

LES SILICITES: ÉVOLUTION DE LA SILICE

E. LAURENT et J. SCHEERE

Ecole royale militaire

RÉSUMÉ. L'étude d'un grand nombre de silicites, tant litées que noduleuses, montre une évolution diagenétique de la silice amorphe (opale) vers le quartz en passant par des stades intermédiaires: opale-tridymite, opale-cristobalite, cristobalite. La taille cristalline moyenne du quartz augmente avec l'âge. Il est montré expérimentalement que cette évolution résulte de la dissolution des cristallites les plus fins et de leur reprécipitation. C'est le cas des silicites lisses. Si la reprécipitation n'a pas lieu, le départ de la solution donnera lieu aux silicites poreuses.

ABSTRACT. The study of a considerable number of bedded and nodular silicites (cherts) shows the evolution of amorphous silica (opal) to quartz via opal-tridymite, opal-cristobalite, cristobalite. The average size of the quartz crystallites increases with the age of the silicite. Experimentally it is shown that this results from dissolution of the finest crystallites and their reprécipitation. By this mechanism non-porous silicites are formed. If there is no reprécipitation, porous silicites will occur.

1. MINÉRALOGIE DE L'OPALE SÉDIMÉNTAIRE

SCHEERE et LAURENT (1970) ont étudié l'origine et l'évolution de la silice des silicites litées. Dans la présente publication, l'étude de l'évolution a été complétée et étendue aux silicites noduleuses et aux bois silicifiés.

Les silicites sont constituées en ordre principal d'opale et de quartz non détritique.

Des études récentes soulignent la complexité de l'opale. FLÖRKE (1955, 1962, 1967) observe que l'opale de basse température n'est généralement pas amorphe mais contient des interstratifications d' α -tridymite et d' α -cristobalite. Il s'agit d'une structure désordonnée où les plans de tétraèdres SiO_4 s'empilent suivant une séquence ABC (réseau cubique de la cristobalite) et une séquence AB (réseau hexagonal de la tridymite).

FLÖRKE constate que le rapport entre les raies 4,30 Å (tridymite) et 4,03 Å (attribuée à la seule cristobalite) diminue au fur et à mesure que la structure s'ordonne.

Le désordre et la quantité relative de tridymite augmentent avec la teneur en ions étrangers (Al, Ca, Mg, Na, K, OH). L'attribution

de la raie 4,03 Å à la seule cristobalite fait penser que la séquence ABC (cristobalite) est souvent dominante. C'est la raison de la dénomination « opale-cristobalite » souvent employée ultérieurement pour désigner cette structure désordonnée.

SWINEFORD et FRANKS (1959) distinguent roentgenographiquement deux types différents d'opale d'âge pliocène.

Un premier type de diagramme (échantillons A à D) caractérisé par la présence de raies fortes à 4,31 et 4,11 Å est dit « low-cristobalite-tridymite ». La cristobalite est supposée dominante dans l'interstratification parce que la raie 4,11 Å lui est attribuée.

Un deuxième type de diagramme (échantillons E à G) caractérisé par de larges bandes diffuses à 9,8 Å et entre 4,9 et 3,4 Å est dit « diatom type ».

La bande diffuse entre 4,9 et 3,4 Å représente la réflexion d'une opale très mal cristallisée. Les auteurs suggèrent que cette opale, caractéristique des diatomées, est chimiquement très pure (absence des ions étrangers désordonnant la structure de l'opale-tridymite-cristobalite). Ils se basent sur les expériences d'ELTEL (1957). Ce dernier n'a pu faire apparaître

de la tridymite, à partir du réchauffement de diatomites, qu'en ajoutant assez de cations étrangers pour désordonner la cristobalite. L'opale plus désordonnée (diatom-type) est produite directement par la croissance des plantes ou par les diatomées, tandis que les opales-tridymite-cristobalite sont secondaires et résultent soit d'une précipitation de la silice comme ciment d'opale en remplacement de bois, soit d'une reprécipitation de l'opale dissoute lors de la formation d'un sol.

MING-SHANG-SUNG (1962) signale la présence d' α -tridymite dans les concrétions silicieuses du calcaire Ogallala.

MITCHELL (1967) étudie le diagramme roentgenographique d'un bois silicifié d'une arkose du Crétacé inférieur. Par comparaison à la tridymite synthétique S4 de SATO (1962) (*in* MITCHELL, p. 905), il suggère une structure désordonnée où la séquence AB (hexagonale) est dominante. A noter la présence d'ions étrangers (1,5% Al, 1,0% Fe...) probablement responsables de stabilisation de cette structure tridymite. Ces échantillons sont très fibreux et se détachent en fibres blanches.

BARDOSSY *et al.* (1969) dans une étude de radiolarites du Bajocien passent en revue différentes opales. Leurs conclusions sont :

- il existe une transition continue entre l'opale amorphe et l'opale-cristobalite.
- l'opale-cristobalite est caractérisée par une alternance de couches d' α -cristobalite. Le degré de désordre peut varier et la proportion entre les deux types (AB et ABC) de couches aussi. Toutefois, le terme « opale-cristobalite » est utilisé car la cristobalite est supposée dominante (raie 4,05 à 4,11 Å attribuée à la seule cristobalite).
- l'axe de convexité de la réflexion maximale de l'opale-cristobalite se déplace vers la position de la raie de cristobalite (4,05 Å) lorsque le désordre augmente. Les auteurs en déduisent une diminution du nombre des couches tridymite.

Ces deux dernières conclusions doivent être nuancées comme nous le verrons plus loin.

SCHEERE et LAURENT (1970, p. 235) ont établi le passage de l'opale amorphe (diatomées actuelles) à l'opale-tridymite-cristobalite sensu SWINEFORD (diatomées ré-

centes des vases de l'Escaut). Or, les raies de tridymite étant les seules visibles dans les diatomées récentes, ils ont supposé que la séquence α -tridymite était dominante et ils ont proposé le terme opale-tridymite.

De cette brève revue des différentes publications, on peut conclure que le passage de l'opale amorphe à une opale désordonnée est bien établi, mais qu'il existe, entre les différents auteurs, deux légères divergences. D'une part, BARDOSSY *et al.* supposent que la séquence cristobalite est dominante tandis que d'autres (MITCHELL, SCHEERE et LAURENT) sont d'avis que la séquence tridymite peut elle aussi dominer. Un auteur (MING-SHANG-SUNG) parle simplement d' α -tridymite. D'autre part, pour FLÖRKE, (1955) la quantité de tridymite (et d'ions étrangers) augmente avec le désordre tandis que pour BARDOSSY *et al.* c'est l'inverse. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de comparer, d'une part, les opales naturelles à un mélange 50-50 d' α -tridymite et d' α -cristobalite, et d'autre part, les résultats des études expérimentales des phases de la silice, en présence d'ions étrangers.

DIAGRAMMES DE RX DE LA TRIDYMI-TE ET D'UN MELANGE 50-50 DE TRIDYMI-TE ET DE CRISTOBALITE.

L'interprétation de l'interstratification des séquences AB et ABC dans l'opale est basée sur la comparaison des raies de la tridymite pure et de la cristobalite pure à celles des opales. En particulier, la raie $d = 4,05$ à $4,11$ Å a été utilisée comme caractéristique de la cristobalite (FLÖRKE, 1955, p. 219, $d = 4,08$ Å, 2θ Cu = $21,80^\circ$; SWINEFORD et FRANKS, 1959, p. 117, $d = 4,11$ Å, 2θ Cu = $21,6^\circ$; BARDOSSY *et al.*, 1969, p. 572, $d = 4,05$ Å, 2θ Cu = $21,94^\circ$) tandis que la raie de $4,31$ Å était considérée par ces mêmes auteurs comme caractéristique de la tridymite (FLÖRKE, $d = 4,31$ Å, 2θ Cu = $20,60^\circ$; SWINEFORD et FRANKS, $d = 4,31$ Å, 2θ Cu = $20,6^\circ$; BARDOSSY *et al.*, $d = 4,30$ Å, 2θ Cu = $20,66^\circ$).

D'autres attribuaient la présence de la raie

Tableau I

Diagrammes de R.X. de l' α -Tridymite et de l' α -Cristobalite

α - Trid ASTM I-0378		α - Trid MIKHEEV n° 263 (1)		α - Trid MIKHEEV n° 263a (1)		α - Trid DANA (2) p. 265		α - Trid MITCHELL 1967		α - Trid S4 de Sato <i>in</i> MITCHELL 1967		α - Trid Synthétique LAURENT (3)		α - Cristo MIKHEEV n° 260		α - Cristo DANA (2) p. 274		α - Cristo α - Trid 50-50 (3)		
I 100	d	I 10	d	I 10	d	I	d	I	d	I	d	I 100	d	I 10	d	I 100	d	I 100	d	
100	4,30	10	4,39	10	4,30	VS	4,30	S	4,33	S	4,37	25	4,375					26	4,375	α -T
33	4,08	10	4,12	6	4,08	S	4,08	VS	4,11	VS	4,12	100	4,14					66	4,14	α -T
67	3,81	9	3,73	9	3,81	S	3,81	MW	3,87	MS	3,86	15	3,84	10	4,03	100	4,04	100	4,07	α -C
		5	3,23											6	3,13	12	3,14	15	3,84	α -T
17	2,96	5	2,94	3	2,96	W	2,96			M	2,99	5	2,99	6	3,13	12	3,14	6	3,15	α -C
		2	2,77	1	2,80									7	2,83	14	2,845	5	2,98	α -T
27	2,49	7	2,49	4	2,49	M	2,47	MS	2,50	MW	2,52	3	2,505	8	2,48	18	2,489	8	2,86	α -C
																		10	2,50	$\alpha(T+C)$

(1) Rentgenometrischeskü Opredelitel Mineralov, 1957 MIKHEEV.

(2) Dana's System of Mineralogy, vol III, 1962, FRONDEL.

(3) Reçu du Prof. R. WOLLAST, de l'U.L.B., nous l'en remercions vivement.

VS = very strong

M = medium

VW = very weak

S = strong

W = weak

$d = 4,11 \text{ \AA}$ à la tridymite (MING-SHANG-SUNG 1962; MITCHELL, 1967; SCHEERE et LAURENT, 1970), L'examen des diagrammes roentgenographiques de l' α -tridymite et d'un mélange 50-50 d' α -tridymite et d' α -cristobalite présente donc un intérêt supplémentaire.

Le tableau I montre que la raie à $4,14 \text{ \AA}$ est la raie principale de la trydimite. La figure I montre que la raie $4,07 \text{ \AA}$ de la cristobalite est par une analyse plus poussée, distincte de la raie $4,14 \text{ \AA}$ de la tridymite.

En outre, dans le mélange 50-50, la raie

$4,07 \text{ \AA}$ de l' α -cristobalite est nettement supérieure à la raie $4,14 \text{ \AA}$ de l' α -tridymite.

Ceci montre qu'une raie aux environs de $4,11 \text{ \AA}$ ne peut être considérée comme caractéristique de l'un ou l'autre minéral sans une analyse plus poussée. Il semble de loin préférable de comparer le diagramme de l'opale au mélange 50-50 d' α -tridymite et d' α -cristobalite.

En particulier, il est intéressant de remarquer que la raie $4,37 \text{ \AA}$, plus faible, n'apparaîtra dans un interstratifié que pour des teneurs élevées en tridymite.

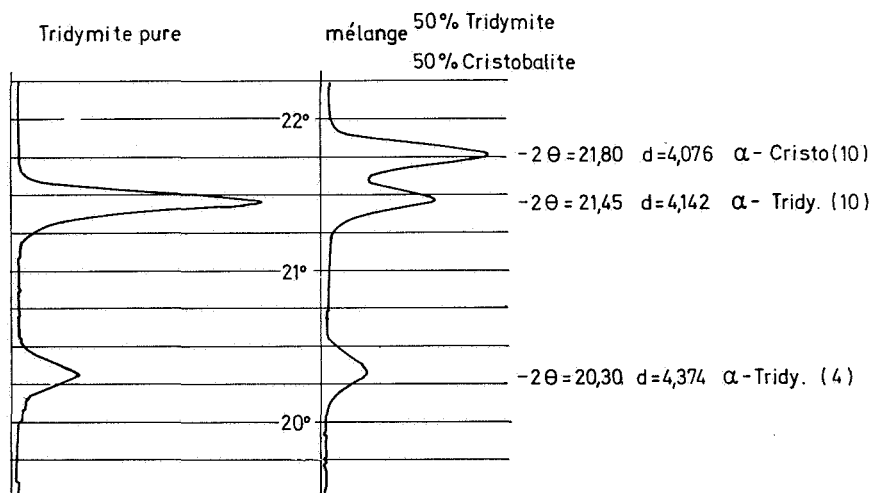


Fig. 1

LES DONNEES EXPERIMENTALES

Parmi les nombreux travaux expérimentaux sur les changements de minéralogie et de cristallinité de la silice à haute température, nous ne retenons que ceux susceptibles d'éclairer directement la minéralogie des opales sédimentaires.

CARR ET FYFE (1958) ont fait une étude expérimentale de la cristallisation de silice amorphe sous hautes températures et pressions. Ils concluent que la silice amorphe se transforme d'abord en une cristobalite très

désordonnée, puis en α -cristobalite, puis en kéatite et enfin en quartz. Les essais effectués en présence de Al_2O_3 et Na_2O sont caractérisés par l'absence de la phase kéatite. La vitesse de transformation d'opale en quartz est influencée sensiblement plus par la pression que par la température.

WOLLAST (1961, 1956) étudie les effets des ions étrangers (Li, K) sur les transformations polymorphes de la silice. Il propose des diagrammes de phases des systèmes silice-minéralisateurs (oxydes alcalins). L'introduction d'ions étrangers (Li, K) provoque un déplace-

ment dans le diagramme des phases. En partant de la silice pure (quartz) on passe progressivement par augmentation des ions étrangers à la cristobalite puis à un mélange cristobalite-tridymite puis à la tridymite seule. Lorsque la quantité de minéralisateur (ions alcalins) est insuffisante, un mélange tridymite-cristobalite peut être obtenu comme phase finale stable.

SIFFERT ET WEY (1967), reprenant les travaux de CARR et FYFE (1958) étudient quantitativement la transformation du quartz sous l'influence des bases alcalines (ions minéralisateurs; K, Li, Na). Ils confirment l'évolution:

silice amorphe \rightarrow cristobalite désordonnée
 \rightarrow kéatite \rightarrow cristobalite \rightarrow quartz.

MIZUTANI (1970), étudie la cinétique des réactions de la silice sous l'influence des minéralisateurs alcalins. Les changements observés sont les suivants: silice amorphe \rightarrow α cristobalite \rightarrow quartz. Il confirme donc les expériences de CARR et FYFE et du point de vue cinétique, il retrouve les courbes obtenues par WOLLAST (1965, p. 199) et SIFFERT et WEY (1967, p. 417). Il établit la relation entre la vitesse de réaction et la température (à pression constante $\simeq 100$ kg/cm²) en vue d'appliquer ces relations à la diagenèse de la silice. Les résultats remarquables de cette application ne peuvent toutefois pas nous faire perdre de vue deux remarques mineures. Les diagrammes roentgenographiques (p. 421) des expériences montrent (n° 3 et n° 33) l'existence d'une phase intermédiaire entre la silice amorphe et la cristobalite. C'est l'opale-cristobalite-tridymite ou cristobalite désordonnée observée par tous les auteurs précédents. D'autre part, CARR et FYFE avaient montré que la pression influence plus la vitesse de réaction que la température.

CONCLUSIONS CONCERNANT LA MINÉRALOGIE DES OPALES

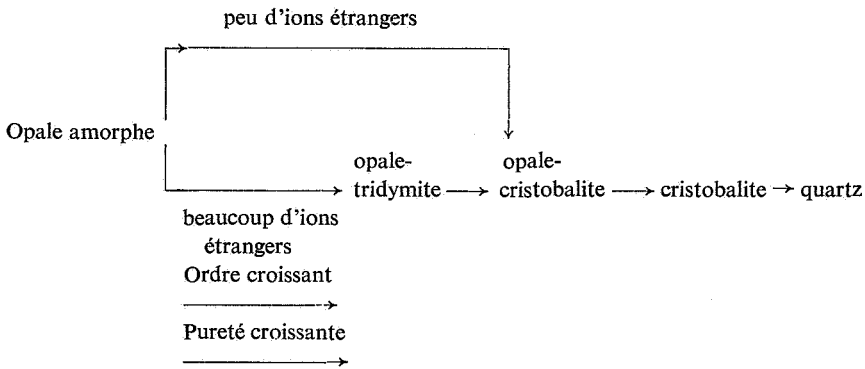
Comparons les diagrammes de R.X. de l'opale, des différents auteurs précités, avec celui du mélange 50-50 de tridymite et cristobalite.

Parmi les six échantillons de FLÖRKE (p. 219), trois diagrammes (B, C, D) contiennent la raie à 4,37 Å de la tridymite avec une intensité notée forte. Ces échantillons sont donc à séquence α -tridymite dominante. De même, l'intensité de la raie à 4,37 Å et la position de la raie à 4,11 Å permettent de classer les échantillons A à D de SWINEFORD et FRANKS dans la catégorie à tridymite dominante.

Le diagramme de R. X. présenté par MINGSHANG-SUNG est comme BARDOSSY *et al.* l'avaient remarqué, en fait un diagramme d'opale-cristobalite-tridymite et non pas un diagramme d' α -tridymite pure. Mais là encore l'intensité de la raie à 4,30 Å ($I=60$) montre que la séquence tridymite est dominante.

Parmi les diagrammes de BARDOSSY *et al.* on trouve des échantillons (les radiolarites du Bajocien de Bat-Kelovey) où la séquence cristobalite domine nettement, d'autres (le calcaire siliceux, Cénomaniens, Sen Kovskii) où la cristobalite domine très légèrement la tridymite, et enfin, des échantillons (tripoli, BUSHINSKII et FRANK-KAMENETSKII; limno-quartzite, NAVAK et BOUSKA) où la séquence tridymite est dominante.

On peut donc conclure que dans l'opale désordonnée la tridymite ou la cristobalite peut dominer. D'autre part, l'examen des diagrammes de FLÖRKE et de BARDOSSY permet de dire que la quantité de tridymite augmente avec le désordre. Ceci est d'ailleurs en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux de WOLLAST. Ces derniers permettent de conclure que l'opale amorphe évoluera par diagenèse vers la cristobalite puis vers le quartz. Entre l'état amorphe et la cristobalite, on passera par une opale désordonnée où la séquence tridymite dominera au départ en présence d'une forte teneur d'ions étrangers dans la structure. Cette opale à tridymite dominante (opale-tridymite) évoluera vers une opale à cristobalite dominante (opale-cristobalite) puis vers la cristobalite. Par contre, en présence d'une plus faible teneur en ions étrangers, la diagenèse transformera directement l'opale amorphe en opale à cristobalite dominante. On peut donc schématiser l'évolution minéralogique par diagenèse de la manière suivante:



On s'explique dès lors pourquoi le spectre infra-rouge de certains cherts « à cristobalite » est plus semblable à celui de la tridymite ou du verre siliceux (CALVERT, 1971, p. 133) qu'à celui de la cristobalite. Notons que le diagramme de R. X. de ces cherts montre un pic important à 4,30 Å. Il s'agit donc d'opale à α -tridymite dominante.

JONES et SEGNI (1971) proposent une classification des opales qui s'accorde parfaitement avec notre étude. Ils distinguent, en effet, trois types d'opale : l'opale C (α -cristobalite bien formée, tridymite très rare), l'opale CT (désordonnée à α -tridymite et α -cristobalite) et l'opale A (très désordonnée, presque amorphe). Ils montrent aussi la transformation par chauffage d'opale CT en opale C, c'est-à-dire d'une partie au moins de la tridymite en cristobalite et l'identité entre l'opale CT et la lussatite.

Ces auteurs remarquent l'analogie entre le spectre infra-rouge de leur opale CT avec celui de la tridymite. Ils signalent aussi le déplacement de la raie principale de l'opale CT de 4,11 Å vers 4,04 Å au cours de la recristallisation (chauffage) vers l'opale C.

En conclusion, l'évolution diagenétique des opales, telle que nous l'avons définie, montre les trois types définis par JONES et SEGNI. En outre, le type CT de ces auteurs peut, par comparaison au diagramme 50-50 d' α -tridymite et α -cristobalite être subdivisé en 2 sous-types.

D'autre part, le déplacement de la raie principale s'explique par l'étude de ce mélange.

2. EVOLUTION DIAGENETIQUE ET PHENOMENES DE DISSOLUTION

La diagenèse de la silice consiste non seulement en une transformation de l'opale amorphe en opale-tridymite, opale-cristobalite et quartz, mais il y a également une évolution de la taille des cristallites du quartz ainsi que des dissolutions et reprécipitations (KNELLER, 1968, 1971; JØRGENSEN, 1970).

Afin d'en suivre les étapes, nous avons analysé 73 échantillons ⁽¹⁾, comprenant non seulement des silicites litées mais également des silicites noduleuses et des bois silicifiés, dont l'âge s'étend du précambrien au récent.

L'analyse ⁽²⁾ comprend la détermination quantitative du quartz et de l'opale, celle de la dimension moyenne des cristallites de quartz, l'attaque alcaline et l'examen au microscope électronique à balayage ⁽³⁾.

Les analyses permettent les constatations suivantes :

1. Les échantillons d'âge pré-albien (fin Crétacé inférieur) ne contiennent que du quartz, confirmant ainsi les observations déjà

⁽¹⁾ Tableaux conservés à l'ERM. Nous remercions MM. DUMONT et MORTELMANS, de l'U.L.B., MM. de HEINZELIN et VANTASSEL, de l'I.R.S.N.B. qui nous ont confié des échantillons de silicites.

⁽²⁾ Les méthodes sont exposées en annexe.

⁽³⁾ Mis à notre disposition par le professeur JEDWAB, du service de géochimie de l'U.L.B. Nous l'en remercions vivement.

faites (SCHEERE et LAURENT, 1970, p. 235 et bibliographie).

Les échantillons d'âge post-albien peuvent être à quartz uniquement ou contenir en proportions variables du quartz, de l'opale cristobalite-tridymite avec souvent dominance de la tridymite (opale-tridymite dans notre nomenclature, opale C T pour JONES *et al.*) et de l'opale pratiquement amorphe (opale A pour JONES *et al.*) Pour l'opale, il n'y a pas d'évolution régulière avec l'âge (4) ni une variation régulière de celui-ci par rapport au quartz (5)

Les études récentes de JØRGENSEN (1970) MIZUTANI (1970) et CALVERT (1971) in-

(4) L'échantillon 568, zone fibreuse extérieure d'un bois silicifié, d'âge Crétacé inférieur, est une opale CT avec tridymite dominante. L'analogie avec l'échantillon déterminé par MITCHELL (1967) est frappante: même minéralogie et même aspect fibreux.

(5) La zone intérieure du même échantillon de bois albien (568) ne contient que du quartz. Dans les silex de St-Vaast (Santonien, Sénonien, Crétacé supérieur), le rapport quartz-opale varie d'environ 1/1 pour les zones complètement silicifiées, à $\approx 1/5$ pour les zones autour des nodules crayeux résiduels.

diquent également le crétacé comme limite entre les silicites uniquement à quartz et celles contenant, outre le quartz, de l'opale-tridymite-cristobalite.

2. Il y a une évolution régulière de la taille des cristallites de quartz avec l'âge. La fig. 2 montre une tendance générale à l'augmentation du diamètre moyen du quartz allant d'environ 300 Å (Néogène) à ≈ 1.500 Å (Précambrien).

Il faut remarquer que des silicites de même âge ont des diamètres moyens différents. Dans ce cas, les silicites poreuses sont caractérisées par les tailles les plus élevées. Cette dernière observation pourrait signifier que la porosité résulte de la dissolution des cristallites les plus fins de quartz.

3. La fraction de silice dissoute par attaque alcaline décroît avec une meilleure organisation cristalline de la silice. Ceci est vrai tant pour le quartz que pour les formes de l'opale. JØRGENSEN (1970) a mis en évidence, pour des silex crétacés, que la sensibilité à l'attaque alcaline de la silice cryptocristalline (opale-tridymite et opale-cristobalite) est plus grande que celle du quartz.

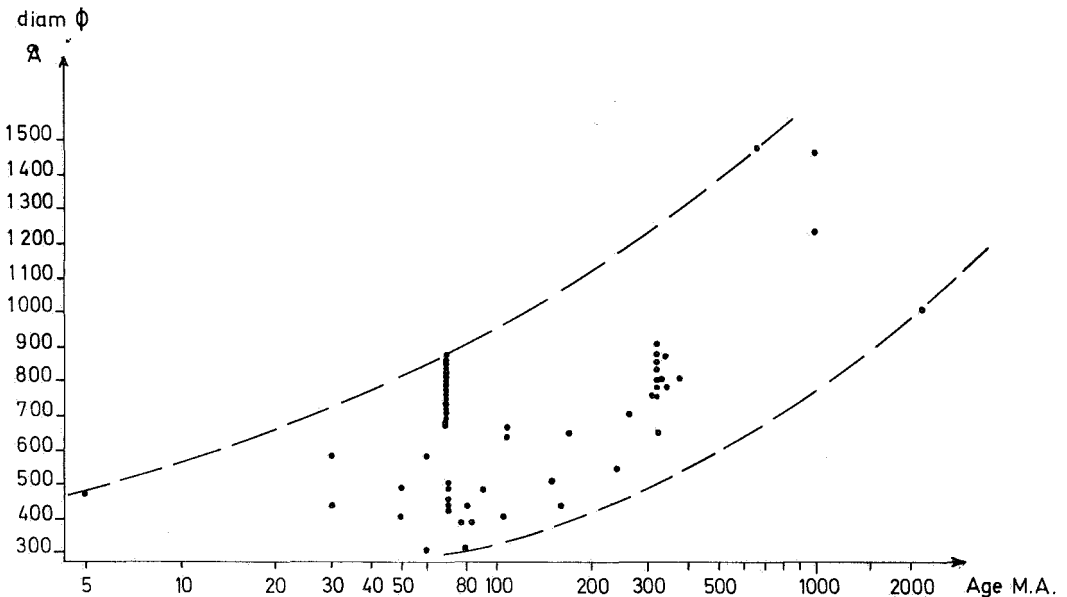


Fig. 2.

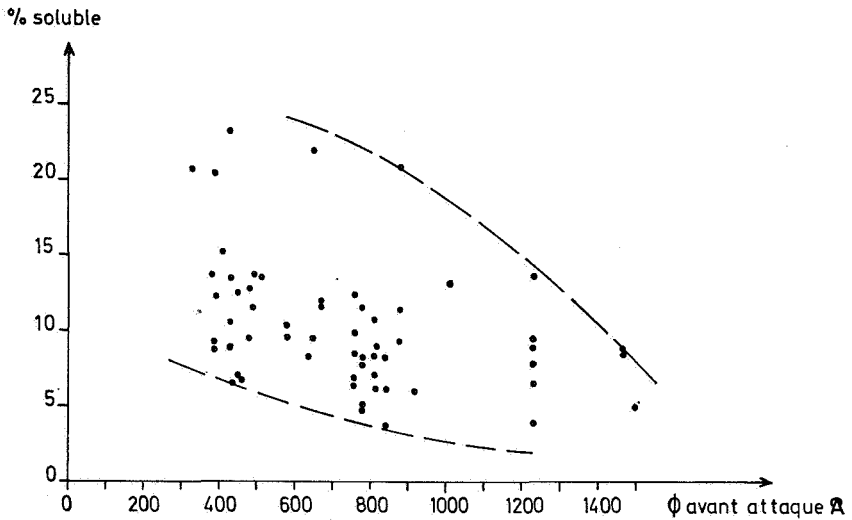


Fig. 3.

L'attaque alcaline des échantillons à quartz sans opale montre la décroissance de la fraction dissoute avec la croissance du diamètre moyen du quartz. La fig. 3 illustre cette observation. Ceci confirme la possibilité d'une dissolution différentielle au sein d'une même silicite, les cristallites fins de quartz se dissolvant, laissant des pores entre les cristallites plus grossiers. En conséquence, le diamètre moyen des cristallites des silicites poreuses augmente comme déjà dit au 2. ci-dessus. La fig. 3 montre en outre une dispersion des sensibilités à l'attaque alcaline pour des silicites de même diamètre moyen du quartz. Ceci peut s'expliquer parce que d'une part, le diamètre moyen ne tient pas compte de la répartition des diamètres réels et d'autre part, pour un même diamètre moyen et une même répartition, la surface de dissolution est variable d'après la porosité.

4. L'examen des silicites au microscope à balayage montre que l'attaque alcaline est responsable d'une corrosion chimique différentielle.

Elle fait apparaître des dépressions (cratères) de 0,1 à 1 μ , là où les cristallites étaient les plus fins, le fond des cratères étant d'ailleurs tapissé de cristaux de plus grande

taille (structure en blocs ou polyédrique). Ceci est une confirmation des constatations 2 et 3.

5. L'étude roentgenographique montre que l'attaque alcaline provoque une augmentation du diamètre moyen des cristallites de quartz et par conséquent une augmentation apparente de la teneur en quartz (par augmentation de la cristallinité) ou une augmentation réelle (par disparition de l'opale). Notons que certains échantillons, souvent de taille cristalline assez élevée (diamètre moyen $\approx 800 \text{ \AA}$) montrent une légère décroissance de la teneur en quartz et de son diamètre moyen.
6. Pour les silicites à quartz seul, on constate (fig. 4) une corrélation ⁽¹⁾ entre l'augmentation de la taille moyenne du quartz et de sa teneur.

C'est une confirmation de l'évolution cristalline du quartz par diagenèse. Après attaque alcaline, la même corrélation peut être observée (fig. 5)

Tout se passe comme si les points repré-

⁽¹⁾ Pour les 68 échantillons, le coefficient de corrélation de BRAIVAS-PEARSON est de 0,43 (valeur significative à 0,001) entre la teneur en quartz et la taille de ce dernier.

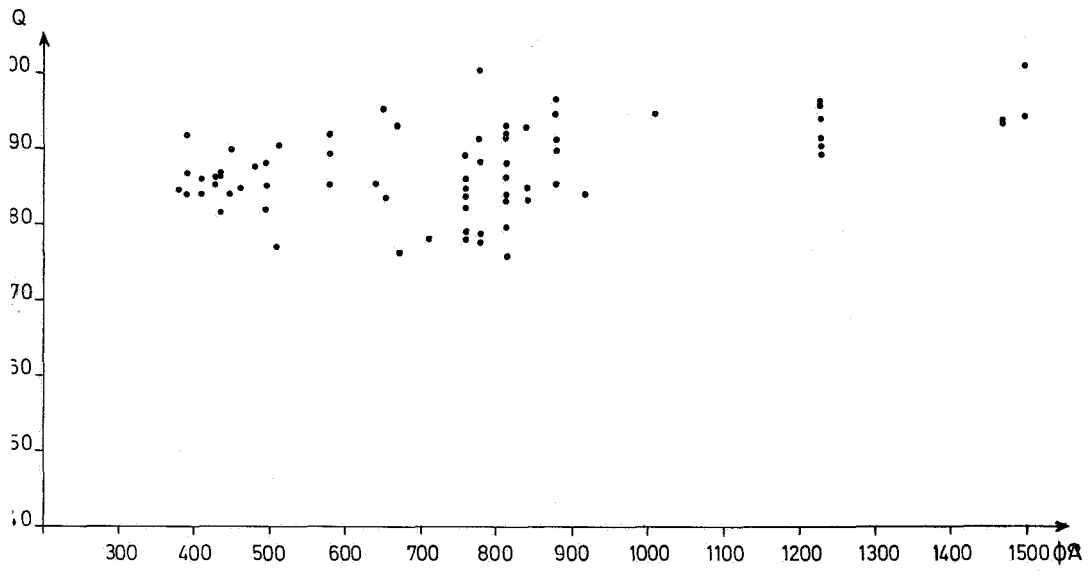


Fig. 4.

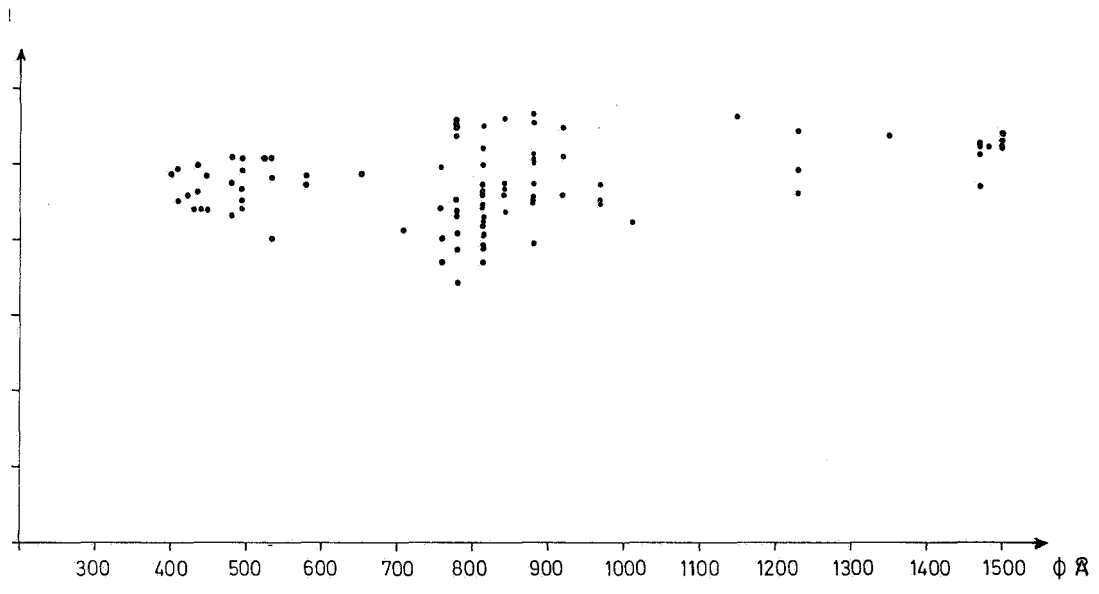


Fig. 5.

sentatifs des échantillons étaient simplement déplacés, par attaque alcaline, en un autre endroit de la même courbe d'évolution par augmentation couplée en teneur et en taille du quartz.

L'évolution diagenétique de la cristallinité du quartz peut donc être provoquée par une dissolution (suivie éventuellement de reprécipitation) des cristallites les plus fins.

7. L'examen au microscope à balayage a per-

mis de mettre en évidence les types morphologiques présentés par KNELLER (1968, 1971).

Sur la base de l'étude morphologique au microscope électronique et de la solubilité alcaline, cet auteur distingue cinq types de silicites dont les caractéristiques principales sont données ci-dessous sous la forme du tableau II

Tableau II

(d'après KNELLER, 1968 et 1971)

Type de morphologie	Densité	Diamètre moyen des pores en microns	Densité des pores/ μ^2	Porosité moyenne	Solubilité ppm à $pH = 12$
Poreux (pores secondaires dus à l'altération)	2,10-2,40	0,50	300-400	20 %	1.200
Cristallite	2,40-2,55	0,22	vides interstitiels	10 %	600
Polygonal	2,55-2,65	0,14	vides interstitiels	4 %	330
Intermédiaire	2,45-2,60	0,46	40-100	6 %	750
Spongieux (vides primaires)	2,35-2,45	0,1-0,0015	400-1000	12 %	1.090
Gel	1,9 estimé	0,003	800-2400	très haute	6.000

Il suggère que les différentes morphologies représentent les étapes de la dévitrification et de la polymérisation de la silice. Cette augmentation de la cristallinité du quartz suite à la croissance de la taille des cristaux influence le comportement physique (dilatation) et chimique (dissolution, réactivité) des « cherts ». En fait, les constatations précédentes démontrent les suggestions de KNELLER. En effet, l'évolution diagenétique par croissance des cristallites de quartz mise en évidence roentgenographiquement se traduit au microscope à balayage par un passage progressif aux diffé-

rentes morphologies de KNELLER. En outre, la morphologie poreuse est expliquée par les cratères d'attaque alcaline.

En conclusion :

a) Il y a une évolution minéralogique certaine de la silice avec le temps, mais elle n'est pas régulière. D'autres facteurs que le temps profondeur, pression, température ont agi d'une façon différente à des moments différents. MILLOT (1964, p. 336) signale qu'un cristal qui se développe à partir

d'une opale à tridymite et cristobalite ne peut avoir la structure du quartz à cause des cations étrangers inclus dans la structure désordonnée de l'opale. Les expériences de CYPRES (1959), de WOLLAST (1961, 1965) et d'autres auteurs (voir p. 5) indiquent que l'évolution minéralogique de l'opale vers le quartz exige une élimination de plus en plus poussée des ions étrangers contenus dans l'opale (Al, Ca, Na, Mg, K, OH) Cette élimination peut se faire à haute température par diffusion à l'état solide.

CYPRES (1959, p. 46) a en effet obtenu par diffusion de Ca dans du quartz une zone à tridymite (avec un peu de CaO), une zone à cristobalite (avec très peu de CaO) et enfin une zone à quartz pur. Une telle diffusion à l'état solide est certainement très lente aux températures et pressions normales, et c'est une des raisons pour laquelle on trouve jusqu'au Crétacé une structure d'opale-tridymite-cristobalite. MIZUTANI (1970) tient compte de cette lenteur en adoptant une constante de transformation variant de 6.10^{-8} par an pour une température de 20° C à 6,0 par an pour une température de 600° C.

La purification peut se faire plus rapidement par dissolution et reprécipitation. Une reprécipitation partielle de la silice de l'eau interstitielle peut expliquer que les diatomées des vases de l'Escaut (sédiment récent) contiennent non seulement une opale-tridymite mais déjà aussi une faible quantité de quartz (SCHEERE et LAURENT, 1970, p. 235).

La silice dissoute dans l'eau interstitielle provient partiellement de la dissolution de l'opale des diatomées. Cette dissolution explique la teneur en silice plus élevée des eaux interstitielles vis-à-vis des eaux du fleuve (WOLLAST et DEBROEU, 1971, p. 618). La taille cristalline plus grande du quartz des radiolaires vis-à-vis du quartz de la masse de fond dans les radiolarites plus anciennes (SCHEERE et LAURENT, 1970, p. 226-227) s'explique de la même façon.

BARDOSSY *et al.* (1969, p. 583) remar-

quent d'ailleurs que l'opale tridymite-cristobalite des radiolaires n'est conservée que dans les radiolaires non dissous tandis que les reprécipitations dans les vides des radiolarites sont formées de calcédoine (quartz). Ils en déduisent la formation directe du quartz par reprécipitation. Une telle formation de quartz est classique dans les grès. SHARMA (1968) a montré expérimentalement que la dissolution suivie d'une reprécipitation (« pure ») est le processus diagénétique de la formation d'auroles de quartz secondaire autour des grains détritiques.

MACKENZIE et GEES (1971) ont réalisé la précipitation directe de cristaux de quartz sur des fragments de quartz broyés à une température de 20° C et sous une pression d'une atmosphère.

Par contre, une précipitation de quartz en l'absence de quartz détritique ou broyé n'a pas encore été établie. La reprécipitation sous forme de quartz dans les radiolarites, à partir de solutions contenant la silice de l'opale dissoute, en l'absence de quartz détritique semble cependant possible d'après les expériences de HARDER (1967, 1971). Cet auteur montre la formation de quartz à température ordinaire dans les précipités amorphes d'hydroxides et de silice lorsque ceux-ci sont en contact avec des solutions sous-saturées vis-à-vis de la silice amorphe.

- b) Si d'autre part les silicites poreuses ont un diamètre moyen supérieur à celui des silicites non poreuses, il se pourrait que la porosité soit la conséquence de la dissolution des cristallites les plus fins. Ceci est en effet confirmé par l'attaque alcaline et par l'examen au microscope à balayage.

Le même mécanisme de dissolution sélective mais sans reprécipitation (mobilité de la solution) explique donc l'existence de silicites poreuses.

Les observations de DOORNKAMP et KRINSLEY (1971) montrent qu'une telle dissolution sélective peut se produire dans des conditions naturelles (altération en milieu tropical). L'examen des silicites poreuses montre non seulement les cratères

mais aussi les autres structures d'altération observées par ces auteurs. Dans certaines silicites très poreuses de Blaton (Belgique), l'altération poussée jusqu'à la désintégration généralisée des surfaces.

- c) Les résultats les plus récents des études des cherts récoltés par le « Deep Sea Drilling Project » confirment l'évolution de la silice biogénique vers le quartz en passant par la phase cristobalite (CALVERT, 1971; Heath and MOBERLY, 1971; WEAVER and SHERWOOD, 1972).

Le passage de l'opale vers la « cristobalite » se fait par dissolution et reprécipitation (WEAVER and SHERWOOD, 1972, p. 57).

METHODES

Tous les échantillons ont été soumis à une attaque alcaline par une solution à 5% de Na₂CO₃ pendant 2 heures à 75° C (JØRGENSEN, S., S., 1970).

Avant et après attaque, le quartz et la silice cryptocristalline ont été déterminés quantitativement par diffraction des rayons X sur les échantillons préalablement passés au HCl. La taille moyenne des cristallites de quartz a été déterminée à partir de l'élargissement des raies de diffraction.

a. Dosage du quartz

La détermination quantitative du quartz par diffraction est une méthode particulièrement élégante, simple et efficace dans le cas des silicites. Dans ces roches essentiellement formées de quartz et d'opale, les effets d'orientation sont négligeables. D'autre part, les coefficients d'absorption du quartz et de la matrice sont les mêmes. On peut dès lors utiliser la formule simplifiée

$$\% \text{ de quartz} = \frac{C \text{ échantillon}}{C \text{ standard}} \times 100$$

où C échantillon et C standard sont les comptages obtenus pour l'échantillon à doser et pour le standard de quartz (JENSEN et al, 1957).

Conditions expérimentales

Appareil diffractomètre Philips

Cu/Ni 50 kV, 30 mA,

Fentes 1° - - 0,1° - - 1°,

Recul de zéro: 0,

Cte 2, Range: 2.10⁸ cps ,

Vitesse Gonio 1/4° de 2 θ/min., porte-échantillon tournant,

Comptage quartz sur la raie 10 $\bar{1}$ 1 (d = 3,34 Å, 2 θ = 26,66°) 400 sec. à partir de 25,5° en 2 θ,

Comptage du back-ground: 200 sec. à partir de 17° en 2 θ,

Standard de quartz: Merck's « Quarz gewaschen und geglüht ».

Broyage des échantillons au microbroyeur « Grindomat ».

Pastillage des échantillons sous une pression de 500 kg/cm².

b. Dosage de la silice cryptocristalline

La silice cryptocristalline a été dosée par la même méthode. Le comptage a été effectué à partir de 20° en 2 θ et sa durée était de 1.000 sec. (≈ 4° de 2 θ).

La correction pour la raie 10 $\bar{1}$ 0 du quartz (2 θ = 20,88°, d = 4,25) a été faite en retranchant pour ce pic 20,71% du comptage du pic 10 $\bar{1}$ 1 (2 θ = 26,66°, d = 3,34 Å). La valeur de cette correction (20,71%) a été établie par comptage des deux pics sur du quartz pur. Cette valeur est très proche de celle (20,0%) donnée par JENSEN *et al.* (1957) et JØRGENSEN (1970) et de la valeur (22,9%) de FRONDEL (*in* DANA, vol. 3, p. 34, fig. 10, 1962).

Comme standard de silice cryptocristalline nous avons pris une opale résinite (Ech. 726, Cantal, France) dont le diagramme de rayons X est caractérisé par la présence de cette seule phase.

c. La taille moyenne des cristallites de quartz a été déterminée par l'élargissement de la raie 10 $\bar{1}$ 1 (2 θ Cu = 26,66°, d = 3,34 Å) suivant la méthode de JENSEN *et al.* (1957). La part d'élargissement d'une raie attribuable à la seule présence de particules fines b' est don-

née par $b' = b^2 - b_0^2$ où b et b_0 sont respectivement les largeurs en 2θ à mi-hauteur des raies du quartz dans l'échantillon et du quartz standard. La taille moyenne des cristallites: est donnée par la relation $t = \frac{51 \lambda}{b' \cdot \cos \theta'}$, avec :

λ : longueur d'onde des rayons X
 t : taille moyenne.

MICHEELSEN (1966) a établi une relation quantitative entre les tailles ainsi établies et celles mesurées au microscope électronique.

BIBLIOGRAPHIE

- BARDOSSY, G., KONDA, I., RAPP-SHIK, S. and TOLNAY, V., 1969. Cristobalite in Bat-Kellovay Radiolarites of the Bakony Mountains. Problems of Geochemistry. Israël Program for Scientific Translations, Jerusalem, pp. 564-587.
- CALVERT, S.E., 1971. Nature of Silica Phases in deep sea cherts of the North Atlantic. *Nature*, vol. 234, pp. 133-134.
- CARR, R.M. and FYFE, W.S., 1958. Some observations on the crystallisation of amorphous silica. *Amer. Min.*, vol. 43, pp. 908-916.
- CYPRES, R., 1959. Contribution à l'étude des transformations polymorphiques de la Silice sous l'action minéralisatrice de CaO et des oxydes alcalins. Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles.
- DOORNKAMP, J. and KRINSLEY, D., 1971. Electron microscopy applied to quartz grains from tropical environment. *Sedimentology*, vol. 17, n° 1/2, pp. 89-101.
- EITEL, W., 1957. Structural anomalies in tridymite and cristobalite. *Am. Ceramic. Soc. Bull.*, vol. 36, pp. 142-148.
- FLÖRKE, O.W., 1955. Zur Frage des „Hoch“ Cristobalite in Opalen, Bentoniten und Gläsern. *Neues Jb. Min.*, Heft 10, pp. 217-223.
- FLÖRKE, O.W., 1962. Untersuchungen an amorphem und mikrokristallinem SiO₂. *Chem. Erde.*, vol. 22, pp. 91-110.
- FLÖRKE, O.W., 1967. Die Modifikationen von SiO₂. *Fortschr. Miner.* vol. 44,2, pp. 181-230.
- HARDER, H. und FLEHMING, W., 1967. Bildung von Quarz aus verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen. *Naturwiss.*, 6, p. 140.
- HARDER, H., 1971. Quarz and Clay mineral formation at surface temperature. *Mineral. Soc. Japan, Spec. Pap.* 1, pp. 106-108.
- HEATH, G.R. and MOBERLY Jr, Cherts from Western Pacific, leg 7, Deep Sea Drilling Project, pp 991-1007 in Initial Repts. Deep Sea Drilling Project, 7, edited by WINTERER, E.L. *et al*, 1971.
- JENSEN, A.T., WOHLK, C.J., DRENCK, K. and ANDERSEN, E., 1957. A classification of Danish flints etc. based on X-ray diffractometry. *Danish Nat. Inst. Bldg., Res. Comm. Alkali Reactions Concrete, Progr. Rept.*, D (1), pp. 1-37.
- JONES, J.B., and SEGNET, E.R., 1971. The Nature of opal. *Journ. Geol. Soc. Aust.*, vol. 18 (1), pp. 57-68.
- JØRGENSEN, S.S., 1970. The application of alkali dissolution techniques in the study of Cretaceous flints. *Chem. Geology*, vol. 6, n° 2, 1970, pp. 153-164.
- MACKENZIE, F.T. and GEES, R., 1971. Quartz: Synthesis at Earth-Surface conditions. *Science*, vol. 173, pp. 533-535.
- KNELLER, W.A. *and al*, 1968. The Properties and Recognition of deleterious Cherts. Research. Foundation. The University of Toledo.
- KNELLER, W.A., 1971. Preprint of "Geochemistry of Sedimentary Silica", *Encyclopedia of Geochemistry and Mineralogy*, vol. IV, Ed. Rhodes, Fairbridge.
- MILLOT, G., 1964. *Géologie des Argiles*. Masson, Paris.
- MING-SHANG-SUNG, 1962. Tridymite in some Opals of New Mexico. *Amer. Min.*, vol. 47, pp. 1453-1455.
- MICHEELSEN, H., 1966. The structure of dark flint from Stevns, Denmark. *Medd. Dansk. Geol. Foien.*, no 16, pp. 285-266.
- MITCHELL, R.S., 1967. Tridymite pseudomorphs after wood in Virginian Lower Cretaceous sediments. *Science*, vol. 158, pp. 905-906.
- MIZUTANI, S., 1970. Silica minerals in the early stage of diagenesis. *Sedimentology*, vol. 15, n° 3/4, pp. 419-436.
- SCHEERE, J. et LAURENT, E., 1970. Silicites litées de Blaton (Belgique) et de l'Inzecca (Corse). Comparaison et considérations. *Bull. Soc. belge Géol., Paléont., Hydrol.*, vol. 79, 3-4, pp. 225-246.
- SHARMA, G.D., 1968. Artificial diagenesis in Quartz Sand and Carbonate Rocks. *Mineral. Deposita*, vol. 3, n° 3, 1968, pp. 232-241.
- SIFFERT, B. et WEY, R., 1967. Etude quantitative

- de la transformation de la silice amorphe en quartz entre 230° et 350° C en présence de bases alcalines. *Silicates Ind.*, vol. 32, pp. 415-421.
- SWINEFORD, A. and FRANKS, P., C., 1959. Opal in the Ogallala Formation in Kansas. *Soc. Econ. Paleont. and Mineral., Special Public.* n° 7, pp. 111-120.
- WEAVER, F.M. and SHERWOOD, W.W. Jr, 1972. Ultramorphology of Deep Sea Cristobalite Chert. *Nature*, vol 237, pp 56-57.
- WOLLAST, R., 1961. Propositions de quelques modifications du diagramme des phases des systèmes silice-oxydes alcalins. *Silicates Ind.*, 1961, n° 2, pp. 1-4.
- WOLLAST, R., 1965. A study of the polymorph transformation mechanism of silica in the presence of a mineralizer. Eighth Conference on the Silicate Industry, Akad. Kiado, Budapest, 1966, pp. 193-202.
- WOLLAST, R. and DEBROEU, F., 1971. Study of the behavior of dissolved silica in the estuary of the SCHELDT. *Geochim. Acta*, Vol 35, pp 613-620.
- Communication présentée le 20 juin 1972 à la Soc. Belge Géol. Paléont. Hydrol.