéral glauconite. D'après ce résultat d'analyse chimique la glauconie de la série inférieure est mieux cristallisée que celles de la série supérieure. Cette conclusion se vérifiera par l'analyse diffractométrique.

3.3. Composition chimique de la fraction glauconieuse.

Les éléments Si, Al, Mg, K, Fe, (fer total et Fe II), Li, Cr, Ni, Zn, ont un pic plus ou moins marqué, mais présent pour les 9 échantillons à la fraction granulométrique où se localise la glauconie. Ce maximum est opposé à un minimum de C, Mn (voir fig. 12).

La fraction glauconieuse contient toutes les traces analysées sauf Mn et Sr, ainsi que les éléments majeurs des argiles (Si, Al, Mg, K, Fe). Bien évidemment les marqueurs particuliers de la glauconie ont leur maximum localisé sur les tamis où la teneur en grains verts est la plus élevée. Ce sont K, Fe, Cr (voir fig. 12). Ceci correspond aux résultats déjà mis en évidence par l'analyse des "insolubles".

4. Chimisme de la fraction riche en phosphate (fig. 12).

4.1. Localisation des grains de phosphate.

Les grains de phosphate se situent surtout dans les fractions grossières (entre 0,315 et 0,800 mm de diamètre), échantillon 326 inclus (fig. 12).

305 contient, en plus beaucoup de phosphore au niveau de la fraction supérieure à 2 mm de diamètre caractérisé par les gravelles phosphatées de la base de la série (tabl. A 14).

Au-dessus de 326, les quantités de phosphore varient peu d'une fraction à l'autre (tabl. A 14 à A 22, fig. 12).

4.2. Teneur globale.

Brutalement, dès l'échantillon 326, la teneur globale en phosphore diminue (tabl. A 18 à A 22, fig. 12) et, sa localisation dans les fractions grossières est moins évidente.

4.3. Composition chimique de la fraction phosphatée (fig. 12)

Les variations de Na, Sr, S suivent celles de $P_2 O_5$. Ces éléments appartiennent donc surtout aux phosphates.

CO_2 es opposé à $P_2 O_5$.

K semble suivre les courbes de Na à partir de l'échantillon 326.

Li suit parfois les variations de $P_2 O_5$. Cet élément en trace se répartit entre la fraction fine, la glauconie, et les grains de phosphate, mais vraisemblablement pas dans les gravelles du bas de la série.

En ce qui concerne le potassium, ou bien cet élément est indicateur de la présence de la glauconie, et montre que les grains de glauconie et les phosphates sont à peu près de la même taille pour les niveaux 326 et 330. Ou bien, une partie de K est comprise dans les phosphates de ces échantillons.

La granulométrie complète les résultats obtenus à partir de l'étude des "insolubles" de la série 3 :

- Na et Sr se trouvent plus particulièrement dans la phase phosphatée;
- Li existe en trace dans les ovoïdes phosphatés;
- au niveau de l'échantillon 326, CO_2 , Na, Ca augmentent et $P_2 O_5$ et Sr diminuent. La phase phosphatée contient peut-être du potassium à partir de ce niveau.

- Le niveau 336 correspond à la taille la plus petite des ovoïdes phosphatées (entre 0,05 et 0,125 mm. tableau A 20). Ceux-ci sont plus petits que les grains glauconieux.

- Après le niveau 336, jusqu'au niveau 342, les ovoïdes phosphatés augmentent de taille (entre 0,2 et 0,315 mm. tableau A 22).

5. Chimisme des fractions carbonatées (fig. 12).

Le carbonate de calcium est abondant dans toutes les fractions. Il se localise surtout dans les fractions de 0,05 à 0,125 mm de diamètre, où l'on observe à la loupe binoculaire des débris de fossiles. Au-dessus de l'échantillon 326, le carbone est abondant dans les grains supérieurs à 0,315 mm. Nous avons vu que le carbone se substituait au phosphore dans les grains de phosphate. Mais dans ces fractions grossières, il existe aussi de la calcite cristallisée.

Les variations des teneurs en manganèse suivent celles du carbonate de calcium. La teneur globale du manganèse, comme celle du calcium et du carbone, est plus abondante au-dessus du niveau 326. L'observation des analyses chimiques de la roche totale (tableau A 9) indique cette liaison $Mn - Ca CO_3$. Et, si l'on tient compte de l'alternance (bancs indurés contenant beaucoup de $Ca CO_3$, bancs non cohérents) on remarque que l'augmentation de Mn et de $Ca CO_3$ se fait au niveau 322. Les niveaux 325 et 326 n'étant pas indurés, les échantillons correspondant contiennent peu de carbonates par rapport à la moyenne des échantillons.

6. Conclusion.

Aux résultats donnés par la granulométrie, on ajoutera les renseignements fournis par les analyses chimiques effectués sur les "insolubles" et la roche totale.

6.1. Les échantillons de la série inférieure.

L'analyse chimique des fractions grossières, montre que les gravelles contiennent pratiquement que du phosphate et du carbonate de calcium, ainsi que les traces liées à la phase phosphatée, sauf le lithium. Elles ne sont pas un

simple encroûtement superficiel.

D'après leur aspect réticulé il doit s'agir de débris d'organismes.

Les échantillons contiennent peu de fraction fine. Ils sont bien classés (maximum entre 0,315 et 0,500 mm) (figures 3 à 6). La taille de la glauconie est de 0,200 à 0,500 mm (échantillons 305 à 325). Les grains de phosphate ont une taille oscillant entre 0,315 et 0,800 mm (tableaux A 14 à A 18, fig. 12) (échantillons 305 à 326). Ils sont un peu plus gros que les grains de glauconie. La quantité de phosphore est importante (échantillons 305 à 325, fig. 12).

6.2. La transition.

Elle est essentiellement marquée par les niveaux 325 et 326 (tabl. A 18 et A 19).

De l'échantillon 325 à 326, la fraction fine augmente, des grains de glauconie plus petits apparaissent, les échantillons sont mal classés.

La taille des grains de phosphate diminue légèrement (0,315 à 0,500 mm pour l'échantillon 326). Un pic de carbone devient net dans la fraction grossière (entre 0,500 et 0,800 mm).

La quantité de phosphore diminue.

Le hiatus constaté au milieu de la série 3 par l'analyse de la roche totale existe au niveau de toutes les fractions minéralogiques composant la roche :

- dans la glauconie, la teneur en K diminue (niveau 326);
- dans les phosphates, la teneur en P diminue (niveau 326);
- la quantité de carbonate de calcium augmente (niveau 322);
- la taille des grains diminue (niveau 326);
- les échantillons deviennent mal classés (niveau 326).

6.3. Les échantillons de la série supérieure.

La fraction fine est présente dans tous les échantillons. La glauconie est de petite taille (maximum entre 0,125 et 0,200 mm) (échantillons 330 à 342). Le phosphore, en faible quantité demeure à peu près constant dans toutes les frac-

tions (échantillons 330 à 339) (tableaux A 10 à A 21, fig. 12).

Pour les échantillons 330 et 336, l'histogramme du strontium suit celui du calcium.

Ti et Zn, bien que surtout liés à la fraction fine, sont cependant répartis dans toutes les fractions pour l'échantillon 336 (tabl. A 20). Le titane est constant dans toutes les fractions de l'échantillon 330 (tabl. A 19). Ti et Zn augmentent vers les parties grossières de l'échantillons 342 (tabl. A 22). Il semble que la fraction fine, des niveaux 326 à 336, soit un facteur de contamination des autres fractions. Les échantillons 339 et 342 ne semblent pas affectés par ce phénomène.

En 336, une variation essentiellement chimique est mise en évidence.

Ce niveau, dans l'analyse des "insolubles", marque le commencement de la décroissance du fer, et sa phase phosphatée a une composition chimique approchant celle des échantillons du bas de la série (tabl. A 10 : $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$).

On remarque (tabl. A. 20) que le phosphore se localise dans la classe 0,05 - 0,125 mm. Les ovoïdes sont, contrairement aux autres échantillons, plus petits que les grains de glauconie.

Le potassium ne suit pas le phosphore. Na et Sr sont presque constants dans toutes les fractions.

Le niveau 336 peut s'inscrire dans le cadre de l'évolution de la série en ce qui concerne la phase silicatée, mais non en ce qui concerne la phase phosphatée. En effet, les "insolubles" 332 et 342 ont des rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ voisins, et les répartitions des éléments P, Na, dans les fractions granulométriques, se ressemblent pour les échantillons 330 et 339 (tabl. A 19 et A 22).

On peut en déduire les hypothèses suivantes :

- ou bien les petits ovoïdes de l'échantillon 336 ont subi un transport après s'être élaborés dans un lieu différent de celui du phosphate des autres échantillons ce qui expliquerait leur taille plus petite;

- ou bien les conditions biochimiques au niveau 336 étaient favorables à un autre type de synthèse phosphatée voisin, sans être identique, à celui du bas de la série (les ovoïdes formés sont moins nombreux et plus petits).

- ou encore une évolution dans les conditions chimiques de formation des phosphates (pH, Eh, température, composition chimique du milieu) peut atteindre son maximum au niveau 336 et régresser ensuite, ce qui engendrerait une discontinuité apparente.

6.4. Niveau sommital de série : échantillon 342

(tabl. A 22, fig. 11)

La fraction fine est très abondante. L'échantillon est bien classé, avec un optimum entre 0,125 et 0,200 mm, qui correspond à la taille des grains de glauconie.

Le phosphore a un maximum entre 0,200 et 0,315 mm. Les grains de phosphate sont un peu plus gros que les grains de glauconie.

L'histogramme du strontium suit à nouveau celui de $P_2 O_5$ à partir de l'échantillon 339.

Le titane abonde dans la fraction fine et dans la fraction la plus grossière. Il ne semble pas présent dans la glauconie, mais plutôt dans la carbonate apatite, là où CO_2 se substitue le plus à $P_2 O_5$.

Le zinc n'est abondant que dans la fraction fine.

Bien que les grains phosphatés semblent appartenir à une classe granulométrique différente de la glauconie, la répartition, entre les fractions, de certains éléments caractéristiques de ces minéraux, est semblable : Na, P, Sr et K, r (tabl. A 22).

V. Etude diffractométrique sur les "insolubles".

Allant de pair avec une étude chimique, une étude diffractométrique a été effectuée sur tous les échantillons de la roche totale et sur tous les "insolubles".

La diffractométrie X identifie les minéraux aux quels appartiennent les

éléments, et montre parfois une corrélation entre les variations de la teneur en un élément et la structure minéralogique de la phase à laquelle il appartient.

Pour permettre une étude comparative entre les diffractogrammes, les conditions d'analyse sont identiques pour tous les "insolubles".

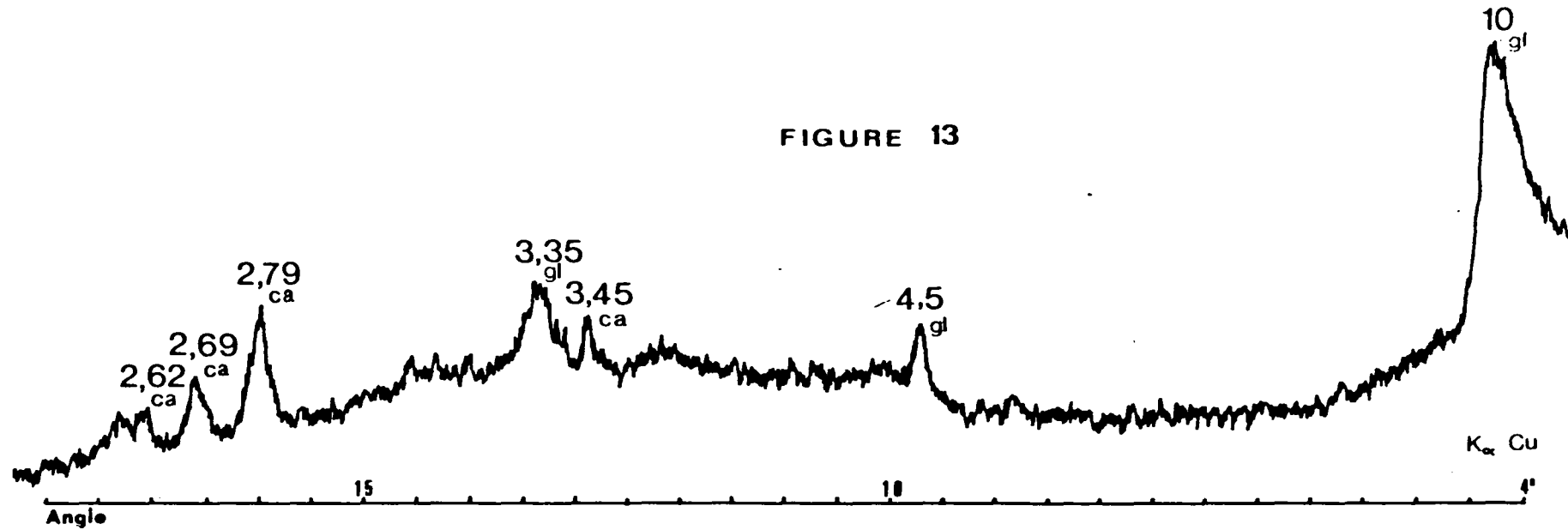
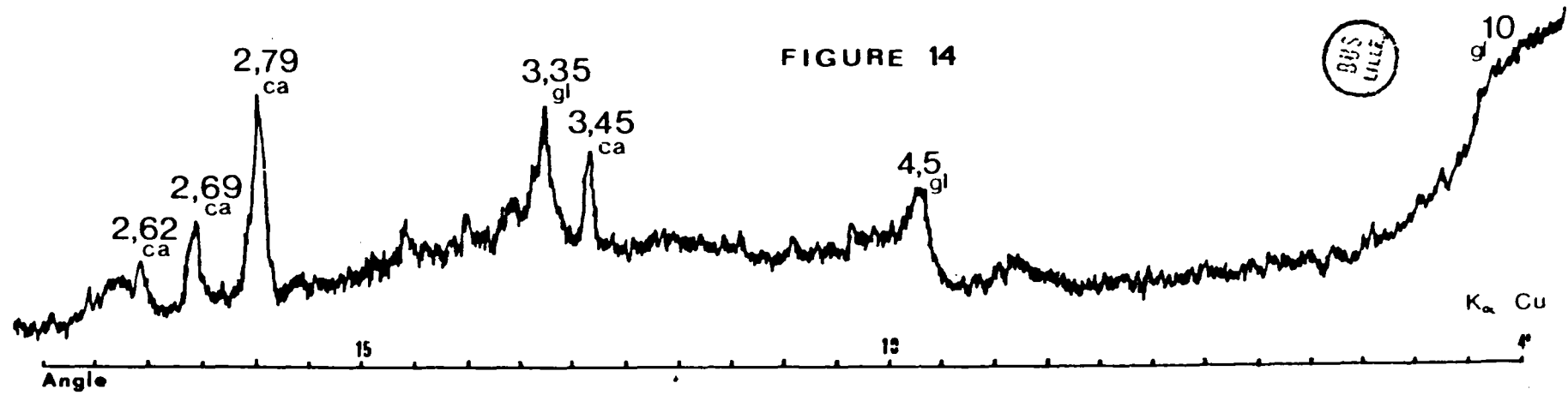
Deux minéraux essentiels sont mis en évidence : une phyllite de type glauconite et une carbonate apatite (figures 13 et 14).

1. La carbonate apatite.

Trois pics apparaissent à 2,60 Å, 2,69 Å et 2,79 Å dans les "insolubles" sauf pour l'échantillon 326. Ces pics sont plus nets pour les échantillons au-dessus de 326 que pour ceux au-dessous de ce niveau. Ils peuvent définir un minéral du type Wilkeite, de formule globale : $Ca_5 [(P,S,Si,C)O_4] O_3(OH)$ (J.L. et L.S. Dans). Ce minéral n'est en fait que le membre intermédiaire d'une série de carbonate-apatite où le calcium est remplacé par Sr, Mg, Na, K, le phosphore par S, Si, C.

D'après les travaux de laboratoire de D. R. Simpson (1967), la cristallinité de l'apatite s'accroît lorsque l'on précipite un cristal, à partir de solutions à concentrations en phosphate de plus en plus faible dans la solution. Plus les pics sont nets, mieux l'apatite est cristallisée. D'après les analyses des fractions granulométriques (fig. 12), les grains phosphatés de la série 3 contiennent moins de phosphore au-dessus de 326. Là, la carbonate apatite est mieux cristallisée et contient moins de phosphore.

L'échantillon 326 ne présente pas les pics de carbonate apatite, bien qu'il contienne du phosphore. Ce niveau a déjà été retenu plus haut comme une zone de changements dans la sédimentation de la série 3. Ainsi, l'étude chimique de la fraction phosphatée extraite du fractionnement granulométrique, indique que l'échantillon 326 a une teneur globale en phosphore semblable à celles du haut de la série. Mais, les grains de phosphate de 326 ont la même taille que ceux des échantillons du bas de la série (entre 0,315 et 0,500 mm de diamètre). Il semble que, pour les grains ronds, lisses et beige, ne soient pas formés d'une carbonate apatite.



*Diffractogrammes d'échantillons "insolubles" de la série 3
fig 13 : bas de la série - fig 14 : haut de la série*

aussi bien cristallisée que pour les autres échantillons.

A la suite des analyses chimiques effectués sur la roche totale, les "insolubles", et les fractions granulométriques, on peut rechercher les relations "carbonate-apatite - autres phases minéralogiques" des échantillons, et les conditions physico-chimiques de formation et d'évolution du minéral.

On sait, que la barrière calcaire, au-dessous de laquelle s'élaborent phosphorite et glauconite, et au-dessus de laquelle se forme la calcite, se situe à pH 7,8 (W. C. Krumbein et R. M. Garrels, 1952).

Il y a un hiatus dans le chimisme des échantillons du haut de la série au niveau 336 :

- les ovoïdes sont petits, et peu nombreux;
- la teneur en phosphore dans les phosphates est élevée;
- la quantité de fer total commence à diminuer;
- Fe(II)/Fe ne varie pas par rapport aux niveaux encaissants;
- on rencontre de grands cristaux de calcite dans la roche;
- la teneur en carbonate de calcium dans la roche totale, est du même ordre de grandeur que celle des niveaux meubles compris entre 326 et 336;
- à partir de ce niveau, la quantité de manganèse augmente nettement vis à vis du carbonate de calcium (fig. 2);
- la composition chimique et le diffractogramme de la glauconie ne varient pas; il n'apparaît donc pas de changement brutal dans le Eh;
- la calcite demeure abondante, donc le pH de l'environnement était élevé.

Il semble donc qu'à partir du niveau 336, les conditions acido basiques et oxydo réductrices varient peu. Mais, la composition chimique du milieu évolue. En particulier, le fer décroît consécutivement à une augmentation de l'aluminium. Le domaine de stabilité n'est plus celui de l'association glauconite-phosphate, mais celui d'une argile et de la calcite : l'amorce de la transformation se fait au niveau 336.

Remarque 1.

Des travaux récents (L. Oter, 1974, P. Debrabant in Colbeaux J.P. et A.L. 1975) montre qu'un durcissement de niveaux carbonatés, de même type que ceux de la série 3 : association carbonate-glauconie-phosphate, est en relation avec un accroissement du manganèse. Le même s'observe dans la série 3, et si l'on considère Mn comme indicateur de durcissement, on dégage de la figure 2 deux niveaux marqueurs :

- 322 où les teneurs en Mn s'élèvent progressivement dans les niveaux indurés;
- 336 où ce phénomène s'accroît brutalement.

Remarque 2.

Les divergences constatées entre CO_2 et P_2O_5 lors de l'analyse des fractions granulométriques, peuvent être dues à une variation de pH au moment de la formation du minéral (D.R. Simpson, 1967). Elles peuvent être liées à une variation de la température du milieu environnant. Des courants chauds favoriseraient la fixation du CO_2 , et des courants tièdes, celle de P_2O_5 (R.A. Gulbrandsen, 1969). De toute façon, la substitution ionique de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} proposée à la suite des expériences de L.L. Ames (1959), est difficile, vu l'encombrement différent de ces deux ions. Mais le passage du carbonate au phosphate, s'explique assez bien par la différence de solubilité entre ces deux complexes (Y. Nathan et J. Lucas, 1972).

2. Les minéraux argileux.

Le minéral argileux dominant dans les "insolubles" de la série 3 est la glauconite. Elle est bien cristallisée jusqu'à l'échantillon 325, avec un pic étroit à 10 \AA . A partir de l'échantillon 326, ce pic s'élargit.

Pour les "insolubles" du bas de la série, la glauconite dominante est de type 1M (monoclinique).

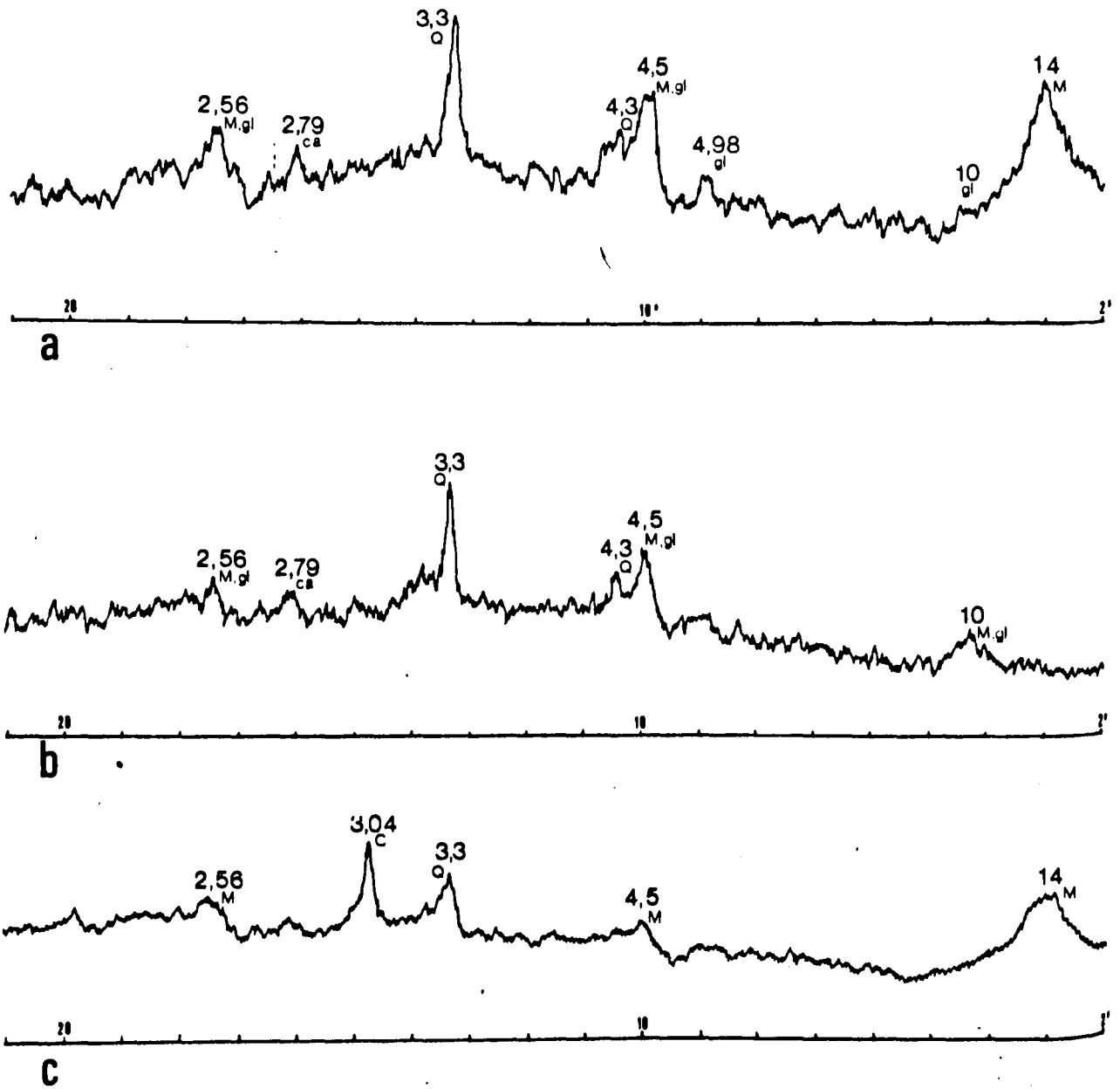


FIGURE 15
Diffractogrammes de l'échantillon 342 "Insoluble" (rate K_{α} Cu)
a: sédimenté
b: chauffé
c: fraction fine sédimentée



Pour les "insolubles" du haut de la série, la glauconite dominante est de type 1 Md (monoclinique désordonné).

L'échantillon "insoluble" 342, outre la glauconite de type 1 Md, contient un minéral de type smectite.

Lorsque l'on parcourt la série de bas en haut, les niveaux 326 et 342 correspondent à deux changements diffractométriques. Ce type d'analyse confirme les données chimiques et bibliographiques (M. H. Manghani, J. Hower, 1964) : à une glauconite mieux cristallisée, correspond une teneur plus élevée en potassium.

3. Particularité de l'échantillon 342 (figure 15).

3.1. "Insoluble" de l'échantillon 342.

La diffraction X révèle la présence d'un minéral argileux dont le pic à 4° se déplace vers 10° après chauffage à 550°C , et vers 17° après traitement à l'éthylène glycol. Ce minéral est de type smectite, (fig. 15a, 15b).

Il y a un peu de quartz dans l'échantillon, mais on n'a aucune certitude sur son caractère hérité des smectites.

De toute façon, l'existence de smectite coïncide avec la diminution de K et de Fe, et l'augmentation d'Al et de Mg par rapport à la glauconite.

3.2. Fraction fine de l'échantillon 342.

Nous avons vu que pour l'échantillon 342, la fraction fine était importante, tandis que des concentrations en éléments caractéristiques de la phase silicatée (Al, Zn, Ti) varient d'une manière antagoniste à celles de certains éléments caractéristiques des glauconies (Fe, K, Cr). La diffractométrie de la fraction fine de l'échantillon 342, montre que l'argile dominante est de type smectite (fig. 15c).

A partir des résultats chimiques obtenus sur les fractions granulométriques fines, on peut déduire que cette smectite contient les éléments suivants :

Si, Al, Mg, Ti, K, Fe, Li, Cr, Ni, Zn, Cu. Par rapport à la glauconie, elle est plus riche en Al, Mg, Ti, Ni, Zn, Cu. Ce sont les éléments dont la teneur augmente quand on s'élève dans la série. Ce qui est en accord avec les calculs de corrélations effectués sur les "insolubles".

L'opposition K - Al constatée à la suite des calculs effectués sur les "insolubles", est donc due à l'apparition d'une smectite dans la fraction fine.

4. Conclusion.

Les échantillons de la série 3 présentent un hiatus chimique au niveau 326, quand on monte dans la série. Cette discontinuité se traduit par un caractère moins ordonné et plus oxydé de la glauconite, et un caractère plus basique de la carbonate apatite.

Au niveau 336, la composition chimique du dépôt change. Les éléments des smectites ont leurs teneurs qui augmentent dans l'"insoluble", et s'accroissent dans la fraction fine. Au niveau 342, cette argile domine. Elle peut être soit héritée, soit néoformée, mais la présence de quartz laisse supposer un apport détritique.

V. Etude de la glauconie.

Après une séparation magnétique, un fractionnement au bromoforme met en évidence l'existence de quelques grains de glauconie dont la densité est supérieure à 2,9.

1. Chimisme.

L'analyse chimique des divers grains de glauconie définit la composition de ces grains et révèle, les variations qui peuvent exister entre les glauconies du bas de la série, et celles du haut de la série.

Les échantillons 315 et 318 sont représentatifs de la moyenne des échantillons de la série inférieure. L'échantillon 326 correspond au hiatus mis en

évidence au milieu de la série 3. L'échantillon 330 est représentatif de la moyenne des échantillons de la série supérieure.

Les grains de glauconie sont malheureusement peu nombreux dans les échantillons du haut de la série. Aussi n'est-il pas toujours possible d'obtenir de fraction suffisamment importante pour réaliser rationnellement les analyses chimiques des grains verts des échantillons 336 et au-dessus.

On distinguera quatre ensembles analytiques :

- glauconie lourde de la série inférieure.

Les échantillons 315 Br 1,2,3., 318 Br 1,2,3. sont la réunion de trois fractions lourdes, 1 étant la plus lourde;

- glauconie lourde de la série supérieure.

Nous n'avons obtenu de quantité suffisante de glauconie lourde que dans l'échantillon 326 Br 1. L'échantillon 330 contient aussi de la glauconie lourde, mais en quantité insuffisante pour être facilement extraite et analysée;

- glauconie légère de la série inférieure.

La glauconie légère du bas de la série est représentée par les échantillons 315 Br 6, 318 Br 6, 318 Br 7;

- glauconie légère de la série supérieure.

Dans le haut de la série, la glauconie légère est représentée par les fractions : 326 Br 5 et 330 Br 5.

Les échantillons 315 Br 4,5 et 318 Br 4,5 correspondent à une glauconie dont la densité est égale à celle du bromoforme ($d = 2,9$).

1.1. La glauconie lourde ($d \geq 2,9$).

Tableau A 23

Echantillons : 315 Br 1,2,3, 318 Br 1,2,3.

(série inférieure)

326 Br 1.(série supérieure)

Verticalement, les teneurs en Ca, Mg, Na, Ti, Fe (II), Li, Ni, ne varient pas où très peu. Il s'agirait donc de la même glauconie lourde quel que soit le niveau où elle existe.

Les quantités de Al, K, Cr, et le rapport Fe(II)/Fe sont un peu plus faibles pour les échantillon 326, que pour les échantillons 315 et 318.

Les variations de teneur en divers éléments, sont faibles. On peut donc dire qu'à un élément près ($P_2 O_5$), la glauconie lourde du bas de la série, et celle du haut de la série, on une composition chimique voisine.

Une comparaison des tableaux A 23 et 1 montre que la teneur en calcium est anormalement forte par rapport aux dosages de K. Smulikowski (1954).

Le phosphore et le carbone existent aussi dans cette "glauconie lourde" en quantité plus importante que dans la plupart des glauconies. Les autres éléments ont des teneurs du même ordre de grandeur que celles des glauconies de densité comprise entre 2,85 et 2,95, trouvées dans la littérature.

1.2. La glauconie "légère" ($d < 2,9$).

Tableau A 23.

Echantillons : 315 Br 6, 318 Br 6, 318 Br 7

(série inférieure).

326 Br 5, 330 Br 5 (série supérieure)

1.2.1. Echantillons du bas de la série.

Les teneurs en éléments sont en général constantes. Cependant, il y a plus de Fe (II) et de Fe total dans l'échantillon 318. Mais, le rapport Fe (II)/Fe est constant.

Les quantités de Cr et de Ni sont plus importantes en 318 qu'en 315, c'est l'inverse pour le zinc.

Le cobalt subit de fortes variations dans le même échantillon (318 Br 6 et 318 Br 7).

N°	38	53	54	63
Age	Crétacé	Paléozoïque	Paléozoïque	inconnu
densité	2,855	2,863	2,867	2,952 - 2,955
Si O ₂ %	53,13	47,84	52,96	50,36
Al ₂ O ₃ %	10,25	7,16	12,76	7,04
Fe ₂ O ₃ %	17,84	24,31	13,56	19,13
Fe O %	0,32	0,33	2,34	3,95
Mg O %	trace	2,80	4,11	4,08
Li ₂ O %	-	-	-	0,01
K ₂ O %	7,16	9,23	8,69	6,62
Na ₂ O %	0,34	0,50	0,47	1,58
Ca O %	0,19	0,82	-	0,91
P ₂ O ₅ %	-	-	-	0,26
Mn O %	-	-	-	0,06
Ti O ₂ %	-	-	-	0,02

38 : Enksdal, Scania, Suède. Marnes sableuses Sénonien.

53 : Hulterstad, Öland, Suède. Calcaire Ordovicien.

54 : Udriás, E S S R. Calcaire Ordovicien.

63 : Monte Brione, Lac de Garde, Italie. Sable.

Tableau 1 : Analyse chimique de glauconies "lourdes" d'après K. Smulikowski (1954).

1.2.2. Echantillons du haut de la série.

Les teneurs en éléments sont à peu près constantes.

330 contient un peu plus de phosphate et moins de chrome que 326.

1.2.3. Comparaison entre les échantillons du bas et du haut de la série.

326 et 330 diffèrent de 315 et 318 par :

- une diminution en Al, Ca, Mg, Na, K, Fe(II), Li, Cr, Fe(II)/Fe;
- une augmentation en P, Ti, Fe, Zn.

Les quantités de Co oscillent autour d'une valeur moyenne de 10 ppm.

Ni demeure invariable.

1.2.4. Comparaison avec la glauconie analysée par différents auteurs.

L'observation des tableaux A 23 et 2, indique que les teneurs en éléments majeurs dans les glauconies légères, correspondent à celles données par la littérature pour la glauconite, avec, cependant une quantité en Ca O et P₂ O₅ plus élevée.

1.3. Glauconie "lourde" et glauconie "légère".

En résumé, deux phénomènes majeurs affectent les grains de glauconie :

- il existe une variation chimique verticale pour la glauconie légère;
- le chimisme de glauconie lourde (densité \approx 2,9), reste pratiquement constant.

	Smulikowski	Douillet-Odin	Cimbalnikova
Si O ₂ %	47 - 50,5	47 - 51	46,5 - 53,1
Al ₂ O ₃	5 - 10	5 - 15	6,3 - 10,5
Fe O ₃ %	15 - 22	10 - 25	14,1 - 20,5
Fe O %	2 - 4	3,85	0,8 - 3,3
Mg O %	3 - 4	2,5 - 4	2,9 - 4,5
Ca O %	0 - 0,8	1	0,26 - 1,54
K ₂ O %	6 - 8	5,5 - 8,5	5,9 - 8,1
Na ₂ O %	0 - 0,5	0,1 - 0,2	0,01 - 0,09
P ₂ O ₅ %		0,1 - 0,3	0,1 - 0,5
Ti O ₂ %			trace - 0,4

Tableau 2 : Analyses chimiques des glauconites :

Teneurs rencontrées fréquemment dans la littérature d'après K. Smulikowski (1954), P.H. Douillet et G.S. Odin (1968).

Teneurs extrêmes des analyses chimiques faites par A. Cimbalnikova (1971) sur 20 échantillons.

1.3.1. Evolution verticale de la glauconie "légère".

On observe à la loupe binoculaire deux sortes de grains de glauconie. Une abonde au-dessous du niveau 326 (taille des grains : 0,200 à 0,500 mm),

l'autre se localise surtout au-dessus du niveau 326 (taille des grains : 0,125 à 0,200 mm). En 326, il y a mélange de ces deux types de grain.

Au-dessus de 326, la glauconie "légère" contient moins de potassium. Ce résultat était déjà apparu dans les dosages des fractions granulométriques. Il est fort probable, que la glauconie "légère" est mieux cristallisée dans le bas de la série que dans le haut. Cette observation sera confirmée par l'analyse diffractométrique. Vers le haut de la série, la diminution du rapport Fe(II)/Fe, est due à un caractère plus oxydé de la glauconie "légère".

La glauconie contient plus de phosphore dans le haut de la série, alors que les "insolubles" et la "roche totale" en contiennent moins. Le rapport $\text{Ca O}/\text{P}_2 \text{O}_5$ chute considérablement :

$$\text{Ca O}/\text{P}_2 \text{O}_5 = 100 \text{ à } 300 \text{ au-dessous de } 326.$$

$$\text{Ca O}/\text{P}_2 \text{O}_5 = 2 \text{ à } 10 \text{ à partir de } 326.$$

Ti et Zn sont plus concentrés dans les glauconies "légères" des échantillons 326 et 330 que dans celles des échantillons 315 et 318. Ces éléments abondent dans la fraction fine silicatée.

1.3.2. La glauconie "lourde".

Bien que la composition chimique de la glauconie "lourde" soit presque constante, il y a une légère variation verticale dans la teneur en éléments au niveau 326.

- diminution de $\text{Al}_2 \text{O}_3$, $\text{K}_2 \text{O}$, Cr, Ni;
- augmentation de $\text{P}_2 \text{O}_5$, Fe, Co, Zn.

L'augmentation de la quantité de cobalt n'est peut-être pas significative. En effet, le tableau A 23 montre que les variations de la teneur en Co ne suivent pas une loi simple.

Le phénomène de variation au niveau 326 est semblable à celui constaté pour la glauconie "légère", bien qu'atténué.

La glauconie "lourde" de l'échantillon 326 ne semble pas plus oxydée que celle des échantillons 315 et 318, le rapport Fe(II)/Fe étant presque constant (tableau A 23).

Dans chaque échantillon, la glauconie "lourde" contient moins de Al, Mg, Ti, Fe, Cr, Zn et plus de Ca, Na, P, que la glauconie "légère" (tableau A 23).

L'explication la plus simple de cette densité anormalement élevée, serait l'existence de carbonate apatite (densité 3,1 à 3,35) dans les fissures des grains de glauconie, de sorte que, plus les fissures sont abondantes (plus le grain de glauconie est poreux), plus la glauconie est "lourde". Ceci expliquerait également les densités intermédiaires. L'observation des grains de glauconie au microscope électronique mettra cette structure en évidence.

La glauconie "lourde" pourrait donc être imprégnée au cours de son remaniement par de la carbonate-apatite. Notons que cette hypothèse se vérifie difficilement pour l'échantillon 315 où la fraction "lourde" ne contient guère plus de phosphore que la fraction "légère".

2. Etude diffractométrique des glauconies.

Quatre diffractogrammes de RX ont été effectués sur la glauconie séparée :

- 315 Br 1 glauconie lourde du bas de la série (fig. 16 a)
- 318 Br 6 glauconie légère du bas de la série (fig. 16 b)
- 326 Br 1 glauconie lourde du haut de la série (fig. 16 c)
- 326 Br 5 glauconie légère du haut de la série (fig. 16 d).

On a utilisé la raie K_{α} du cuivre.

En comparant les résultats avec les diffractogrammes effectués par Douillet et G.S. Odin (1968) avec la raie K_{α} du Co, on peut apprécier la cristallinité des quatre glauconies en présence.

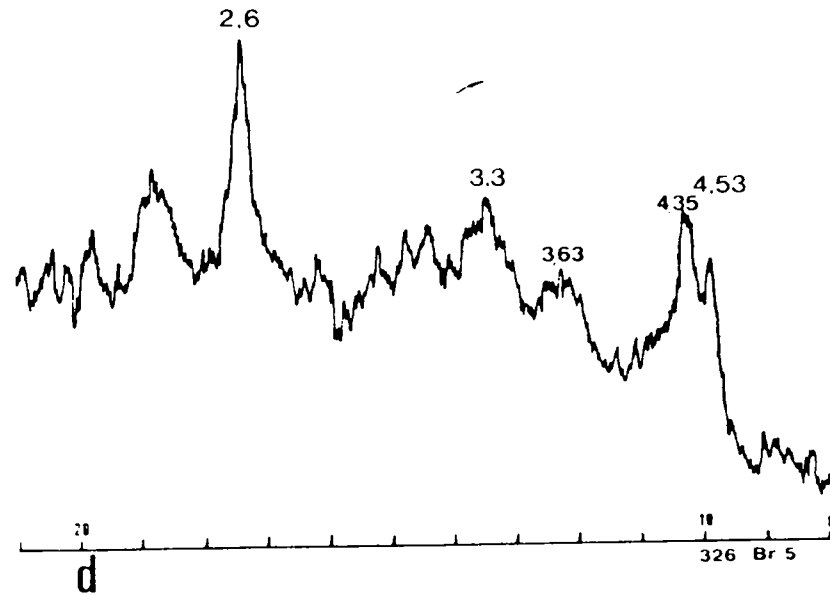
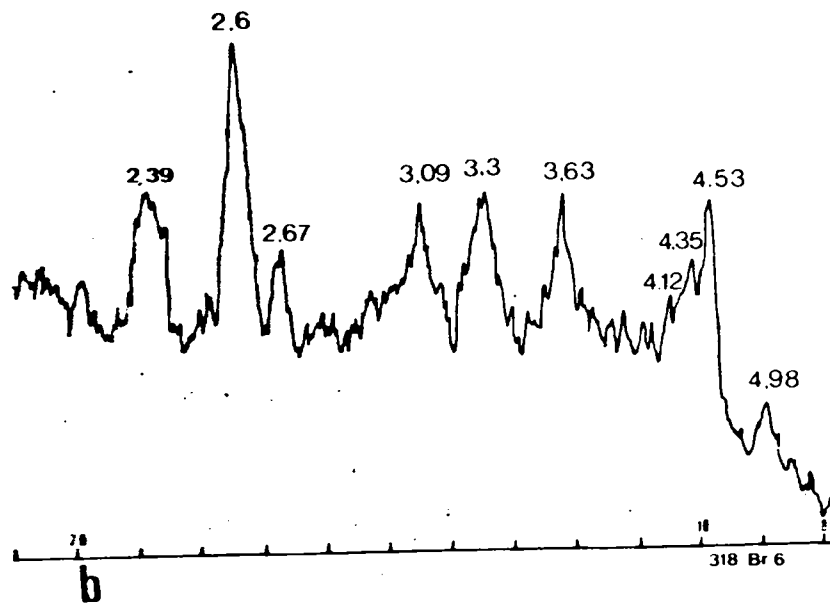
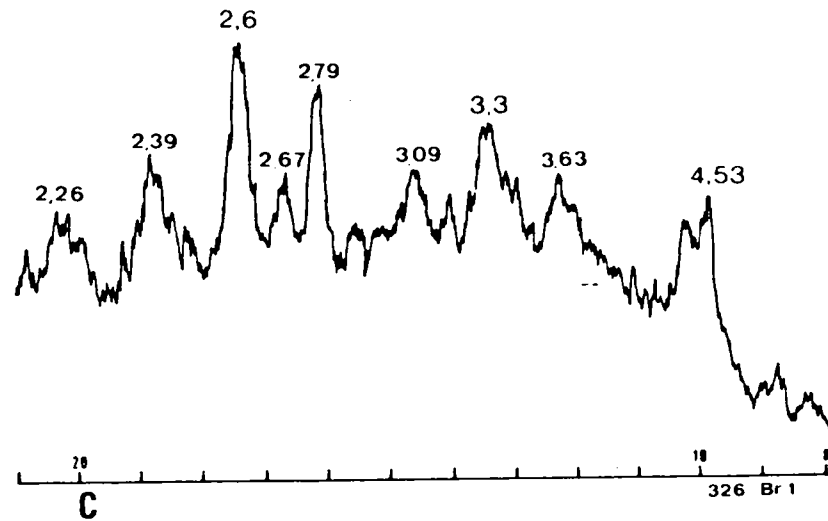
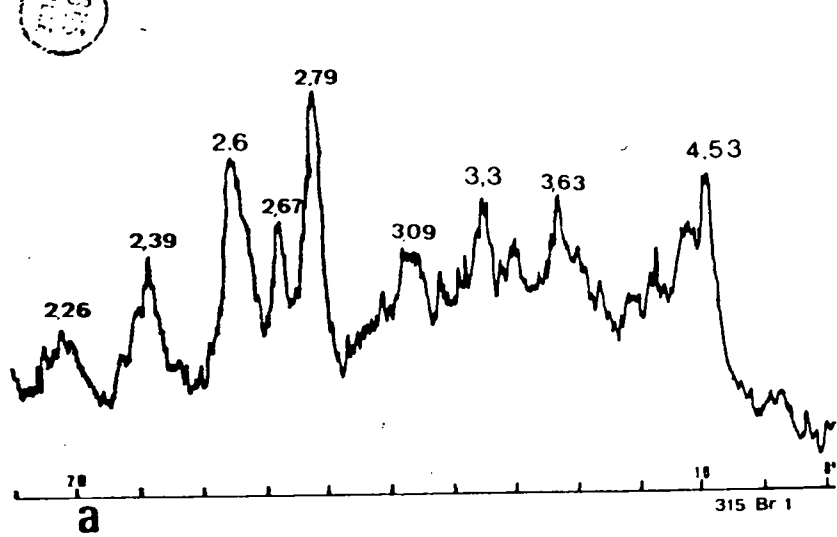


FIGURE 16
Diffractogrammes des glauconies (raie K_{α} Cu)

2.1. Echantillon 315 Br 1 (fig. 16 a).

Les pics du minéral glauconite sont présents mais élargis :

- le pic à $4,53 \text{ \AA}$ avec, sur la retombée, les pics à $4,35 \text{ \AA}$ et $4,12 \text{ \AA}$;
- l'ensemble des trois pics à $3,69 \text{ \AA}$, $3,30 \text{ \AA}$, $3,09 \text{ \AA}$;
- le pic à $2,60 \text{ \AA}$.

La glauconite "lourde" du bas de la série est de type 1M-1Md.

2.2. Echantillon 318 Br 6 (fig. 16 b).

Les mêmes pics que ceux de 315 Br 5 existent mais, ils sont plus étroits.

La glauconite est mieux cristallisée que dans l'échantillon précédent.

La glauconite "légère" du bas de la série, est de type 1M.

2.3. Echantillon 326 Br 1 (fig. 16 c).

Le diffractogramme (c) est identique au diffractogramme (a), c'est-à-dire à celui de l'échantillon 315 Br 1.

La glauconite "lourde" du haut de la série est de type 1M-1Md.

2.4. Echantillon 326 Br 5 (fig. 16 d).

Les raies de la glauconite sont élargies. La raie à $4,35 \text{ \AA}$ est masquée par la goethite. Les raies à $4,12 \text{ \AA}$ et $2,68 \text{ \AA}$ ne sont plus visibles.

La glauconite "légère" du haut de la série est de type 1Md.

2.5. Conclusion.

Le pic à 10 \AA (fig. 14, 15) est représenté dans les quatre glauconies décrites ci-dessus. Il est large pour la glauconite 1Md, et étroit pour la glauconite 1M.

La diffraction X montre trois types de glauconite.

- la glauconite type 1M bien cristallisée qui existe dans la série du bas;
- la glauconite type 1M-1Md, qui correspond à la glauconie "lourde" et persiste dans l'ensemble de la série;

- la glauconite type 1Md ouverte, existant dans la série du haut.

On peut en conclure que le hiatus constaté au niveau de l'échantillon 326 n'est évident qu'à travers les glauconies "légères". Tandis qu'en ce qui concerne l'évolution verticale, l'analyse diffractiométrique s'accorde avec les résultats de l'analyse chimique faite sur les grains de glauconie.

Par exemple, lors de l'analyse chimique des fractions granulométriques des échantillons, on avait constaté qu'à partir de 326, Ti et Zn n'avait plus un pic aussi marqué dans la fraction fine. On pouvait en conclure que les autres fractions étaient contaminées par les composés de cette fraction. Or, Ti et Zn sont plus concentrés dans les glauconies "légères" des échantillons 326 et 330 qui correspondent au minéral de type 1Md, ouverte. Sachant que ces éléments se situent essentiellement dans les smectites, on peut penser qu'ils entrent d'autant plus facilement dans la composition chimique de la glauconite, qu'elle est désordonnée. En étudiant le rapport Fe(II)/Fe, on remarquera également que la glauconite est d'autant moins bien cristallisée qu'elle présente un caractère oxydé.

La teneur en potassium de la glauconie "lourde" des échantillons du haut de la série, est faible par rapport à celle des autres glauconies. Il est évident que les "impuretés carbonato-phosphatées" jouent un rôle dans l'abaissement de cette teneur.

Mais ce rôle n'est pas suffisant à expliquer l'accroissement relatif du rapport K_2O/SiO_2 lorsque l'on passe de la glauconite 1M-1Md ($K_2O/SiO_2 = 0,14$) à la glauconite 1Md ($K_2O/SiO_2 = 0,16$). Logiquement c'est le phénomène inverse qui devrait se réaliser. L'altération peut expliquer cette apparente contradiction. L'aspect de la glauconie "lourde" est le même pour le bas et le haut de la série : grains arrondis, verts foncés, semblables à ceux de la glauconie "légère" du bas de la série. L'échantillon 326 contient plus de glauconie "lourde" que les autres échantillons. La glauconie "légère", est vert-clair et de forme anguleuse. Les

grains sont plus petits.

On peut imaginer qu'à partir d'une glauconite bien cristallisée (1M) ou 1M-1Md, les grains se sont altérés, oxydés et ont perdu un peu de potassium. Le calcium et le phosphore se sont introduits dans le grain, et l'ont alourdi. Le minéral se serait alors désordonné (1M-1Md).

La glauconie "légère" du haut de la série serait dans ce cas postérieure à la glauconie "lourde", quant à la g n se, avec des conditions physico-chimiques de formation différentes. Elle n'aurait pas subi une altération aussi importante que la "glauconie lourde". Cette conclusion est en accord avec le fait que l'échantillon 315 Br 1.2.3. contienne peu de phosphore.

En examinant la figure 15, on constate que dans les glauconies "lourdes" de type 1M-1Md (a et c), existent les pics   2,69   et 2,79 à de la carbonate-apatite. Donc, même pour l'échantillon 315 qui contient peu de phosphore, la carbonate-apatite est cristallisée dans les glauconies "lourdes" et peut être responsable de l'augmentation de leur densité.

VI. Analyses microchimiques par balayage.

A la suite de l'analyse chimique des grains de glauconie, se pose le problème des relations entre glauconite et phosphate : le calcium et le phosphore étant présents dans les grains verts.

D'autre part, les relations entre les constituants de la glauconie, ne semblent pas simples. Des éléments tels que K et Fe ont leurs teneurs liées à la cristallinité de la glauconite ou à son oxydation.

Une analyse microchimique par balayage permettra de voir les relations entre les divers éléments au niveau du grain.

Aussi, étudiera-t-on successivement les grains de glauconie, les grains de phosphate, et la limite entre grain et ciment dans un niveau induré.

Un appareillage de microscopie électronique à balayage J.E.O.L. de type J.S.M. V3 a été mis en oeuvre pour réaliser ce travail. Ce matériel est équipé d'une microsonde type S.D.S. qui analyse le rayon X secondaire. Elle nous a permis d'étudier la répartition de Ca, Na, P, S, Si, Mg, Fe, K dans les constituants des phases carbonato-phosphatées et silicatées. Il aurait été utile de suivre le comportement de Al qui, d'après les analyses chimiques, évolue en sens inverse de K et Fe. Cependant, pour des raisons pratiques, la métallisation des échantillons en vue de leur balayage a dû être faite à l'aluminium.

Les échantillons ont été polis sur feutre à la poudre de diamant 3 μ .

Dans la mesure des possibilités, nous avons réalisé une carte de densité microchimique pour chaque élément et photographié en surimpression un profil de balayage transversal (voir planches en annexe). Les variations des pics correspondent ainsi directement aux variations de concentration des éléments étudiés.

Les traces métalliques telles que Mn, Co, Ni, Zn n'ont pu être mises en évidence, par suite des limites de détection du matériel dont la fonction essentielle est l'observation microscopique proprement dite et l'étude d'éléments majeurs.

1. La glauconie.

Quatre échantillons de glauconie fractionnée au bromoforme, ont été étudiés au microscope électronique.

Ce sont :

- 315 Br 1 "glauconie lourde" provenant du bas de la série 3.
- 318 Br 6 "glauconie légère" provenant du bas de la série 3.
- 326 Br 1 "glauconie lourde" provenant du haut de la série 3.
- 326 Br 5 "glauconie légère" provenant du haut de la série 3.

Les grains de glauconie ont été inclus dans la résine, puis polis sur feutre. Ils ont été ensuite aluminisés.

1.1. Résultats analytiques.

1.1.1. Glauconie "lourde" du bas de la série 3

(315 Br 1).

1.1.1.1. Observations microchimiques.

En ce qui concerne les constituants essentiels du minéral lui-même, les profils du potassium et du silicium, tout en étant homothétiques, accusent une nette dissymétrie par rapport au centre du grain.

Par contre, la courbe et la carte du fer présentent un maximum rigoureusement centré sur la section.

Le magnésium paraît périodique, mais sa concentration maximale se situe également au centre du grain et en cela, son profil peut être rapproché de celui du fer.

Aux maxima d'amplitude des éléments précités, correspondent très exactement les minima de Ca et P, théoriquement accessoires ou étrangers à la formule stoechiométrique des glauconites.

La planche 2 étudie plus particulièrement la bordure du grain. A cette zone, correspondent un pic de silicium et un pic de potassium. Le fer y est presque constant, et le magnésium chute à la périphérie. Aux maxima de l'ensemble Si-K-Fe-Mg, s'opposent les maxima de P-Ca.

1.1.1.2. Interprétation.

L'antagonisme des groupements élémentaires précédemment définis, traduit l'état de fissuration du minéral. Les fissures du grain sont occupées par la phase carbonato-phosphatée, ce qui implique l'antériorité de la glauconite sur le phosphate.

Le sodium, en trace, est également plus abondant dans les fissures et confirme ainsi son appartenance essentielle à la phase phosphatée.

La répartition du fer et du magnésium implique une diffusion de ces deux éléments vers le milieu extérieur. Pourtant le fer se stabilise en bordure du grain, et il lui correspond un optimum de Si et K.

Dès lors, si l'on considère K comme indicateur de cristallinité, on peut affirmer que le grain s'est aggradé sur son pourtour. L'accroissement périphérique du fer serait en fait celui de Fe(II), lié à K et à la cristallinité du minéral.

1.1.2. Glauconie "légère" du bas de la série (318 Br 6).

1.1.2.1. Observations microchimiques (planches 3 et 4).

Dans l'ensemble du grain (pl. 3), le fer et le potassium ont un comportement du même type avec un accroissement dissymétrique de leur concentration.

Malgré son aspect périodique, la courbe du magnésium montre des variations à comportement voisin de celles de Fe et K. On remarquera que le maximum de Fe et Mg n'est pas exactement à la périphérie du grain.

Quant au silicium, sa concentration maximale est centrée sur le milieu grain.

Enfin, le réseau de fissures est rempli par les éléments des phases carbonato-phosphatées (Ca, P, Na, S).

Le balayage de bordure (pl. 4) révèle à environ 20 μ de la limite du grain l'existence d'une cavité phosphatée. K et Fe sont assez stables, avec de légères tendances opposées, le fer s'accroissant vers la périphérie, le potassium agissant en sens inverse. Le calcium ne suit pas rigoureusement le phosphore, tandis que le fer ne présente pas nettement de minimum à cet endroit. Il est possible que le fer soit quelque peu diffus dans la carbonate-apatite.

En résumé, en bordure du grain, Si est constant, K et Mg décroissent vers la périphérie, Fe au contraire, augmente légèrement.

1.1.2.2. Interprétation.

A l'instar de l'échantillon 315 Br 1, le fer et le magnésium, paraissent diffuser vers la périphérie. Cependant en 318 Br 6, le grain semble mieux cristallisé en son centre, et l'antagonisme Fe-K observé en bordure, fait penser à une légère altération. Pourtant la stabilité plus grande des profils, et une moins grande abondance du couple P-Ca laissent croire à une fissuration moins importante de ce grain, si on le compare au précédent. Enfin, l'importance du soufre dans la phase phosphatée, confirme pour la carbonate-apatite, son type wilkéite.

1.1.3. Glauconie "lourde" du haut de la série (326 Br 1).

1.1.3.1. Observations microchimiques (planches 5 et 6).

Le calcium et le phosphore sont répartis dans tout le grain (pl. 5). Mais le signal de P est trop faible pour donner une image nette. Le soufre est décevable en profil continu.

Il y a antagonisme entre K et Fe, et entre K et Ca. La glauconie s'altère par endroits, ce qui entraîne un enrichissement en fer et un appauvrissement en potassium.

Le silicium est abondant au centre du grain. Sa répartition est grossièrement suivi par le magnésium.

L'étude de la bordure du grain (pl. 6), montre une étroite relation entre K et Mg : le silicium et le magnésium ont un minimum commun correspondant à une mesure. Ceci confirme les données de l'ensemble du grain. Par contre Fe, Ca, et K sont pas affectés par cette fissure. K et Ca diminuent vers la périphérie, alors que le fer augmente.

1.1.3.2. Interprétation.

Les constituants des phases carbonato-phosphatées sont intimement mélangés à ceux de la glauconie, comme si ces différentes phases étaient imbriquées l'une dans l'autre pour réaliser un grain unique. K, Fe, Ca, semblent appartenir aux deux minéraux. Quant au phosphore, il est de toute façon peu important. Le soufre et le sodium tendent à disparaître avec lui, ce qui confirme une fois de plus la relation étroite entre ces éléments.

L'opposition Fe-K confirmerait le degré d'oxydation de la glauconie. Une altération périphérique entraînerait la décroissance limitrophe du calcium.

Le silicium et le magnésium constituent un couple étroitement covariant. Ceci n'est pas surprenant, sachant le caractère inhibiteur de Mg sur la formation de l'apatite (C.S. Martens et R.C. Harriss, 1970), et la place qu'occupe le magnésium dans les octaèdres de la glauconite (A. Cimbalnikova, 1971).

1.1.4. Glauconie "légère" du haut de la série (326 Br 5).

1.1.4.1. Observations microchimiques (planches 7 et 8).

De même que pour l'échantillon 326 Br 1, plusieurs phases minéralogiques paraissent étroitement confondues.

K et Si ont des courbes semblables. Leur allure est périodique, avec un léger maximum au centre géométrique du grain. La courbe de Mg leur est voisine. Le fer est diffus.

Le calcium, le phosphore et le soufre, sont répartis dans tout le grain. Le signal du sodium se confond avec celui du bruit de fond. Ces éléments ne sont pas opposés au silicium et au potassium.

Sur la bordure du grain (pl. 8), Si, Mg, K, évoluent de la même façon. Leurs profils décroissent. Si et Mg, demeurent étroitement covariants.

Le fer apparaît diffus dans le grain, et ne présente pas de variations d'amplitude. Il décroît vers la périphérie.

La courbe du calcium décroît doucement vers le bord.

1.1.4.2. Interprétation.

Bien qu'avec des amplitudes variables, Si, K, Mg, subissent des variations simultanées et s'opposent au groupement Ca, Na, S.

Le fer, parfaitement diffus, semble également réparti au sein de ces deux phases antagonistes.

L'allure des cartes de microsonde en bordure du grain, montre une limite nette pour Si et Mg, et une diminution progressive vers le bord pour Fe, Ca, Mg.

Il y a eu une altération légère à la périphérie.

1.2. Influence de la fissuration de la glauconie du bas de la série.

1.2.1. Echantillon 315 Br 1 (planches 1 et 9).

Dans un même échantillon, deux grains de même densité ont un type de fissuration différent. La planche 1 montre le type le plus souvent rencontré : la carbonate-apatite n'est présente qu'occasionnellement. La planche 9, montre un grain, qui, comme ceux du haut de la série a une répartition des éléments telle que l'on est amené à évoquer l'existence de deux phases minéralogiques imbriquées l'une dans l'autre.

Aussi, l'analyse microchimique par balayage, faisant suite à la diffractométrie, confirme l'existence de grains verts intermédiaires entre la "glauconie légère", minéral de type 1M, et la "glauconie lourde", minéral de type 1M-1Md. La densité étant due à l'influence de la carbonate-apatite. Le grain photographié sur la planche 1, serait l'intermédiaire entre le grain de "glauconie légère" (pl. 3) et le grain analysé sur la planche 9.

A part l'importance des fissures, les deux grains de l'échantillon 315 Br 1 se ressemblent pour l'essentiel : au groupe Si, Fe, K, Mg, s'opposent Ca, P, Na, S.

On remarquera que la faible quantité de grains du type de celui de la planche 9 dans l'échantillon 315, est probablement due à la technique de nettoyage des grains verts aux ultrasons qui aurait éliminé la plupart des grains phosphoreux glauconieux.

1.1.2. Echantillon 318 Br 6 (planches 4 et 10)

On peut observer (pl. 10), un grain dont le bord est enrichi en phosphore de calcium. Les profils de Si, K, Fe sont identiques et strictement opposés à ceux de Ca, P, S.

Si on confronte les planches 4 et 10, on voit que la glauconite peut être altérée de deux manières à sa périphérie. Elle est affectée soit par une oxydation (pl. 4), soit encroûtée par la carbonate-apatite (pl. 10).

Il existe dans le bas de la série, tous les intermédiaires entre la glauconite type 1M "légère", et la glauconite 1M-1Md "lourde". Ceci peut s'expliquer par une élaboration dans un lieu plus ou moins éloigné du lieu de sédimentation et à un transport dont l'effet est d'autant plus important que la glauconite est loin de son lieu de formation. Ou bien, au cours de la formation des grains de glauconite, la vitesse de sédimentation augmente, les premiers minéraux formés sont bien cristallisés et ont peu de fissures mais sont tous altérés; les derniers sont moins bien cristallisés, et sont poreux. La carbonate-apatite remplirait les fissures. D'où l'existence :

- de grains légers, n'ayant subi qu'une oxydation périphérique (pl. 4);
- de grains légers, encroûtés par de la carbonate-apatite (pl. 10);
- de grains lourds, peu fissurés, sur lesquels s'est aggradée la glauconite (pl. 2).

- de grains lourds semblables à ceux du haut de la série, où glauconite et phosphate sont imbriqués (pl. 9).

2. Etude des grains de phosphate : échantillon 318 (planche 11).

Les éléments analysés à la microsonde sont les mêmes que pour la glauconite.

Les cartes de Ca et de P sont semblables, mais le profil de Ca offre un pic plus intense au centre du grain, alors que celui de P est à peu près constant. Les concentrations en Si, et Mg, sont inverses de celles du couple Ca-P.

On retrouve l'identité des courbes du silicium et du magnésium. Bien que opposant également à la phase phosphatée, le potassium ne suit pas exactement le comportement du couple Si-Mg.

Le fer paraît strictement antagoniste du soufre et du sodium. Etant donné les limites de détection de la sonde, tous les éléments cités sont présents dans la carbonate-apatite.

De même que les glauconies révélaient les éléments constitutifs des phosphates, de même, les phosphates comportent les éléments constitutifs des glauconites.

3. Balayage dans un niveau induré : échantillon 317 (planche 12).

Cette étude a été réalisée dans le but de déceler une éventuelle diffusion des éléments chimiques entre les grains et le ciment qui les réunit. Nous avons travaillé sur les mêmes éléments que ceux précédemment mis en évidence, soit : Mg, K, Fe, Ca, P, Na, S.

Le grain concerné est une "glauconie lourde" du bas de la série, le ciment est calcitique.

Au niveau des principaux éléments le passage du grain au ciment est net. Mais il semble qu'il y ait une légère diffusion de Fe, Si, S du grain vers le

ciment. Une diffusion plus importante apparaît pour Mg et Na. Mais il est vrai que ces deux éléments sont par essence même parmi les plus labiles. Na est pratiquement aussi important dans le ciment que dans le grain.

Par contre, P et K, restent strictement localisés dans le grain.

Enfin, il est difficile d'attribuer le léger accroissement du calcium en bordure du grain à une diffusion à partir du ciment. En effet, tous les éléments étudiés, présentent leur concentration maximale dans cette zone.

4. Interprétation générale des données microchimiques.

4.1. Synthèse.

De l'étude des quatre glauconies choisies, il résulte que :

- silicium, magnésium et potassium ont des variations semblables avec parfois certaines divergences au niveau du potassium. Ces trois éléments sont atteints à l'altération du grain;
- le magnésium, bien qu'élément labile, diffuse peu dans la carbonate-apatite;
- le fer paraît diffuser dans l'ensemble des phases minéralogiques présentes;
- une opposition est nette entre les grains de glauconie "légère" prélevés dans le bas de la série, où les phosphates apparaissent dans les fissures et à la périphérie, et ceux prélevés dans le haut de la série où le phosphate est intimement mêlé à la glauconie;
- au cours des analyses microchimiques, nous avons constaté que les associations de feuillets phylliteux étaient plus fines et plus anarchiques pour les grains de glauconie du haut de la série (cristallinité moins accusée).

La glauconie "légère" du bas de la série est remaniée et altérée par oxydation ou une phosphatisation. Celle du haut de la série semble au contraire plus saine. Elle a été moins altérée que dans le bas de la série. La glauconie "lourde" de toute la série a subi une transformation (altération ou aggradation).

périphérique). Donc, seule la glauconie "légère" du haut de la série semble néo-formée in situ. Les autres glauconies sont plus ou moins remaniées.

Etant donné la disposition des éléments les uns par rapport aux autres, il est difficile de préciser quel est, de la glauconie "légère" ou de la glauconie "lourde", le minéral formé le premier.

Par contre, les phosphates des glauconies du bas de la série ont précipité après formation de la glauconite 1M, les ont encroûtés, et se sont introduits dans les fissures.

Dans la glauconie "lourde", quand la partie carbonato-phosphatée s'étend dans tout le grain, il y a diminution de Ca et P vers la périphérie. L'altération existe donc aussi pour la carbonate-apatite de la même manière que pour la glauconite. De même, dans la glauconie "légère" du haut de la série, la partie carbonato-phosphatée s'altère un peu en bordure du grain.

Le fer et le potassium ont tendance à être présents dans les phosphates, alors que le magnésium reste strictement dans la glauconite. Le potassium est diffus surtout dans la "glauconie lourde" de l'échantillon 326.

4.2. Conclusion.

Les résultats donnés par la microsonde ne proviennent que de l'étude de quelques grains. Aussi, est-il dangereux d'extrapoler trop largement les conclusions qu'elle apporte. Cette investigation microchimique doit toujours être précédée par les analyses classiques qui permettent d'orienter les recherches et autovalent des conclusions fiables.

Aussi notre interprétation tiendra-t-elle compte dans la même mesure, des résultats fournis par les autres moyens analytiques.

Il est difficile de scinder rigoureusement les phases silicatée et carbonato-phosphatée, la glauconie est phosphatée, le phosphate est silicaté et comporte les éléments constitutifs de la glauconie.

Ou bien la glauconite est antérieure au phosphate, et son altération entraîne la libération, dans l'eau de mer, d'ions piégés par les phosphates lors de leur précipitation. Dans ce cas, le phosphate n'est que dans les fissures de la glauconie, et non diffus. Ou bien il y a syngénèse des phosphates et de la glauconie, auquel cas on a :

- d'une part une glauconite piégeant les constituants des phosphates;
- d'autre part des phosphates piégeant les constituants de la glauconie.

Si l'on compare le rapport $\text{Ca O/P}_2\text{O}_5$ des grains verts (tableau A 23) à celui des "insolubles" (tableau A 10), qui dépend principalement de la composition chimique des grains de phosphate, on peut effectuer les observations suivantes :

- dans les grains de glauconie du bas de la série, la partie carbonato-phosphate est plus pauvre en phosphore que les grains de carbonate-apatite;
- dans la glauconie lourde du haut de la série, $\text{Ca O/P}_2\text{O}_5$ est égal à 2. Ce rapport est identique à celui des "insolubles" du bas de la série. On retrouve d'ailleurs cette valeur dans la littérature à propos d'une synthèse chimique de l'apatite faite par Y. Nathan et J. Lucas (1972);
- dans la "glauconie légère" de l'échantillon 326, $\text{Ca O/P}_2\text{O}_5$ est faible par rapport à l'"insoluble";
- dans la glauconie "légère" de l'échantillon 330, $\text{Ca O/P}_2\text{O}_5$ est identique pour l'ensemble de l'"insoluble" et pour la fraction 330 Br 5. Les conditions physico-chimique de formation du phosphate ne sont plus dissemblables dans les grains verts légers et dans les grains de carbonate-apatite.

Les conditions physico-chimiques de formation de la glauconite et de la carbonate-apatite, évoluent dans le temps :

- la glauconie devient de moins en moins ordonnée, de plus en plus petite, plus en plus poreuse, les granules sont de moins en moins évolués;
- les phosphates dans la glauconie sont de plus en plus riches en phosphore;
- les phosphates en ovoïdes sont de moins en moins riches en phosphore.

VI. Conclusion : évolution verticale.

1. Evolution de la glauconie.

A la suite d'observations effectuées au microscope optique et à la loupe binoculaire, on avait constaté que les grains verts étaient plus volumineux, plus foncés, plus altérés dans la série du bas que dans la série du haut.

Le microscope électronique, révèle que les feuillets deviennent de plus en plus petits et que les grains sont de plus en plus poreux pour les échantillons du haut de la série.

Du bas vers le haut de la série, le minéral s'ouvre. La glauconite 1M du bas, passe vers le haut à une glauconite 1Md ouverte.

La glauconite 1M-1Md reconnue en diffractométrie est l'intermédiaire probable entre ces deux extrêmes :

- par sa position dans la classification diffractométrique entre 1M et 1Md;
- par sa structure (elle est plus ou moins poreuse, ses feuillets sont plus ou moins ordonnés);
- par sa présence à la fois dans le bas et le haut de la série.

Dans le haut de la série, la glauconie a un caractère plus oxydé (Fe(II)/Fe plus petit). Ceci n'est pas dû à son altération, mais à ses conditions de génèse. Il est intéressant de voir que dans le cas particulier de l'Albien de la Sierra de España, l'oxydation et le désordre minéralogique de la glauconie sont liés. Or, les glauconites les mieux cristallisées correspondent à une vitesse de dépôt plus lente (G.S. Odin, 1975). Donc deux phénomènes sont mis en évidence par l'étude de la glauconie : accélération de la vitesse de sédimentation vers le haut de la série, et oxydation progressive du milieu de génèse.

La glauconite 1M et 1M-1Md est remaniée. Elle disparaît progressivement après le niveau 326. Plus on monte dans la série, moins la glauconite est remaniée.

Après leur formation, les grains verts du bas de la série se sont trouvés en déséquilibre chimique avec le milieu. On peut proposer plusieurs hypothèses :

- ou bien des variations périodiques se traduisant par une induration, peuvent affecter les grains de glauconie (diffusion de Mg, Fe, K);

- ou bien l'évolution chimique verticale, mise en évidence à l'échelle de la série, interviendrait au niveau des grains (épigénie, oxydation sur le bord). Ceux-ci peuvent alors s'être altérés sur place;

- ou encore on peut faire intervenir un phénomène de transport. Celui-ci engendrerait le déséquilibre chimique entre le grain vert et le milieu. La glauconie dans le bas de la série serait apportée, celle du haut de la série serait néoformée. L'altération plus ou moins grande correspondrait aux fluctuations des apports.

2. Evolution de la carbonate-apatite.

L'influence des organismes vivants est certainement l'un des facteurs essentiels de la formation des phosphates. Le rôle des bactéries dans leur élaboration a été évoqué par plusieurs auteurs tel L. Cayeux (1935). Il en est de même du rôle que peuvent jouer les algues (M. Slansky, D. Fauconnier, 1973). L'élaboration des ovoïdes, par analogie avec les travaux de Y. Nathan et J. Lucas (1972) est chimique. Cependant la précipitation directe des phosphates dans l'eau de mer n'est guère possible. Le cycle du phosphore fait intervenir l'action biologique : lorsqu'il y a un apport d'eaux riches en phosphates dissous, celui-ci est absorbé par les organismes vivants (G.I. Bushinski, 1964). Le milieu étudié est basique et oxydant. On peut expliquer l'élaboration du phosphate par l'activité biologique : à l'interface ce milieu devient réducteur, et la putréfaction des organismes vivants libère l'ammoniac. Dans les conditions standards (25° C, 1atm), le pK du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est de 9,2. La présence d'ammoniac forme une solution tampon et maintient le milieu légèrement basique. Le pK du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{--}$ est de 7,2.

celui du $\text{HPO}_4^{--}/\text{PO}_4^{---}$ est de 11,9. Le domaine de stabilité de l'ion HPO_4^{--} est entre 7,2 et 11,9. Le pK du couple $\text{HCO}_3^{--}/\text{CO}_3^{--}$ est de 10,3. L'ion HCO_3^{--} est soluble dans l'eau. Donc la libération des nitrates maintient le pH dans le domaine de stabilité des ions HPO_4^{--} et HCO_3^{--} . Dans l'eau de l'interface, NH_3 maintient le pH suffisamment basique pour permettre la précipitation des phosphates mais pas assez pour que la précipitation des carbonates soit dominante.

Les gravelles sont des débris rencontrés à la base de la série 3 et peut-être aussi, à la base d'autres séries de la sierra de Espuña (le Crétacé supérieur commence par un niveau à débris phosphatés).

Les ovoïdes sont de toute évidence liés aux phases néoformées de la série 3. Ils sont affectés par les mêmes variations chimiques.

2.1. Evolution dans le chimisme de la carbonate-apatite.

A partir du niveau 326 la carbonate-apatite contient plus de carbonate de calcium. Ceci implique une augmentation du pH et, parallèlement, on voit à partir du milieu de la série, le taux de précipitation de carbonate de calcium s'accroître.

Donc, la quantité de CO_2 dissous dans l'eau diminue, ce qui est dû, soit à une accentuation de la photosynthèse, par un relèvement du fond sous-marin soit à un réchauffement. Ces phénomènes peuvent être simultanés et dépendre les uns des autres.

Au niveau 336, les ovoïdes sont petits et contiennent plus de phosphore que ceux des échantillons de la série du haut. Ceci correspond à une quantité plus importante de glauconie "lourde" dans l'échantillon.

2.2. Les éléments mineurs.

2.2.1. Le sodium et le potassium.

Ces deux éléments peuvent entrer dans la structure de la carbonate-apatite en milieu basique. On constate que Na est lié aux phosphates, et qu'une partie de K

entre les niveaux 326 et 336, semble aussi se trouver dans cette phase. Mais, ⁶ dessus du niveau 336, le potassium n'est plus lié qu'aux silicates. Le milieu s'appauvrit en K, qui de préférence précipite dans les hydrolysats.

2.2.2. Le strontium.

La liaison strontium - phosphate n'est pas étonnante, puisque Sr peut entrer dans le cycle biochimique. Ce fait souligne la différence entre d'une part les phosphates ou l'influence des organismes est essentielle, et d'autre part le ciment carbonaté qui est de précipitation chimique et doit essentiellement ¹ origine à la variation de pression partielle de CO₂.

2.2.3. Le lithium.

Cet élément est présent dans les ovoïdes, absent des gravelles.

Sans pouvoir expliquer ce fait, on peut envisager que les ovoïdes ^{et} gravelles n'ont pas la même origine et correspondent à deux phases phosphatées différentes, le lithium ne faisant partie que de l'une de ces phases.

2.2.4. Le magnésium.

C.S. Martens et R.C. Harris (1970) ont montré le caractère inhibiteur magnésium sur la précipitation de l'apatite. Ils prouvent ainsi que la précipi ^{tion} directe de l'apatite n'est pas possible en milieu marin.

On peut envisager que Mg(II) est absorbé par la glauconite. Aussi, ^{da} les pores des grains verts, la concentration en cet élément est-elle diminuée, ce qui facilite probablement la précipitation du phosphate.

Plus on monte dans la série 3, plus il y a de magnésium, et plus la ^c bonate apatite diminue. Il est évident que l'on ne peut pas attribuer la diminution des phosphates dans le sédiment à la seule présence d'ions Mg. Mais ceci ^{entre} dans le cadre d'un ensemble de faits qui rendent le milieu de moins en moins favorable à l'élaboration de la carbonate apatite.

3. Importance des smectites.

Du point de vue minéralogique, la phase argileuse proprement dite ne se manifeste réellement qu'au niveau 342.

Mais les éléments constitutifs de cette phase, ont leurs teneurs qui augmentent à partir du bas de la série (Al, Ti, Zn). Le cuivre est le seul élément uniquement lié aux smectites.

Les smectites sont soit détritiques, soit néoformées.

3.1. Smectites détritiques.

Les arguments en faveur du caractère détritique du minéral de type smectite, bien que non absolu, ne sont pas négligeables :

- les éléments des argiles ont une teneur élevée dans la fraction fine;
- le cuivre se localise uniquement là où la diffractométrie X a révélé la présence d'un minéral de type smectite en quantité importante. Or, l'eau de mer contient peu de Cu en solution. Il est donc possible que le cuivre ait été apporté lié à la structure d'une phase minéralogique détritique;
- le quartz est plus abondant dans l'échantillon 342 que dans les autres échantillons.

3.2. Smectites néoformées.

Il faut faire intervenir un apport des éléments des argiles à l'état ionisé (particulièrement Al, Ti, Zn).

Une glauconite moins bien ordonnée contiendrait plus de titane et de zinc. Ceci est le cas de la glauconite 1Md (tabl. A 23, 326 Br 5 et 330 Br 5). La fraction fine silicatée de l'échantillon 342 serait le terme ultime de l'évolution d'une glauconite 1M (bas de la série) vers un minéral ouvert de type smectite.

L'échantillon 342 se serait alors élaboré en deux temps. D'abord se forment la glauconite 1Md et le phosphaté. Puis le micromilieu s'ouvre, la vitesse de sédimentation augmente, et le silicate stabilisé est de type smectite. Ce minéral "ouvert" est plus apte que la glauconite pour admettre des éléments métalliques entre les feuillets (particulièrement Zn, Ti, Cu, Ni).

Que les smectites soient détritiques ou néoformées, deux faits sont certains au niveau 342.

- le milieu est trop basique pour l'élaboration des phosphates;
- le micro-milieu est trop "ouvert", et le taux de sédimentation s'accélère trop pour l'élaboration des glauconites.

4. Rapport entre glauconie et phosphate.

Les études faites sur la roche totale, ont montré que les grains verts et les phosphates, évoluaient au même niveau : leur quantité diminue et leur composition chimique varie dans la série du haut. De plus, les deux phases phosphatée et glauconitique, s'opposent simultanément à la phase carbonatée.

Etant donné la nature du ciment, et l'existence de tests verdis, au moins une partie de la glauconie a eu pour support et micromilieu poreux, des grains calciques.

L'analyse à la microsonde révèle la présence de phosphates remplissant les fissures et encroûtant certains grains de glauconie dans la série du bas, et l'existence de grains verts où s'intriquent une glauconite 1M-1Md ou 1Md et une carbonate apatite. On peut envisager que Mg(II) (inhibiteur de la précipitation des phosphates) est absorbé par la glauconite; aussi, dans les pores des grains verts, la concentration en cet élément est-elle diminuée. Ce qui facilite probablement la précipitation du phosphate.

Pour essayer d'étudier les rapports qui existent entre la glauconie et les phosphates, on utilisera les critères suivants :

- le phosphate des fissures des grains verts contient beaucoup de calcium, dans la série du bas;
- le phosphate des fissures de la glauconie "lourde" de l'échantillon 326, a le même rapport $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ que les ovoïdes de l'échantillon 325;
- le phosphate des fissures de la glauconie "légère" des échantillons 326 et 30 offre la même composition chimique que les ovoïdes des échantillons de la série supérieure.

Dans la série inférieure, la glauconite bien cristallisée (1M), se forme avant le phosphate qui colmate ses fissures. Lorsque le phosphate remplit les fissures, il introduit le calcium du carbonate préexistant dans sa structure. Par conséquent, il contient plus de Ca que les carbonates-apatites des ovoïdes et des dents.

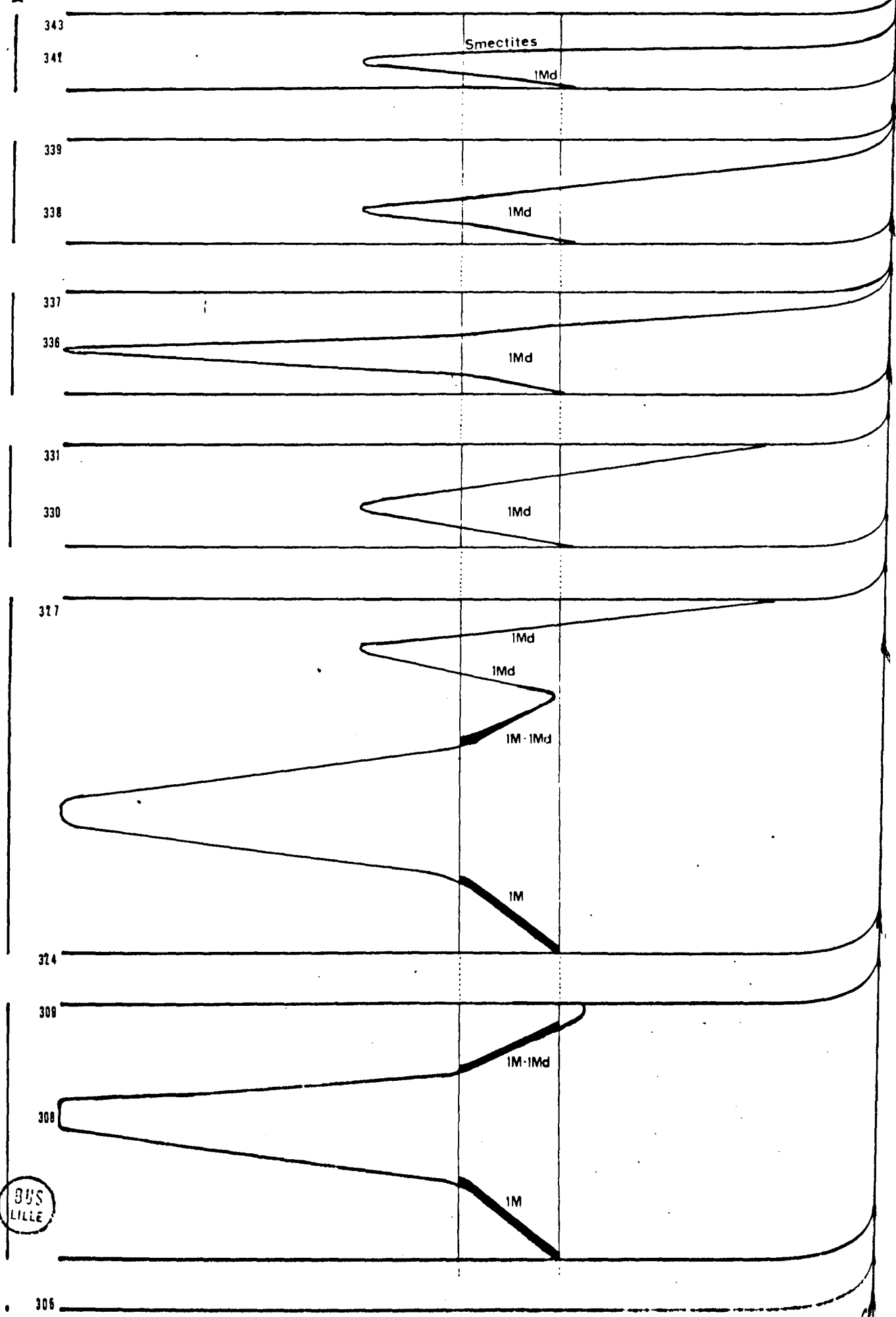
Dans les ovoïdes phosphatées, on n'observe pas de façon évidente de fissures remplies de glauconie (planche 11). Mais, on voit quand même que là où il y a un trou, c'est un silicate qui le remplit (association Si, Mg). La glauconite s'est donc formée avant et après l'apatite. Le second type de glauconite formée est moins caractéristique : il se révèle par Si qui diffuse peu, et Mg, élément inhibiteur de l'apatite. Ces éléments s'accroissent au niveau de la saturation. K et Fe, malgré quelques concentrations particulières, demeurent diffus dans les ovoïdes.

On peut expliquer les imbrications glauconie-phosphate par une oscillation entre deux pôles : calcite et apatite. Entre les deux, se situerait la glauconie (fig. 17).

Dans la série du bas, sur la calcite se formerait la glauconite 1M, puis les phosphates, puis la glauconite 1M-1Md sur les grains existants (calcite, grains verts, ovoïdes).

L'oscillation entre les niveaux 325 et 326 n'atteindrait pas le pôle carbonaté, de sorte que la glauconite 1M-1Md de l'échantillon 326 se formerait

▲ Temps



BUS LILLE

▲ Apatite

▶ Phyllites

Figure 17 : Liaison entre les apparitions des différentes phases minéralogiques de l'Albien de la Sierra de Espuña, les oscillations acido-basique, et les variations oxydo-réductrices du milieu.

Abscisse : Variation du pH entre 7,5 et 8,5 environ. Le pH est probablement fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 . Les domaines de stabilité des trois ensembles minéralogiques sont indiqués.

Ordonnée : Le temps. Chaque segment correspond à la durée d'une unité : formation de phyllites et de phosphates, puis, précipitation des carbonates.
Série inférieure : de 305 à 324 (unité type : 308-309).
Zone de transition : de 324 à 327.
Série supérieure : de 327 à 336 (unité type : 330-331).
Le niveau : 336-337.
Série supérieure : de 337 à 341 (unité type : 338-339).
Niveau sommital de la série : 342-343.

La médiane : Domaine de stabilité des phyllites.

- La pente représente la vitesse de sédimentation : plus la pente est forte, plus la sédimentation est lente.

• - L'épaisseur du trait représente les conditions relatives d'oxydo-réduction. Plus le trait est épais, plus les conditions sont réductrices.

- La cristallinité du minéral glauconite formé est indiquée par 1M, 1M-1Md, ou 1Md.

La courbe oscille entre deux pôles en fonction du pH. L'un phosphaté, l'autre calcitique. Le schéma montre l'augmentation globale du pH, du Eh, de la vitesse de sédimentation, en fonction du temps. Il explique :

- la zone de transition, pour ces trois augmentations simultanées;

- le hiatus au niveau 336 par un retour aux conditions de pH semblables à celles de la série inférieure, mais avec une vitesse de sédimentation plus grande et une induration plus importante au niveau 337.

- l'accentuation de la vitesse de sédimentation au niveau 342, où le minéral argileux formé est de type smectite.

sur les ovoïdes de l'échantillon 325. A une augmentation du pH correspondrait des ovoïdes plus riches en calcium, sur lesquels se formerait alors la glauconite de l'échantillon 326.

Dans la série du haut, la sédimentation plus rapide et le milieu plus basique ne permettraient pas l'existence de glauconite bien cristallisée, et diminuerait la quantité de phosphates. La distinction serait alors moins nette entre les deux pôles.

5. Induration des niveaux cohérents.

On se rappelle que les observations et les analyses chimiques faites sur la roche totale mettent en évidence l'alternance de niveaux meubles et de niveaux indurés par un ciment calcitique, auquel serait lié le manganèse.

L'observation au microscope électronique et à la microsonde (planche 12) montrent que le ciment calcitique contient Mg et un peu de Na. Les traces manganifères n'offrent pas un signal suffisamment intense pour être décelé à la microsonde.

Les analyses chimiques sur roche totale et "insolubles", montrent que les phases silicatées et phosphatées n'ont pas leur composition chimique changée par la présence de CaCO_3 du ciment.

L'opposition dans les variations périodiques entre l'induration et la formation de phosphate et de glauconie, peut s'expliquer par une variation de pH. A pH légèrement basique, se situe la barrière calcaire définie par R.M. GARRELS et C.L. CHRIST (1967). Les oscillations peuvent se faire de part et d'autre de cette barrière. Quand le pH est légèrement inférieur à 7,8 les grains de phosphate et de glauconie s'élaborent, le carbonate de calcium des tests de fossiles se dissout légèrement sous forme de HCO_3^- . Quand le pH augmente, la calcite précipite et durcit les niveaux.

Le pH général augmente régulièrement du bas vers le haut de la série, l'induration est donc de plus en plus importante.

SECONDE PARTIE

TYPLOGIE DE L'ALBIEN DE LA SIERRA DE PONCE

ETUDE COMPARATIVE

AVEC

L'ALBIEN DE LA SIERRA DE ESPUÑA



SECONDE PARTIE

TIPOLOGIE DE L'ALBIEN DE LA SIERRE DE PONCE.

ETUDE COMPARATIVE AVEC L'ALBIEN DE LA SIERRA DE ESPUNA.

A. L'ALBIEN DE LA SIERRA DE PONCE.

Généralités.

Nous rappellerons que les marnes noires albiennes de la Sierra de Ponce s'étendent au nord du rio Tornajos, sur le flanc d'un anticlinal déversé vers le nord. Elles reposent en continuité sur le Néocomien marneux, et sont recouvertes par les couches du Crétacé supérieur.

Leur épaisseur, par rapport aux sédiments qui les encadrent est relativement faible, mais on n'y connaît aucun indice de transgression, ou de lacune de sédimentation (P. Fallot, 1943).

La fraction carbonatée de ces marnes est essentiellement constituée de débris de fossiles pélagiques (Foraminifères) et de débris d'Echinodermes et de bryozoaires.

La fraction argileuse est surtout illitique, mais comporte également de la kaolinite.

En tant qu'accessoires, on y a observé quelques grains de quartz (émoussés), des fossiles, et des globules ferrugineux ou ferrugineux et verdis, ainsi que de la calcite, du gypse, du zircon.

Une étude chimique de la roche totale a déjà révélé l'identité des échantillons 6 (prélevés de part et d'autre de la route, à 1 km au sud du C° del Francès) et 8 (prélevée dans la zone du Madroño) (fig. 1).

Le tableau A en rappelle l'essentiel.

II. Les "insolubles".

L'identité des séries 6 et 8 a été démontrée par l'analyse et le calcul de corrélation (M.C. Dutéage, 1973). Les relations entre les différents ions sont essentiellement dues à la teneur en carbonate de calcium. La phase silicatée suit une distribution lognormale. Elle réunit les éléments {Si, Al, Mg, Na, K, Ti, Zn, Li} auxquels se joignent dans la série 8 {Fe, Ni, Cr, Cu}.

La phase carbonatée à laquelle se rattache Sr, suit une distribution normale. (Ca, P, C, Mn).

L'observation à la loupe binoculaire montre que l'importance de la phase carbonatée est liée à l'abondance de Foraminifères.

Les teneurs en Na_2O , TiO_2 , Cr, ne sont pas identiques dans les deux séries, mais y indiquent des corrélations entre les couples : ($\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$), ($\text{Na}_2\text{O} - \text{Mn}$), ($\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$), ($\text{TiO}_2 - \text{CO}_2$), ($\text{TiO}_2 - \text{Zn}$), ($\text{TiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$), (Cr - Fe).

Entre le sodium et le cuivre, les corrélations sont positives pour la série 8, et négatives pour la série 6. Ceci peut s'expliquer par un remplacement isomorphe de Na^+ par Cu^+ dans les argiles de la série 6.

1. Comparaison avec la roche totale (tableaux A 24 et A 25).

Les variations dues aux teneurs en CaCO_3 ont effectivement disparu (échantillon 609). Mais, les rapports entre les éléments ne sont pas absolument constants. Ces variations proviennent en partie d'une dissolution différentielle dans la solution d'attaque acétique. Ceci se traduira par la diminution des valeurs absolues des coefficients de corrélation entre éléments.

Des traces métallifères, telles que Ni, Cr, Cu, Ca sont en moindre quantité dans les "insolubles" que dans la roche totale. Or, ces éléments suivent

phase argileuse. Un peu de Ni est retrouvé dans le filtrat lors de la séparation des "insolubles" (tableau A 1). Absorbés superficiellement, ces éléments n'ont pas été maintenus dans les argiles.

Cr et Co n'ont pas été décelés dans le filtrat d'attaque acétique. Leur teneur est cependant plus faible dans les "insolubles" que dans la roche totale. Pour le chrome, il est possible que la présence de Al et de Fe dans la solution analytique perturbe le signal d'absorption atomique. Mais il n'en est pas de même pour le cobalt, et les interactions de Al et de Fe sont reproduites sur les étalons de la solution complexe "insoluble" (voir tableau A 5). L'erreur de dosage peut intervenir à l'analyse du filtrat. La matrice des étalons contient autant de calcium que celle des filtrats (1g de Ca dans 100 cm³ d'HCl 1N). Mais les acétates dissous n'ont pas été reproduits dans la matrice des étalons. Aussi, une différence entre les solutions masquerait le signal du chrome et du cobalt dans le filtrat.

2. Corrélations entre les éléments dans les "insolubles"

(tableaux A 26, A 27, A 28).

Peu de corrélations entre les éléments sont apparentes dans les insolubles. La partie argileuse constitue la presque totalité des échantillons. Et, les substitutions par couple ou triplet, diminuent la valeur des corrélations positives qui existeraient entre des ions à teneur constante.

Des éléments liés aux argiles mais simplement absorbés, tels que, probablement, Cr et Ni, ont leurs liaisons perturbées par l'attaque acétique et présentent un coefficient de corrélation trop faible pour être significatif.

La partie "insoluble" des séries 6 et 8, ne contient pas que de l'illite, mais plusieurs minéraux la composent. Les éléments des silicates se répartissent dans ces minéraux et n'ont pas entre eux de coefficient de corrélation totale élevé.

En particulier, il n'y a pas de liaison entre Si O_2 et $\text{Al}_2 \text{O}_3$. Les corrélations des couples ($\text{Si O}_2 - \text{Fe}$) et ($\text{Si O}_2 - \text{Zn}$) sont négatives; celles des couples ($\text{Fe} - \text{Ni}$) et ($\text{Zn} - \text{Ni}$) sont positives. Ceci peut s'expliquer par une présence d'un peu de quartz auquel s'opposeraient les éléments des argiles :

(Fe, Zn, Ni, Al). De plus, les variations simultanées des teneurs en illite et en kaolinite entraînent des répercussions relatives sur les marqueurs de la phase silicatée.

Des échanges aluminium - nickel, et aluminium - chrome, se traduisent par les corrélations négatives des couples (Al - Ni) et (Al - Cr) et la corrélation positive (Ni - Cr).

La corrélation positive entre Ti O_2 et Li est peut être due à la constance de ces éléments qui se stabilisent dans les feuillets et ne subissent pas d'échange de base.

3. Comportement des éléments (tabl. A 25).

Tous les éléments ont une teneur à peu près constante, et les variations sont faibles. Les différences entre certains éléments des séries 6 et 8 en roche totale ($\text{Na}_2 \text{O}$, Ti O_2 , Cr) se sont estompées.

3.1. Les alcalins.

Bien que Na et K soient partiellement attaqués par l'acide acétique, le rapport $\text{Na}_2 \text{O}/\text{K}_2 \text{O}$ est assez constant. De l'ordre de 0,20, ce rapport était identique dans la roche totale de la série 6. Il est de 0,30 dans la roche totale de la série 8. Dans le filtrat (tabl. A 1) c'est surtout le sodium de la série 8 qui a été dissout.

Une partie du sodium peut être intersticielle dans la série 8, ou admis dans le réseau carbonaté en remplacement du calcium.

Ceci expliquerait la différence de quantité de sodium entre les deux séries 6 et 8, en roche totale. Les corrélations avec Cu indiqueraient dans la série 6 une substitution de Na par Cu; ce phénomène serait masqué dans la série 8, en roche totale, par la présence d'une partie de Na dans les carbonates dans la phase intersticielle. La corrélation positive Na - Cu pour la série 8 viendrait alors de ce que ces deux éléments font surtout partie du réseau cristallin.

3.2. Les alcalino-terreux.

La teneur moyenne en Ca O est de 1,5 %. De l'absence de CO₂ et de P₂ O₅, on peut déduire la présence de Ca lié aux argiles.

Le magnésium des argiles est partiellement dissout par l'attaque acétique. On peut être dû à une instabilité du site interfoliaire de cet élément. Nous pensons en effet que Mg est avec Na l'un des éléments les plus labiles.

Une autre solution peut être envisageable, c'est l'existence de dolomite dans la roche totale, mais elle n'a pas été mise en évidence par diffractométrie X.

3.3. Si O₂/Al₂ O₃ .

Ce rapport varie entre 2,5 et 3. Il est identique à celui de la roche totale. Sa valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans la littérature pour l'illite (entre 2 et 3). (W. A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, 1962).

3.4. Ti O₂ .

En roche totale, pour la série 6, la teneur moyenne de Ti O₂ est de 0,32 % et pour la série 8, de 0,49 %. Pour l'ensemble insoluble la moyenne de Ti O₂ est de 0,42 %. Il est probable que tout le Ti (IV) (rayon ionique = 0,64 Å) des "insolubles", a remplacé Al (III) (rayon ionique = 0,57 Å) dans les feuillets. On note la constance de Ti des "insolubles".

3.5. $P_2 O_5$.

Il y a peu de phosphate dans la roche totale. Le phosphore est lié à la phase carbonatée (M. C. Dutérange, 1973). Dans les "insolubles", les teneurs en phosphore ne sont pas décelables.

3.6. Fe(II)/Fe - Le soufre.

Le rapport Fe(II)/Fe est à peu près égal à 0,1. La quantité de Fe(II) n'est pas négligeable.

L'analyse du soufre dans les "insolubles" montre que Fe(II) et S, évoluent dans le même sens. Le sulfate de fer étant soluble, il est probable qu'il existe une sulfure de ce métal dans les "insolubles". Ce qui laisse supposer un caractère réducteur du milieu de sédimentation.

Cependant S est plus abondant dans la roche totale que dans les "insolubles". On peut supposer qu'il existait aussi sous forme de sulfate soluble, puisque du gypse a été observé à la loupe binoculaire dans les échantillons de roche totale.

Donc dans la roche totale, il existait du soufre au moins sous deux formes : un sulfate de calcium et un sulfure de fer.

3.7. Les traces.

Le dosage du manganèse et du strontium confirme l'hypothèse faite à la suite de l'analyse des filtrats d'attaque acétique. Ces deux éléments ne sont pas représentés dans les "insolubles", ils sont liés à la phase carbonatée.

Le nickel et le cobalt sont passés partiellement en solution. On sait à partir des analyses et des calculs effectués sur la roche totale, que le nickel est lié à la phase argileuse.

Il n'y a pas de renseignement net sur le cobalt. Dans la roche totale, cet élément n'a qu'un faible antagonisme avec le sodium de la série 6 (M. C. Dutérange, 1973). Il est attaqué par l'acide acétique, mais on ne sait pas s'il fait partie de la phase carbonatée ou de la phase silicatée. Sa teneur totale

able dans les "insolubles" ne permet pas de tirer de conclusions précises.
Après les calculs de corrélations effectués sur la roche totale, Li, Cr, Cu,
appartiennent à la phase argileuse.

4. Conclusion.

A partir des analyses chimiques, et du fractionnement des "insolubles",

peut énoncer les faits suivants :

- la phase argileuse des séries 8 et 6 a la même composition chimique dans les échantillons;
- le fer ferreux et le soufre dans les "insolubles", évoluent chimiquement de la même façon;
- les éléments trace (Li, Cr, Ni, Cu, Zn) sont liés à la phase argileuse;
- le calcul de corrélation confirme la présence de quartz en faible quantité;
- la composition chimique des "insolubles" est semblable à celle que l'on trouve dans la littérature pour l'illite.

Diffractométrie X.

Dans les diagrammes effectués sur la roche totale (fig. 18), les pics correspondant aux argiles sortent difficilement du bruit de fond causé par la présence de calcite.

Il s'est avéré nécessaire de faire des mesures diffractométriques sur les "insolubles" pour rechercher la nature des minéraux argileux.

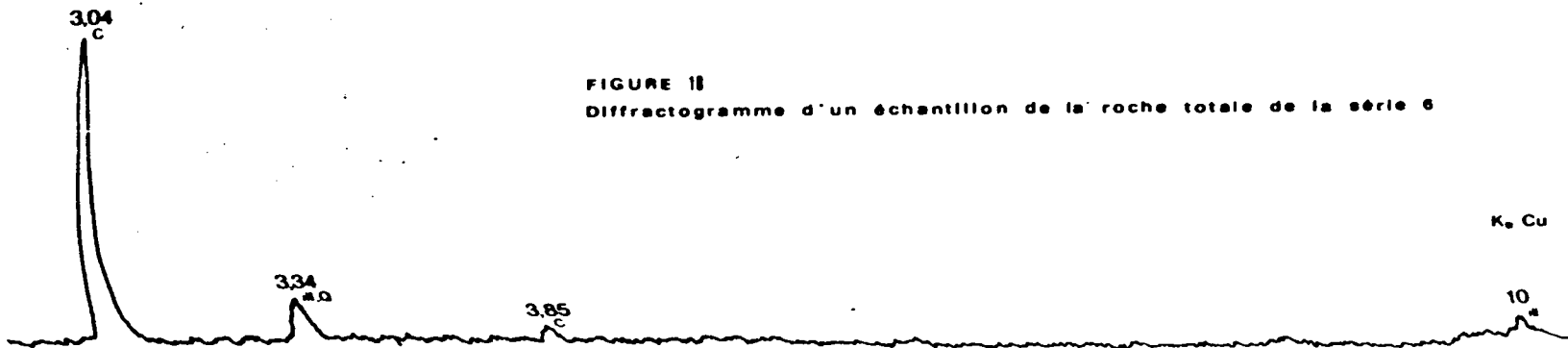
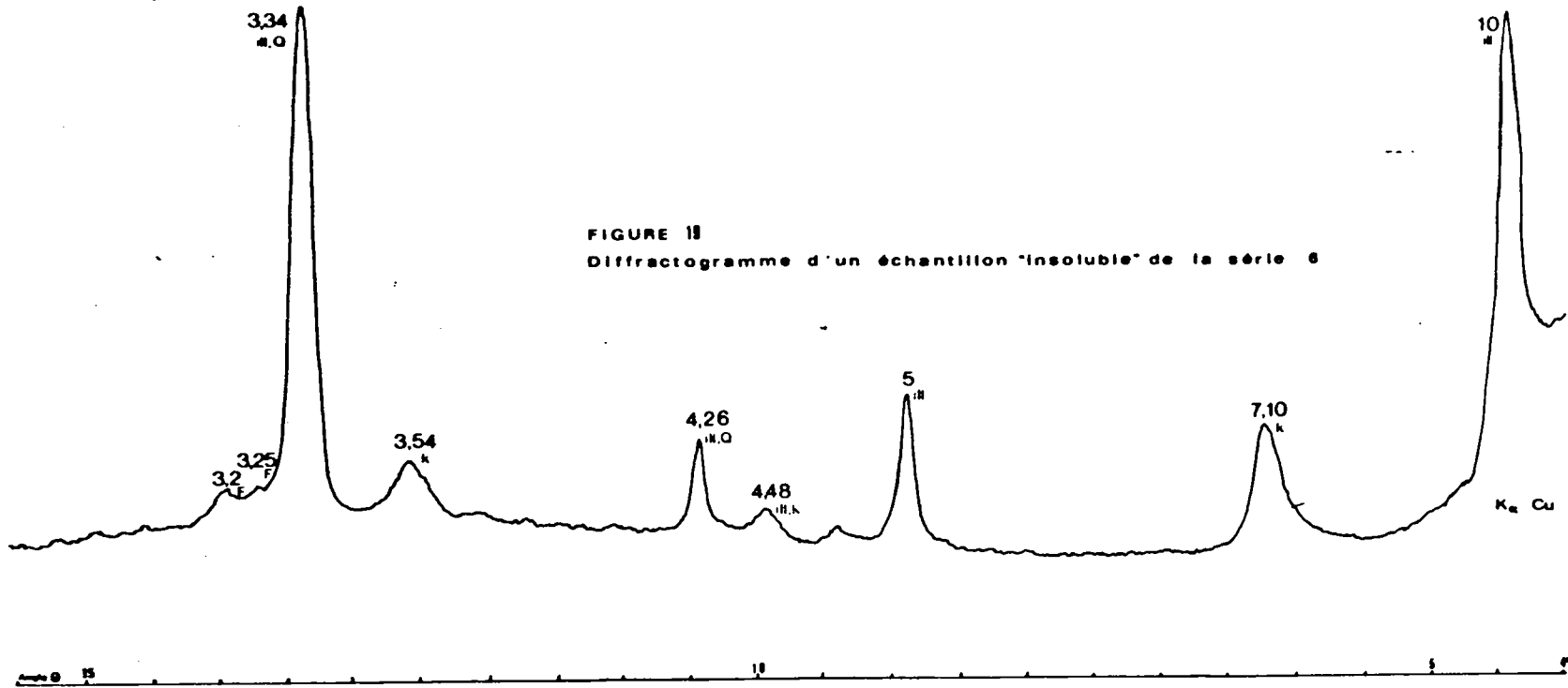
L'argile essentiellement représentée est l'illite. Elle est accompagnée un peu de kaolinite, de smectites, de quartz et d'un feldspath (microcline ou albite) en très petite quantité (fig. 19).

Les diffractogrammes des douze échantillons "insolubles" sont identiques.

1. L'illite.

Nous préciserons que les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes :

BUS
LITE



Tube à anticatode au cuivre, tension 40 Kv., intensité : 26 mA.

Vitesse de défilement : 0,5 cm/mn.

Les "insolubles" ont été sédimentés, chauffés, traités à l'éthylène-glycol pour faciliter leur détermination.

Les pics à $10\overset{\circ}{\text{Å}}$, $5\overset{\circ}{\text{Å}}$ et $3,36\overset{\circ}{\text{Å}}$ sont bien représentés (fig. 19). Les raies sont étroites, ce qui signifie que l'illite est bien cristallisée.

L'existence et l'importance du pic à $3,36\overset{\circ}{\text{Å}}$, montre que l'on est en présence d'une illite de type 1M-1Md. Il n'y a pas de pic à $3,74\overset{\circ}{\text{Å}}$ de l'illite de type 2M.

La cristallinité de l'illite est donnée par la largeur du pic à $10\overset{\circ}{\text{Å}}$ à l'aide de la méthode de Kubler (B. Kubler, 1966).

Cette mesure dépend des conditions de diffraction. Le nombre représente une valeur relative liée à des conditions d'analyse strictes. Pour les 12 échantillons "insolubles", les conditions d'analyse sont les mêmes.

Nous avons utilisé un diagramme de J. Esquevin (1969) pour représenter la cristallinité de l'illite en fonction du rapport des intensités des pics à $5\overset{\circ}{\text{Å}}$ et $10\overset{\circ}{\text{Å}}$ (fig. 20). La zone de fréquence des pics, montre que l'illite a subi une déshydratation moyenne (fig. 21).

2. Les smectites.

La diffraction X révèle l'existence d'un pic peu intense et élargi à $14\overset{\circ}{\text{Å}}$. Ce pic disparaît lorsque l'on chauffe le matériel argileux à 550°C . Il est en fait alors confondu avec le pic de l'illite à $10\overset{\circ}{\text{Å}}$. Lorsque l'on traite l'argile à l'éthylène-glycol, ce pic se déplace vers les petits angles. Donc, l'argile est de type smectite, et non chlorite.

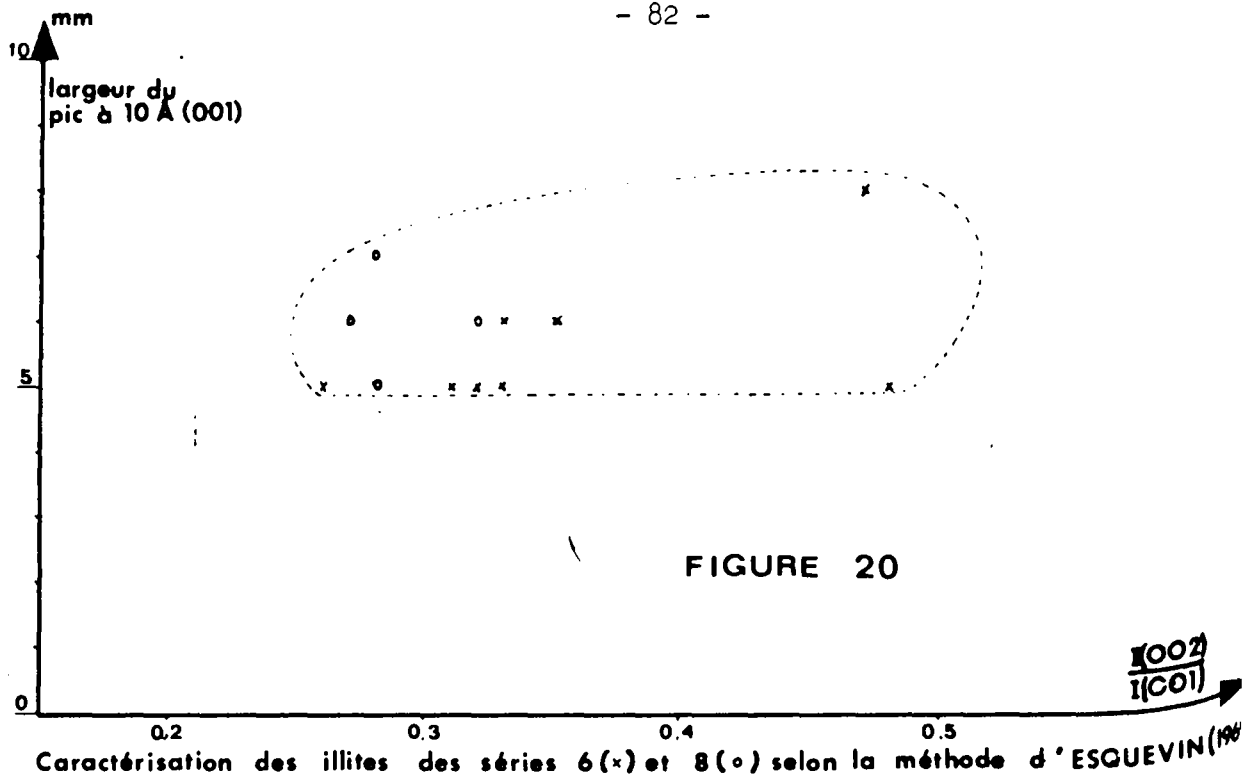


FIGURE 20

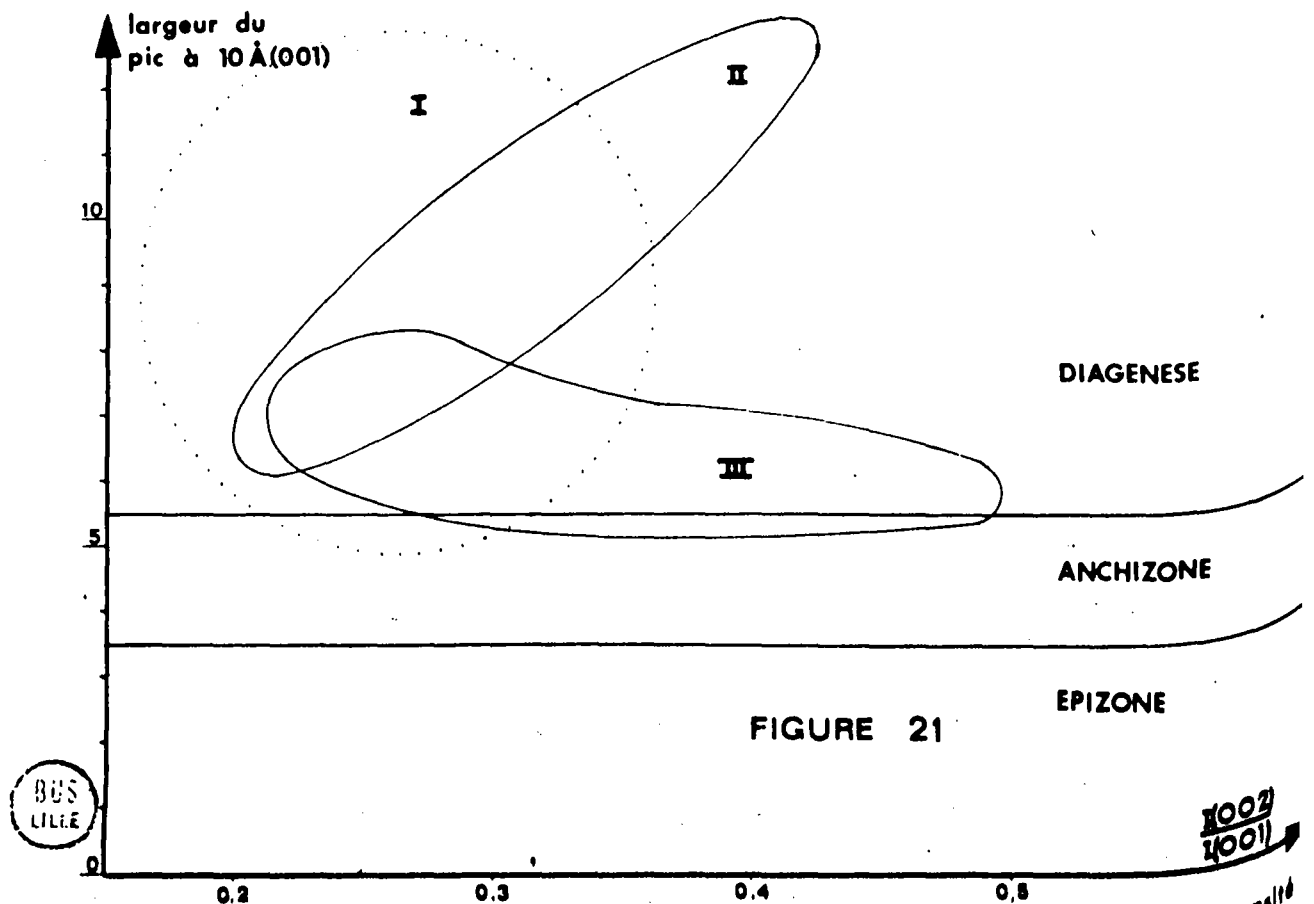


FIGURE 21

Différents types de relation entre la cristallinité de l'illite et le rapport d'intensité des pics (002) et (001) d'après G.DUNOYER de SEGONZAC (1969)
Recristallisation diagenétique nulle (I), faible à moyenne (II), forte (III).

3. Autres minéraux.

Bien qu'apparaissant dans tous les échantillons, la kaolinite se présente en faible quantité. Ce minéral est toujours détritique et instable en milieu marin (Dunoyer de Segonzac, 1969). De même, le quartz est rare (les raies à 4,26 Å et 3,36 Å se confondent avec celles de l'illite).

Deux raies faibles à 3,20 et 3,24 Å indiquent la présence d'un feldspath qui peut être l'albite ou le microcline.

Ce feldspath peut marquer le reste d'une altération lointaine, ou être le commencement d'une néoformation d'albite diagénétique (G. Dunoyer de Segonzac, 1969).

4. Conclusion.

Il est certain que les séries 6 et 8 ont un caractère détritique fin qui confirme la présence de kaolinite. La cristallinité de l'illite, d'autre part, laisse supposer que le sédiment a subi une diagénèse.

Les apports détritiques sont fins. Il n'y a pas de ciment calcique. Dans le cycle géochimique de Goldschmidt, on se trouve au niveau des hydrolysats.

Des sédiments à composition minéralogique identique, s'étendent sur une grande surface. Une influence certaine d'un apport continental, est caractérisée par la présence de kaolinite.

B. ETUDE COMPARATIVE DES SERIES ALBIENNES

DE LA SIERRA DE ESPUÑA ET DE LA SIERRA DE PONCE.

Généralités.

Au terme de cette étude, il est possible de comparer les environnements géochimiques des trois séries étudiées, en réunissant dans un même ensemble les données des séries 6 et 8 de la Sierra de Ponce. On peut déjà dans un schéma préli-

	Série 3 Sierra de Espuña	Séries 6 et 8 Sierra de Ponce
phase carbonatée	- phase biochimique - ciment	- phase biochimique -
phase phosphatée	- quatre aspects de phosphates -	- - phosphore en trace suit la phase carbonatée
phase silicatée	- glauconite dominante	- illite dominante
évolution dans le temps	- alternance niveaux indurés - niveaux tendres - évolution verticale - arrêt de sédimentation en bas et en haut de la série	- pas d'évolution verticale visible - continuité apparente avec les sédiments plus anciens et plus récents

Tableau 3 : Comparaison préalable entre les séries albiennes de la Sierra de Espuña et la Sierra de Ponce.

minaire (tabl. 3) esquisser les grandes lignes des dissemblances ou des analogies apparaissant entre les séries 3 et 6-8.

Dans la Sierra de Ponce, la calcite est surtout représentée par des tests de fossiles pélagiques. Les quelques variations constatées lors de l'analyse chimique de la roche totale, ne sont dues qu'à une fréquence fossilifère plus ou moins grande.

Par contre, dans la Sierra de Espuña, à l'influence biogène, largement crinofidique, s'ajoute une cimentation discontinue qui provoque l'alternance de

eaux indurés et de niveaux tendres. Il existe donc deux phases carbonatées.

La phase silicatée est complètement différente de part et d'autre du Tornajos.

Dans la Sierra de Ponce, l'illite domine. Dans la Sierra de Espuña, la kaolinite domine. La phase silicatée de la Sierra de Espuña varie dans le sens, alors que celle de la Sierra de Ponce semble rester constante. D'après Odin (1975), il n'y aurait pas de solution solide continue entre illite et kaolinite. On ne peut donc pas envisager une relation simple entre la phase silicatée de la Sierra de Espuña, et celle de la Sierra de Ponce.

Etude comparative des séries 3, 6, 8,

1. Comparaison entre les "insolubles" des séries 6 et 8, et de la série 3 (tableau 4).

Le tableau 4, est le résultat du programme de comparaison entre les "insolubles". Il montre que les deux séries ont une probabilité de 95 % d'être statistiquement différentes.

Seules les teneurs en zinc et en nickel s'identifient dans les deux séries, et leurs liaisons sont les mêmes. Ces deux éléments appartiennent à la phase silicatée des séries 6 et 8, et au groupe d'éléments dont les teneurs augmentent aux niveaux 326 et 342 de la série 3.

La conclusion du programme aboutit à une vraisemblance des deux séries "insolubles", comparées. Mais, nous savons que dans la série 3, l'"insoluble" ne dépend pas que la phase silicatée, mais aussi une phase phosphatée soumise à l'influence biologique. Il serait donc intéressant de faire intervenir l'analyse biochimique dans les séries 8 et 6 et de comparer les corrélations.

	Séries	Cr	Ni	Li	Zn	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe	Ti O ₂	Al ₂ O ₃	Si C
Si O ₂	Différentes				non						
Al ₂ O ₃	Différentes		non								
Ti O ₂	Différentes										
Fe	Différentes		non								
P ₂ O ₅	Différentes										
K ₂ O	Différentes										
Zn	Identiques		oui								
Li	Différentes										
Ni	Identiques										
Cr	Différentes										

Tableau 4 : Comparaison des "insolubles" des séries 6 et 8 d'une part, et de la série 3 d'autre part.

"Différentes" = la teneur en un élément n'est pas la même dans les deux familles d'échantillon.

"identiques" = la teneur en un élément est la même dans les deux familles d'échantillons comparées.

"Oui" = le coefficient de corrélation a le même signe dans les deux familles d'échantillons comparées.

"Non" = le coefficient de corrélation n'a pas le même signe dans les deux familles d'échantillons comparées.

2. Comparaison entre la roche totale des séries 8 et 6, et les "insolubles" de la série 3 (tableau 5).

La calcite de la série 3 est soit dans le ciment, soit sous forme de biodétritique. Celle des séries 6 et 8 est sous forme de microfossiles, l'appellerons phase biochimique.

Dans les "insolubles" de la série 3, l'influence biochimique se manifeste sous forme de carbonate apatite.

Aussi, comparera-t-on les corrélations de la roche totale des séries 6 et 8 données par M. C. Dutérage (1973), et celles de l'"insoluble" de la série 3. On a supprimé l'influence des carbonates du ciment dont la précipitation est biosé d'origine inorganique.

Le tableau 5 résume les résultats de cette comparaison et l'on distingue :

"Phase biologique" : P_2O_5

"Phase argileuse" : $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - Zn$.

Ces deux phases sont maintenues dans les "insolubles" de la série 3 et la roche totale des séries 6 et 8.

La chaux n'a pas été soumise aux calculs de corrélation des "insolubles" de la série 3. Mais, on a vu que CaO suivait la phase phosphatée, et, dans les séries 6 et 8, ses corrélations avec P_2O_5 sont positives.

On voit que les corrélations sont inversées pour les couples (K_2O-Zn) et ($K_2O-Al_2O_3$), ce qui confirme, dans la série 3 l'opposition de K_2O aux minéraux des séries (Al et Zn), alors que dans les séries 6 et 8, il évolue dans le même sens. Il y a une différence fondamentale entre le sédiment glauconieux de la Sierra de Ponce et le sédiment marneux de la Sierra de Ponce.

Les couples ($Li-K_2O$) et ($Fe-Cr$) maintiennent leurs corrélations positives dans les séries 3, 6, 8.

	Cr	Ni	Li	Zn	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe	Ti O ₂	Al ₂ O ₃	Si O ₂
Si O ₂						oui			oui	
Al ₂ O ₃				oui	non	oui		oui		
Ti O ₂				oui						
Fe	oui			\						
P ₂ O ₅				oui						
K ₂ O			oui	non						
Zn										
Li										
Ni										
Cr										

Tableau 5 : Comparaison des corrélations des "insolubles" de la série 3 et de la roche totale des séries 6 et 8.

"oui" = le coefficient de corrélation a le même signe dans les deux familles d'échantillons comparées.

"non" = le coefficient de corrélation n'a pas le même signe dans les deux familles d'échantillons comparées.

Tenant compte des résultats obtenus précédemment, ces quatre éléments font partie de la glauconie de la série 3.

Les éléments K, Fe, Li, Cr, appartiennent à la phase glauconieuse. Les éléments Al, Si, Ti, Zn, augmentent simultanément au niveau de l'"insoluble" où existe un pic de type smectite. Les corrélations positives mettant en jeu ces

éléments dans les trois séries ne sont en fait maintenues que par l'opposition à phase biologique (P reste opposé à Zn, Si, Al).

3. Conclusion.

Les séries du subbétique interne (6 et 8) et du bétique de Malagua (3) chimiquement rien de commun.

Il faut cependant envisager deux indices qui pourraient être le signe de liaison :

- Il y a quelques grains verts observés dans les échantillons des séries 6 et 8. Les grains sont altérés, la glauconite de la série 3 est néoformée. Peut-être les quelques grains verts et rouille des séries de la Sierra de Ponce, proviennent d'une région voisine de celle de la Sierra de Espuña.

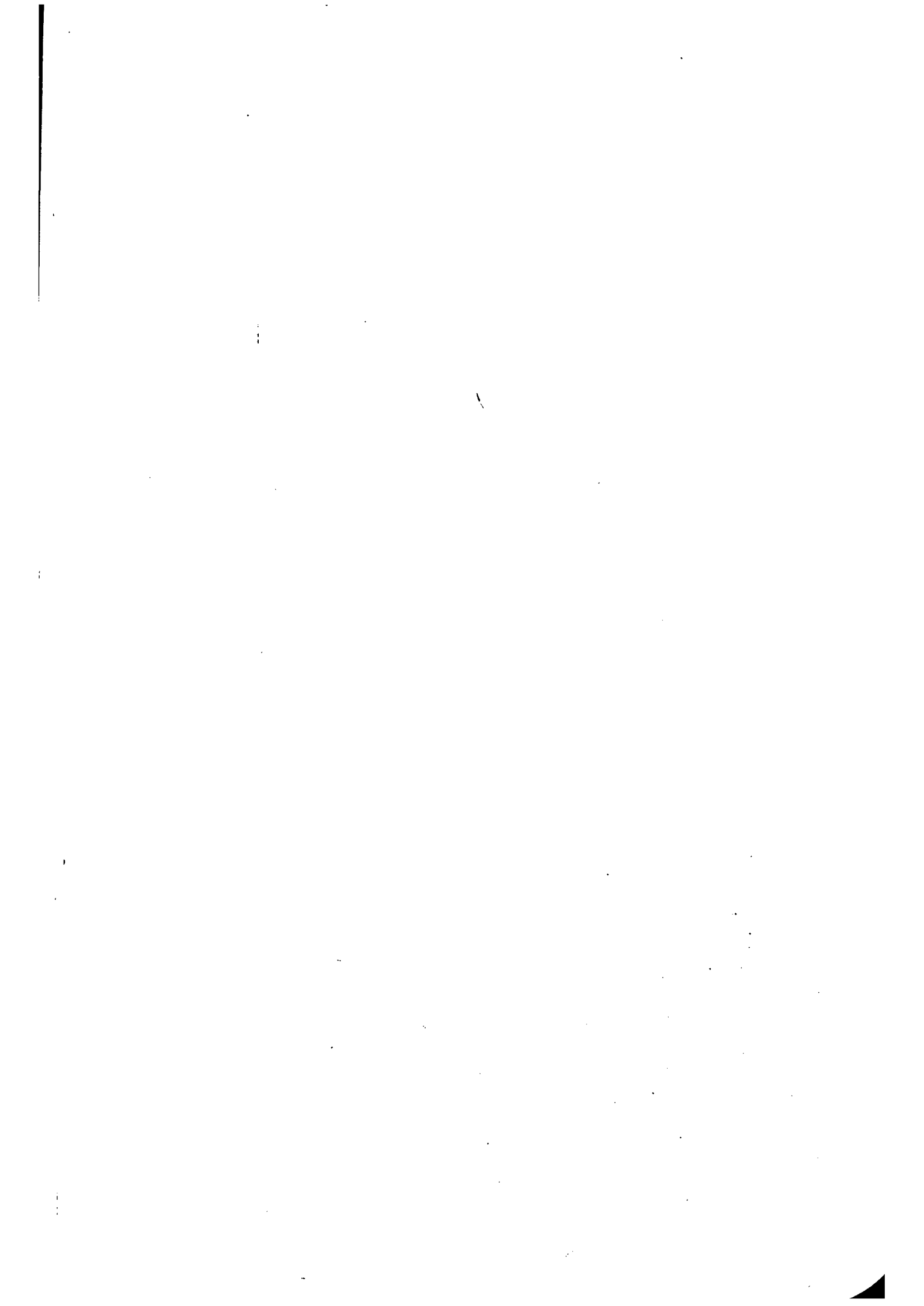
- Un minéral de type smectite existe dans les trois séries, il correspond à ce qu'on a appelé "phase argileuse" lors de la comparaison entre les insolubles de la série 3 et la roche totale des séries 6 et 8 (tableau 5). Si cette argile détritique dans les trois séries, elle provient peut-être d'une source commune, à savoir que celle qui alimente les séries 6 et 8 en kaolinite. A moins que les smectites, néoformées dans la Sierra de Espuña, ne soient transportées dans la Sierra de Ponce. Ce qui expliquerait à la fois la présence de quelques grains verdâtres et de débris contenant des traces métalliques communes (Ti, Zn, Ni, Cu).

On peut donc dire qu'il n'y a aucune liaison chimique directe entre la Sierra de Espuña et la Sierra de Ponce.

Il est possible qu'il y ait une relation lointaine entre ces deux régions. La Sierra de Espuña alimenterait peut-être la Sierra de Ponce en faible quantité de smectite et de grains verts, stratigraphiquement à la fin de la série 3.



INTERPRETATIONS GENERALES



INTERPRETATIONS GENERALES

1. Evolution de la série de la Sierra de Espuna.

1.1. Base de la série.

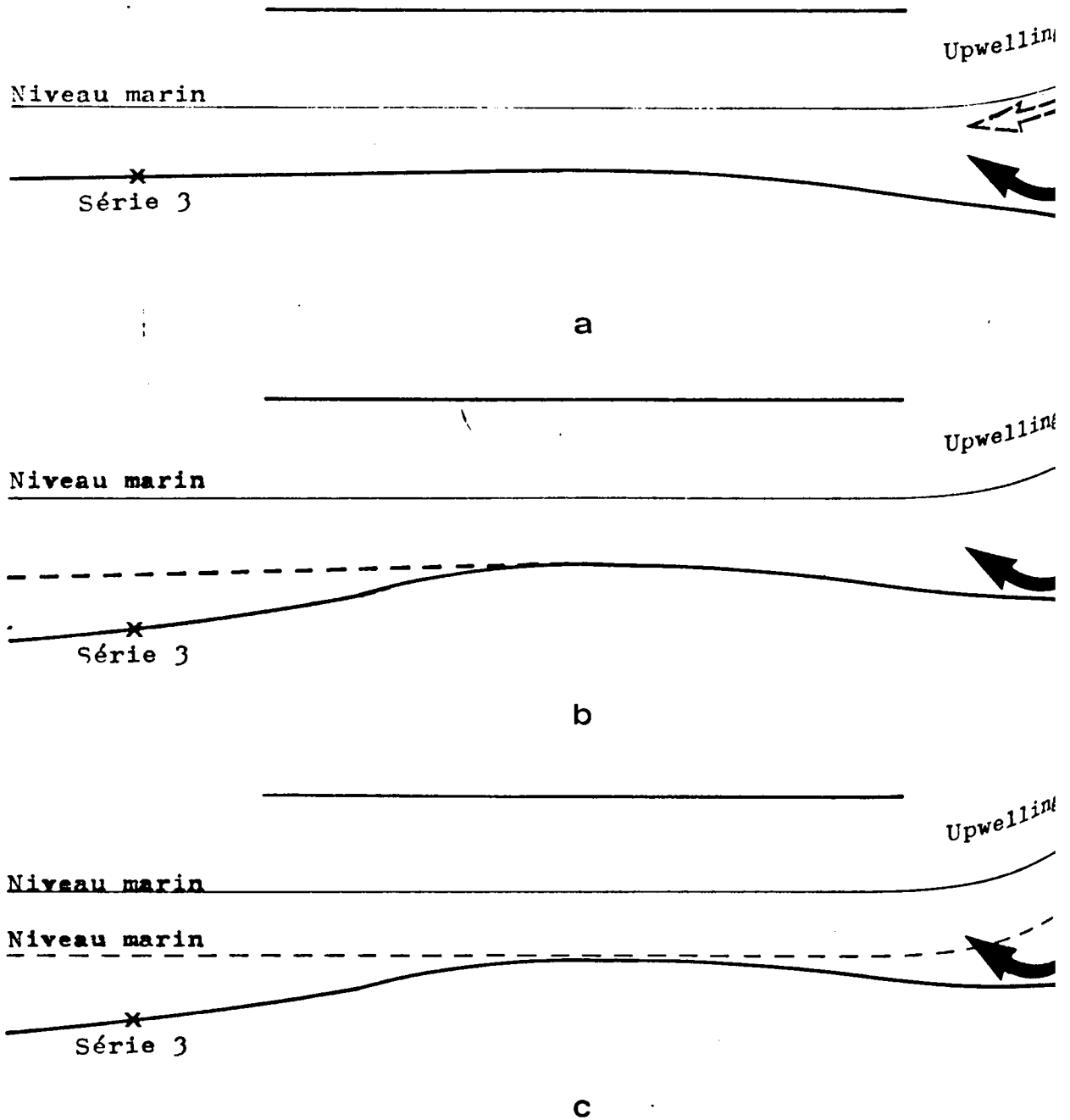
Jusqu'au niveau 305, la série 3 contient des gravelles phosphatées riches en lithium, qui semblent être biodétritiques.

Puis, dans un milieu surtout carbonaté, se déposent des débris de fossiles marins, des dents phosphatées, de la glauconie, et des grains de phosphate. Le lithium est présent dans ces grains; d'après K. A. Vlasov (1966), Li ne forme pas de phosphates indépendants que dans des zones oxydées où les dépôts sont endogènes. Ceci serait en accord avec le caractère néoformé des ovoïdes beiges.

La précipitation inorganique de calcite, est due à un phénomène périodique : la pression partielle de CO_2 diminue, le pH augmente, CaCO_3 interstitiel précipite et durcit les niveaux.

Bien que l'on aie réalisé en laboratoire la précipitation de phosphate inorganique (Y. Nathan, J. Lucas, 1972, D.R. Simpson, 1964, D.R. Simpson, 1967), le phosphate est très soluble et ne précipite pas spontanément dans l'eau de mer (Rivière, 1941 a,c). Il faut donc catalyser la précipitation de phosphate.

Pour abaisser son produit de solubilité, il faut rendre le milieu aqueux plus basique (A. Rivière, 1941,b) et pour cela, éliminer le CO_2 en solution, un phénomène qui peut prendre effet soit par photosynthèse, soit par agitation des sédiments soit par précipitation de Ca CO_3 . Cette précipitation peut être due à une augmentation de température.



Ce schéma n'a ni échelle , ni orientation .

FIGURE 22

Schéma interprétatif des milieux de sédimentation et de *genèse*
de la série albiennne étudiée à la Fuente Blanca



- a: alternance courants chauds - courants tièdes
- b: oscillations du fond
- c: oscillations du niveau marin

Les eaux marines froides et profondes sont riches en phosphore en solution. Supposons l'existence d'un courant ascendant, entraînant les eaux profondes vers la surface. La température augmente, les eaux sont agitées, pCO_2 décroît. En l'absence d'apport détritique, le phosphate précipite. C'est le cas des courants d'upwelling décrits par de nombreux auteurs*

La province de Murcie, au Crétacé inférieur et moyen, se situait aux environs du 20^e parallèle Nord (R. P. Sheldon, 1964). Or, d'après R. P. Sheldon (1964) et Brongersma - Sanders (1948), les courants de Upwelling peuvent être liés à la zone de divergence des vents au niveau des tropiques.

On peut imaginer un apport périodique en phosphore par upwelling.

Dans le lieu de dépôt, la température augmente par diminution du courant d'upwelling, par soulèvement du sol, ou par légère régression. La calcite précipite alors et durcit les niveaux. Puis la température refroidit, et la glauconite et le phosphate se forment à nouveau (fig. 22).

1.2. Hiatus intermédiaire (échantillonnage 325-326).

Au niveau 326, la glauconie offre un caractère plus oxydé, la proportion de glauconie "lourde" est importante, une partie du potassium se lie aux phosphates. Les niveaux 325 et 326 sont moins riches en phosphore. Ces conditions correspondent à une oxydation et à une augmentation du pH, qui change la composition chimique des phosphates (D.R. Simpson, 1964).

Entre le niveau 325 et le niveau 326, il n'y a pas de durcissement.

Ceci s'explique facilement si l'on admet qu'il existe une alternance entre un pôle carbonaté et un pôle phosphaté, avec une formation intermédiaire de la glauconie. Entre les niveaux 325 et 326, le pôle carbonaté n'est pas atteint (fig. 17).

* Sverdrup (1938); M. Brongersma-Sanders (1948); G. Charles (1953); R. P. Sheldon (1964); R.G. Bromley (1967); M. Slansky et D. Fauconnier (1973).

1.3. Le haut de la série.

Le phénomène semble du même type que dans la série inférieure : destruction d'une zone élevée proche et variations périodiques de température. Mais le milieu est plus oxydant et plus basique, la sédimentation est plus rapide. Les courants paraissent moins intenses. Le milieu d'élaboration des glauconites, des phosphates et des carbonates est probablement moins profond.

1.4. Le niveau extrême de la série.

Le milieu est devenu favorable à la stabilisation des smectites : milieu basique et confiné (G. Millot, 1964).

2. Etude comparative entre la Sierra de Espuna et la Sierra de Ponce

Seule une relation indirecte est possible entre le niveau extrême de la série de l'unité de la Fuente blanca, et les deux unités étudiées dans la Sierra de Ponce.

Le rio Tornajos délimite donc deux zones différentes de sédimentation : l'une au nord, a un caractère monotone et marneux; l'autre, au sud, subit l'influence de variations chimiques, lors d'une sédimentation lente en milieu confiné, et présente un caractère évolutif : le Eh, le pH et la vitesse de sédimentation augmentent du niveau le plus ancien au plus récent.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

Le signe (α) indique les ouvrages qui n'ont pas été vus mais qui figurent
références dans le texte, et cités par d'autres auteurs.

L.L. (1959) - The genesis of carbonate apatites - *Econ. Geol.* V. 54,
pp. 829-841. RICHLAND, WASHINGTON.

LEY R.G. (1967) - Marine phosphorites a depth indicators - *Marine Geol.* T. 7,
pp. 503-509. ELSEVIER AMSTERDAM.

ERSMA-SANDERS M. (1948) - The importance of upwelling water to vertebrate
paleontology and oil geology - *Koninkl. Nederlands Akad. Wetesch. Natuurk.,
verh.*, Sec. 12, Deel 45, n° 4, pp. 73-98. AMSTERDAM.

J.F. (1958) - Mineral heterogenity in "glaucouite" pellets - *Amer. Min.*
Vol. 43, pp. 481-496. HOUSTON, TEXAS.

NSKI G.I. (1964) - On shallow water origin of phosphorite deposits - In :
L.M. J.U. Van Straaten (editor) - *Deltaic and Shallow Marine Deposits.*
pp. 62-69. ELSEVIER. AMSTERDAM.

L. (1936) - Existence de nombreuses bactéries dans les phosphates sédimen-
taires de tout âge. Conséquences - *C. R. Ac. Sc.* T. 203, pp. 1198-1200.
PARIS.

G. (1953) - Sur l'origine des gisements de phosphates de chaux sédimen-
taires - *Congr. Géol. Intern., Compt. Rend.*, 19e, Algiers, 1952. 11,
pp. 163-184.



- CIMBALNIKOVA A. (1971) - Chemical variability and structural heterogeneity of glauconites - *Amer. Min.* Vol. 56, 7-8, pp. 1385-1392. HOUSTON, TEXAS.
- COLBEAUX J.P. et Al. (1975) - Les craies de Sainghin-en-Mélantois (Nord) : faunes du passage turono-coniacien, tectonique cisailante, physico-chimie - S G N à l'impression, 19 p. LILLE.
- DANA J.D. et DANA E.S. (1960) - The System of Mineralogy - pp. 877-879. WILEY, Edit. NEW-YORK.
- DEBRABANT P. et PAQUET J. (1975) - L'association glauconite-phosphates-carbonates (Albien de la Sierra Espuna, Espagne méridionale) - *Chem. Geol.*, Vol. 15, pp. 61-74. ELSEVIER AMSTERDAM.
- DEER W.A. HOWIE R.A. ZUSSMAN J. (1962) - Rock forming minerals. Sheet Silicates - Vol. 3, 270 p. LONGMANS, Edit. LONDON.
- DOUILLET P. et ODIN G.S. (1968) - Etudes chimiques et minéralogiques de grains de glauconie provenant des formations Crétacées et Tertiaires du bassin de Paris - *Bull. Gr. Fr. Argiles*. T. 20, fasc. 1, pp. 13-24. PARIS.
- DUNOYER de SEGONZAC G. (1969) - Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme - *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.* n° 29, 320 p. STRASBOURG.
- DUTERAGE M.C. (1973) - D.E.A. géologie appliquée - Univ. des Sc. et Tech. 56 p. LI
- ESQUEVIN J. (1969) - Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.* n° 16, pp. 197-204. STRASBOURG.
- α FALLOT P. (1943) - El sistema cretacio en las Cordilleras beticas - *Publ. Inst. "Lucas Mallada" C.S.I.C.* 110 p.

- BRANDSEN R.A. (1969) - Physical and chemical factors in the formation of marine
Apatite - *Econ. Geol.* V. 64, n° 4, pp. 365-380. MELO PARK, CALIFORNIA.
- PRELS R.M. et CHRIST C.L. (1967) - Equilibre des minéraux et de leurs solutions
aqueuses - *Gauthier-Villars Edit.* - 327 p., PARIS.
- PIER B. (1966) - La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures
du métamorphisme - In : *Colloque sur les Etages Tectoniques.* pp. 105-122.
NEUCHATEL, SUISSE.
- GHANI M.H. et HOWER J. (1964) - Glauconites : cations exchange capacities and
infrared spectra - *Amer. Min.* Vol. 49, pp. 586-598. HOUSTON, TEXAS.
- WENS C.S. et HARRIS R.C. (1970) - Inhibition of apatite precipitation in the
marine environment by magnesium ions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 34,
pp. 621-625. PERGAMON PRESS, NORTHERN IRELAND.
- LOT G. (1964) - Géologie des argiles. *Masson Editeurs et Cie.* 450 p. PARIS.
- Y. LUCAS J. (1972) - Synthèse de l'apatite à partir du gypse; application
au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation
directe. *Chem. Geol.* Vol. 9, n° 2, pp. 99-112. ELSEVIER, AMSTERDAM.
- G.S. (1975) - Les glauconies : constitution, formation, âge - *Thèse Univ.*
P. et M. Curie. 245 p. PARIS.
- L. (1974) - D.E.A. géologie appliquée - *Univ. des Sc. et Tech.* 137 p. LILLE.
- J. (1967) - Etude géologique de l'ouest de la province de Murcie (Espagne) -
Thèse Fac. Sc. Lille. 2 T., 593 p. LILLE.

- PAQUET J. (1974) - Tectoniques éocènes dans les Cordillères bétiques; vers une nouvelle conception de la paléogéographie en Méditerranée occidentale - *B. S. G. F. 7e série*, T. XVI, n° 1, pp. 58-73. PARIS.
- α PEYRE N. et Y. (1960) - Observaciones geológicas sobre sierra Espuña - *Notas y com. Inst. Geol. y Min. Esp.* T. 59, pp. 3-22.
- RIVIERE A. (1941) (a) - Sur la solubilité du phosphate tricalcique de l'eau de mer - *Compt. rend. somm. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, T. XI, n° 10, pp. 50-51, PARIS.
- RIVIERE A. (1941) (b) - Sur la formation des phosphates de chaux sédimentaires - *Compt. rend. Soc. Géol. Fr.*, vol. 213, pp. 74-77. PARIS.
- RIVIERE A. (1941) (c) - Recherches expérimentales sur la sédimentation phosphatée en milieu marin - *Compt. rend. Soc. Géol. Fr.*, vol. 212, pp. 1030-1041. PARIS.
- SHELDON R.P. (1964) - Paleolatitudinal and paleogeographic distribution of phosphorite - *US. Geol. Survey prof. Paper 501 C.*, pp. C 106-C 113. DENVER, COLORADO.
- SIMPSON D.R. (1964) - The nature of alkali carbonate apatite - *Amer. Min.* Vol. 49, pp. 363-376. HOUSTON, TEXAS.
- SIMPSON D.R. (1967) - Effect of pH and solution concentration of the composition of carbonate-apatite - *Amer. Min.*, Vol. 52, pp. 896-902. HOUSTON, TEXAS.
- SLANSKY M. FAUCONNIER D. (1973) - Influence possible de certains facteurs biologiques sur la géochimie des sédiments - *Bull. B.R.G.M. (2ème série) Sect. IV*, n° 4, pp. 209-228. ORLEANS.

KOWSKI K. (1954) - The problem of glauconite - *Aca. Min.*, Vol. 18, pp. 21-107,
WARSAW.

BRUP H.U. (1938) - On the process of upwelling. *J. Marine. res.*, Vol. 1, n° 1,
pp. 155-163. Univ. of California. LA JOLLA.

W K.A. (1966) - Geochemistry of rare elements - In : VLASOV (Editor)
*Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their
deposits*. Vol. 1 633 p. Acad. Sc. U.S.S.R. (Trad : *Israel. prog. for Sc.
Trans*). JERUSALEM.

