

Bull. Soc. belge Géologie Bull. Belg. Ver. Geologie	T. 86 V. 86	fasc. 2 deel 2	pp. 67-90, fig.8, tab.5 blz.67-90, fig.8, taf.5	Bruxelles 1977 Brussel 1977
--	----------------	-------------------	--	--------------------------------

## SUR LES PROCESSUS DE SILICIFICATION DES CALCAIRES DANS LE MILIEU SUPERGENE AVEC MENTION AU PROCESSUS DE GENESE DES SILICATES DE CUIVRE

par M.-C. VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE Dr. Sc (\*)  
Agrégée de l'Enseignement supérieur

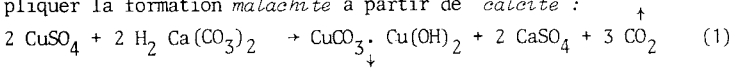
RESUME. - Une série d'expériences de laboratoire prouve que l'attaque des carbonates *calcite* et *dolomite* suivie du remplacement par la silice est le fait de solutions très diluées de silicates alcalins, en un milieu lessivé. On discute de la possibilité de genèse des silicates de cuivre par métasomatose des carbonates suivant un processus semblable. De plus, ce mécanisme permet d'expliquer d'autres types de silicifications observées dans les calcaires telles celles décrites au voisinage de la nappe phréatique au Shaba par du TRIEU (1946), celles donnant naissance aux sols vertiques du Liban (LAMOUROUX, 1965), celles de type silex du Nord de la France et du Sud de l'Angleterre et sans doute certaines de celles connues sous le nom de cherts et de jaspéroïdes (LOVERING, 1972). On explique l'apparition de ce silicate alcalin par une décomposition concomitante des roches dans des conditions climatiques (ou paléoclimatiques) chaudes et humides. Cette silicification serait donc la conséquence d'un phénomène de latérisation se produisant en un endroit qui peut être éloigné du lieu où on l'observe.

### 1. INTRODUCTION : LE PROBLEME DES SILICIFICATIONS EN GENERAL.

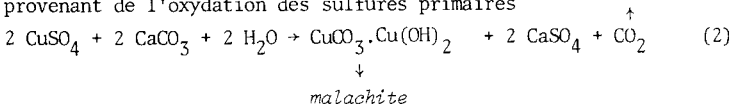
L'origine des gisements de silicates et carbonates de cuivre dans les calcaires du Shaba s'explique mal. En particulier, les équations reprises dans les manuels de géologie pour rendre compte de leur genèse par remplacement du carbonate de calcium ou de calcium/magnésium par le carbonate ou le silicate de cuivre paraissent peu probables.

#### 1) EQUATIONS ECRITES POUR EXPLIQUER LE PHENOMENE DE REMPLACEMENT.

Ainsi, on trouve cet exemple classique dans le cours de THOREAU (1950), pour expliquer la formation *malachite* à partir de *calcite* :



↑ (soluble) *malachite*  
provenant de l'oxydation des sulfures primaires



Les étapes seraient les suivantes :

- a) dissolution de carbonate par l'acide sulfurique (ou par le sulfate de cuivre) avec apparition d'un carbonate de calcium soluble symbolisé par  $\text{H}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ .

(\*) Département de Géologie et Minéralogie, Musée royal de l'Afrique Centrale, B-1980. Tervuren.

b) réaction de ce carbonate soluble avec le sulfate de cuivre soluble pour donner la *malachite*, insoluble, avec émission de CO<sub>2</sub> et formation concomitante de sulfate de calcium. Il y aurait tantôt dépôt, tantôt métasomatose, selon la vitesse relative des réactions. Une réaction parallèle s'écrirait pour la *dolomite*.

On conçoit de la même façon les silicifications, dont celles, très particulières, donnant naissance au Shaba aux silicates de cuivre connus sous les noms de *diophtase*, *shattuckite*, *planchéite* et *chrysocolle* (VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, 1967, 1968, 1974).

Voici par exemple comment SCHULING (1929), explique l'apparition de la minéralisation secondaire dans la mine de Kambove :

"The primary copper ore (\*), giving rise to supergene solution in the form of sulfates, reacted on the *dolomites*, forming copper carbonates (*malachite*, rarely *azurite*); on the *quartz*, forming the silicates (*diophtase*, *chrysocolle*, *shattuckite*, *planchéite*, *katangite*)".

Une telle interprétation des phénomènes se heurte aux faits suivants :

- a) l'attaque de la *calcite* et de la *dolomite* par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne donne pas des carbonates solubles mais bien des sulfates, avec émission de CO<sub>2</sub>.
- b) Ces réactions devraient aboutir à la formation d'abondants dépôts de sulfates de calcium et de magnésium, absents des zones à carbonates et silicates de cuivre.
- c) Les géologues admettent que ces derniers sont entraînés par les eaux, mais, si cette explication est plausible pour le magnésium, dont le sulfate est plus soluble que celui du cuivre, elle ne l'est pas pour le calcium dont le sulfate l'est moins. On ne voit donc pas comment le cuivre peut s'accumuler.
- d) Une attaque acide qui détruit le carbonate avec émission de CO<sub>2</sub> et entraînement de sulfate ne permet pas d'expliquer le remplacement du carbonate par le silicate, ni les pseudomorphoses de calcite en silicate de cuivre que l'on observe.

Il est intéressant de relever que, dans le seul gisement décrit au Shaba, le fameux gîte de Tantara, c'est dans les poches de la dolomie qu'apparaissent les zones à silicate de cuivre du type *diophtase*, *planchéite*, *shattuckite*, *chrysocolle*, les pseudomorphoses de calcite en silicate de cuivre et les associations si particulières de "*planchéite II*" croissant dans la *calcite* (SCHOEP, 1932, VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, op. cit.). Le phénomène a lieu par *remplacement* car les minéraux accessoires de la roche originale se sont conservés en place dans la formation silicifiée (SCHOEP, *ibidem*).

Il est impossible d'imaginer que ce processus ait pu avoir lieu en milieu acide lessivé, car les minéraux accessoires auraient été entraînés. En milieu acide confiné, les sulfates se seraient nécessairement conservés, or ils sont absents.

Pour notre part, jamais nous n'avons observé de pseudomorphose de *calcite* en *malachite*, les seules pseudomorphoses observées par nous pour les minéraux au Shaba (Zaïre) étant celles de *calcite* et de *barytine* en *silicate de cuivre*... alors que la roche dominante est une *dolomite*... (VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, 1974).

## 2) COMPARAISON AVEC LES DONNÉES DU MILIEU NATUREL

Outre que ces équations n'expliquent pas le mécanisme des silicifications susmentionnées, elles ne rendent pas non plus compte des observations du milieu de genèse.

Les silicifications des calcaires au Shaba correspondent à un phénomène extrêmement étendu, relié au mouvement des eaux puisqu'il se marque au voisinage de la nappe phréatique. C'est là en effet que du TRIEU de TERDONCK (1946) observe une décarbonatation et une silicification généralisées, donnant naissance à des formations poreuses - éponges de silice" -, épaisses de 15 à 20 mètres.

C'est en général au dessus de la nappe qu'apparaissent les minéraux qui nous intéressent, oxydes, silicates et carbonates de cuivre, bien qu'il existe en dessous de celle-ci des chenaux de produits oxydés.

Les fluctuations de la nappe aquifère, liées aux alternances climatiques de la fin Tertiaire et du Quaternaire dans cette région, ainsi que la géologie complexe de la "série des Mines" où s'observe la minéralisation en cuivre (OOSTERBOSCH, 1963), expliquent la présence de minéraux oxydés en certains points sous le niveau actuel de la nappe.

En général, on observe sous celle-ci une zone de cémentation où se forment, par réduction, les sulfures secondaires. Au Shaba, cette zone est peu épaisse, parfois même absente.

(\*) Constituée de veinules de sulfures (principalement *chalcopyrite*) parcourant la *dolomite*. On trouve encore de la *carrollite*, un peu de *pyrite* et, peut-être, de la *chalcoite* primaire.

### 3) EXPLICATIONS EMISES POUR RENDRE COMPTE DE LA POROSITE, LA DECARBONATATION ET LA SILICIFICATION DES CALCAIRES EN GENERAL.

Deux causes ont été attribuées à la porosité et à la décarbonatation, qui, toutes deux, supposent l'existence d'une silicification de nature indéterminée, accompagnée ou précédée d'une attaque acide.

(a) Dans une première hypothèse (réservée aux gisements de sulfures), l'acide sulfurique, résultant de l'oxydation des sulfures primaires, serait l'agent de dissolution (cf. équations (1) et (2)). Il pourrait être, dans certains cas, remplacé par le sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$ , mais GARRELS et DREYER (1952) ont montré que le  $\text{CuSO}_4$  en milieu aqueux était inapte à dissoudre la calcite. Quant à l'attaque par l'acide sulfurique, nous avons vu qu'elle ne parvenait pas à rendre compte des phénomènes observés.

(b) La seconde hypothèse, qui correspond à un cas très général et à un très grand nombre de silicifications décrites de par le monde, connues sous les noms de silex, cherts, jaspéroïdes, etc.. estime que l'attaque se fait par l'intermédiaire d'une eau acide, chargée à la fois en  $\text{CO}_2$  et en silice : "waters containing carbon dioxide and silica deposit the latter, while simultaneously dissolving a corresponding proportion of calcite" écrit LINDGREN (1925).

Cette hypothèse a l'avantage d'être cohérente avec ce qu'on sait des équilibres silicate/carbonate : en général, dans les conditions normales de température et de pression, le dépôt de carbonate correspond à des conditions alcalines où celui-ci est insoluble et la silice soluble sous forme de silicate et celui de silice à des conditions acides, où celle-ci est très peu soluble et le carbonate soluble (p. ex. CORRENS, 1950).

Dans tous les cas qui intéressent le présent travail, le processus a lieu par remplacement, volume par volume, de la roche-hôte (le carbonate) par de la silice qui souvent cristallise en cristobalite ou en quartz. Partout, les minéraux accessoires restent en place.

### 4) EXAMEN DE LA SECONDE HYPOTHESE DANS LE CAS DES JASPEROIDES.

Le mécanisme proposé par LINDGREN (op. cit) ne permet pas d'expliquer la formation des jaspéroïdes et notamment la conservation des minéraux accessoires pense LOVERING (1972) dans le cas des jaspéroïdes qui, "in many localities, ... faithfully preserve the original textural features, the delicate fossils, even the color the host they replace". Il semble que le mécanisme ait donc lieu à pression et température ordinaire. Celui-ci n'est pas aisé à concevoir et nous reportons le lecteur à la discussion très documentée de LOVERING.

Les eaux "chargées en  $\text{CO}_2$ " de LINDGREN sont peu plausibles à la température ordinaire où la quantité de  $\text{CO}_2$  dissoute est très faible, n'attaque pas le carbonate et diminue encore quand la température augmente. Ce processus est donc encore défavorisé dans un climat chaud et humide tel que celui du Shaba au Tertiaire et au début Quaternaire, époque à laquelle nous pensons pouvoir dater les formations à silicate de cuivre.

Le calcaire est encore moins soluble dans une eau neutre contenant du  $\text{CO}_2$  sous pression (GARRELS et DREYER, 1952, GARRELS et CHRIST, 1965). L'eau mise à l'abri de l'air au contact de la calcite n'est pas acide, mais bien alcaline (pH 9,9 - 10, GARRELS et DREYER, op. cit.). Pour LOVERING, bien que l'on connaisse "relatively little.... on the natural conditions under which the various common types of silica found in jasperoids are formed", leur genèse pourrait s'expliquer par un dépôt de silice à la température ordinaire de venues sous-jacentes initialement chaudes, acides, riches en silice, chargées de chlorures alcalins et de  $\text{CO}_2$  qui dissoudraient en même temps le carbonate. Il est évident qu'un tel phénomène, s'il permet sans doute d'expliquer la genèse de certains jaspéroïdes, ne peut s'appliquer aux silicifications du Shaba.

### 5) EXAMEN DE LA SECONDE HYPOTHESE DANS LE CAS DES SILEX.

Dans les silicifications de type silex et argile à silex observées sur de larges étendues dans les formations crayeuses du Nord de la France et du Sud de l'Angleterre, il s'agit, une fois encore, d'un phénomène de remplacement (CAYEUX, 1929). Ce même auteur observe en outre que seules les craies calcareuses sont transformées en silex, les magnésiennes, jamais. MATHIEU (1971) apporte de nouveaux arguments en faveur du remplacement, en montrant que les minéraux accessoires initialement présents dans la craie sont conservés dans l'argile à silex de la Thiérache qu'il a étudiée.

Ici encore, CAYEUX démontre que le processus de remplacement proposé par LINDGREN est impossible dans le cas craie/silex et émet l'hypothèse d'une intervention de silice organique. Il n'est pas rare, en effet, de trouver des restes d'organismes siliceux

aussi bien dans les craies que dans les jaspéroides. Pour MILLOT (1964) cependant, l'origine de ces silicifications, ne doit pas être recherchée dans ces organismes, cette forme de silice n'étant qu'un détour : "venue des continents, elles "mise en banque" par les têts silicieux, mais pourra de nouveau être mobilisée après leur mort". Les silicifications de types silex sont "le fait de la silice dans les eaux interstitielles" (in MILLOT, op. cit.).

L'origine organique de la silice n'est pas évidente non plus au Shaba.

Il est vrai qu'il existe dans la fameuse "série des Mines", riche en minéralisations cuprifères, une couche dite R.S.C. ("Roches siliceuses cellulaires"), riche en stromatolithes, dans les pores de laquelle on a localement observés des oxydes, silicates et carbonates de cuivre, mais ceux-ci ne sont nullement confinés à cette seule formation (OOSTERBOSCH, op. cit.). On ne voit pas de quelle origine organique pourrait se réclamer les silicifications du gîte de Tantara ni celles observées au voisinage de la nappe phréatique.

Des travaux plus récents attribuent au remplacement craie/silex une *origine paléoclimatique*. Il serait le résultat d'un lessivage de la craie par des eaux contenant de la silice (MATHIEU, op. cit.). Ce climat pourrait être rapproché de celui décrit par LAMOUREUX (1965) au Liban, où l'altération des calcaires qui s'est faite ici en sols bruns vertiques s'est réalisée sous un climat caractérisé par des hivers pluvieux et des étés très secs. PINCHEMEL (1954) situe la formation des argiles à silex à l'Eocène inférieur et met ce phénomène en relations avec un climat tropical humide.

Pour ERHART (1973) cependant, ainsi que pour nombre d'auteurs, les silicifications de type silex seraient *d'origine marine*. Encore que certaines aient sans doute une telle origine, il est évident qu'un tel milieu est, encore une fois, exclu pour les silicifications du Shaba.

Pourtant ERHART (op. cit.) va, dans le cas de la genèse des meulières, invoquer non les organismes siliceux qu'on y rencontre, mais bien une *silice d'origine pédogénétique*, provenant de l'altération des bassins versants. Il cite un grand nombre de silicifications qui pourraient s'expliquer de la même façon. De plus, une silice alcaline provenant de l'attaque latéritique peut voyager très loin, transportée par les eaux. Ainsi, au lac Tchad : "les eaux silicatées alcalines sont amenées par les fleuves Logone et Chari qui sont issus de régions très lointaines du Nord Cameroun et de l'Oubangui-Chari, où les roches silicatées sont en voie de latérisation". La *magadiite* et la *kenyate* décrites par EUGSTER (1967) et HAY (1968) au Kenya n'auraient pas une autre origine.

Nous pourrions encore allonger les citations de descriptions de silicifications ayant pour origine une altération latéritique de roches parfois lointaines, sans que, pour autant, on les mette directement en relations avec une décarbonatation quelconque.

## 6) LES EXIGENCES DU PHENOMENE DE REMPLACEMENT CARBONATE/SILICE.

Selon LOVERING (op. cit.), ce type de remplacement si particulier requiert toute une série de conditions qu'il énumère:

- (1) Il doit y avoir simultanément entre la dissolution de la roche-hôte et la précipitation de la silice et celles-ci doivent se produire dans une couche de contact très mince.
- (2) La silice, quelle que soit sa forme de dépôt, doit pouvoir supporter la pression existante sans se déformer et en restant suffisamment perméable pour permettre la diffusion des solutions.
- (3) La composition de celles-ci doit être telle que la roche-hôte soit soluble et que la silice à son contact précipite.
- (4) Enfin, cet ensemble de conditions doit avoir persisté suffisamment longtemps pour que le remplacement de grands volumes de roches tels qu'on l'observe dans la nature ait pu avoir lieu.

Il ajoute :

"Considering the STRINGENCY OF THESE REQUIREMENTS it is not surprising that the mechanism of volume-for-volume siliceous replacement is A RIDDLE THAT HAS BAFLED GEOLOGISTS FOR YEARS, and that no one has yet succeeded in duplicating this phenomenon in the laboratory".

Des expériences de l'auteur au présent travail et non encore publiées ont montré qu'indubitablement, le remplacement du carbonate par la silice à pression et température ordinaire n'avait lieu ni en milieu acide, ni en milieu neutre. Nous avons été amenés à penser qu'elles pouvaient être le fait de solutions de silicate alcalin très diluées, qui attaqueraient petit à petit le calcaire dont les produits de réaction se-

raient emmenés par lessivage, laissant finalement en place un dérivé silicaté qui serait, selon les circonstances de l'argile, du silicate de cuivre ou les diverses formes de silice.

Ainsi seraient interprétés maintes silicifications dont celles de type silex, argiles, cherts divers, certains types de jaspéroïdes, celles observées au voisinage de la nappe phréatique par du TRIEU et celles, plus particulières, ayant donné naissance aux silicates de cuivre.

De plus, l'apport de silicates alcalins par les eaux s'expliquerait dans le cas général, par la décomposition concomitante des roches en voie de latérisation en climat chaud et humide, de telle sorte que la décarbonatation et la silicification des calcaires proviendrait bien du mouvement des eaux, mais d'eaux contenant des silicates alcalins, accompagnés ou non d'autres ions aluminium, fer, magnésium, cuivre parfois, etc.

## II. PARTIE EXPERIMENTALE.

### 1) SCHEMA EXPERIMENTAL ADOPTE.

Les expériences que nous allons relater auront donc trait à l'attaque de la *calcite* et de la *dolomite* par des silicates alcalins.

Il ne nous a pas été possible d'imiter les conditions de lessivage et de renouvellement continu des solutions qui sont le fait du milieu naturel. Nos produits ont au contraire vieilli en milieu confiné.

Afin de respecter la loi d'action des masses et d'assurer à la silice une pleine solubilité, les quantités de *calcite* et de *dolomite* mises en oeuvre ont été *extrêmement faibles*, ce qui a nui dans la suite aux possibilités d'identification chimique.

Néanmoins, le but de l'expérience, qui était de connaître ce qui se fixe, ce qui se déplace et ce qui se transforme dans ces conditions a été atteint et nous a permis, nous semble-t-il, d'extrapoler aux conditions du milieu naturel et d'apporter une explication nouvelle aux phénomènes.

### 2) MODE OPERATOIRE.

De la *calcite* ou de la *dolomite* (une *dolomie*, en réalité) broyées ont été mises au contact de solutions de silicate de soude stabilisées par du glycérol ("natrium silikat-glycerin lösung" n°5.623 de Merck), dans des milieux de KOH de différentes normalités et ont séjourné à leur contact pendant un mois à  $60^\circ \pm 0,01^\circ\text{C}$ , dans des récipients en polyéthylène.

Dans chaque récipient ont été placés en outre un fragment de *calcite* ou un de *dolomite* dans le but d'observer l'aspect des corrosions et des dépôts éventuels.

En vue de connaître l'influence de venues de sels de cuivre, nous avons en outre ajouté dans chacun des récipients 10 ml de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  M/10. Un témoin était exempt de silicate mais contenait des quantités équivalentes de KOH et de nitrate de cuivre.

Après 1 mois, les poudres ont été filtrées, lavées avec de l'eau désionisée et séchées à l'étuve à  $105^\circ$ . Les fragments ont été uniquement séchés à l'air, sans lavage préalable.

Les combinaisons réalisées sont consignées aux Tableaux I et II. Les quantités mises en présence étaient les suivantes :

$\text{CaCO}_3$  en poudre : 100 mg soit 1 mole  $10^{-3}$ , Ca (Mg, Fe)  $(\text{CO}_3)_2$  en poudre 92 mg soit 0,5 mole  $10^{-3}$ . En général, on a ajouté 14,6 ml de "Natrium-glycerin silikat lösung" soit 1 mole  $10^{-2}$ . Dans une expérience, cette quantité a été décuplée (1 mole  $10^{-1}$ ). La quantité de liquide était, dans tous les cas de 260 ml et les normalités de KOH utilisées, 2, 4 et 6N.

### 3) DETERMINATIONS EFFECTUEES.

*Examen par diffraction X* (méthodes des poudres). Diagrammes d'enregistrement pour les échantillons pulvérulents et à la caméra de Debye-Scherrer de 11,46 cm pour les dépôts observés sur les fragments.

*Analyse thermique différentielle*. Elle a été effectuée avec l'appareil Stone modèle DTA 200, en utilisant une vitesse de montée de four de  $10^\circ/\text{min}$ , des thermocouples en platine II, une sensibilité de 300  $\mu\text{V}$ , la température maximale atteinte étant de  $1000^\circ$ . Les quantités de matière utilisées étaient :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour chromatographie (substance inerte) 4 mg; échantillon, 4 mg.

*Analyse thermogravimétrique*. Elle a été opérée avec l'appareil Stone muni de la thermobalance de Cahn, sur environ 10 mg de produit. A nouveau, la vitesse de montée

TABLEAU I. - ECHANTILLONS DE CALCITE ETUDIÉS, TRAITEMENT SUBIS, ASPECT DES MACROCRISTAUX AVANT ET APRES ATTAQUE.

Symbole	Milieu de vieillissement (1 mois à $60^{\circ} \pm 0,01 \text{ C}^{\circ}$ )	Aspect du macrocristal au micr. optique (x 40).	Dépôts sur monocristal (examen aux R. X. à la caméra D.S. de 11,46 cm).
C	Calcite de départ, origine inconnue.	Beaux rhomboèdres trans- lucides, plans de clivages nets.	-
C <sub>1</sub>	250 ml KOH 2N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10.	Rhomboèdres presque intacts; quelques corrosions le long de clivages. Ponctuations noires selon certaines cli- vages (ténorite), blanches selon d'autres.	-
C <sub>2</sub>	225,4 ml KOH 2N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 14,6 ml Na silicate.	Attaque à l'intérieur des rhomboèdres avec exfoliation. La calcite est devenue opaque. Abondants dépôts blancs sur les faces.	Dépôt blanc : sodium silicate hexahydraté : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O (A. S. T. M. 19-1238).
C <sub>3</sub>	104 ml KOH 2N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 146 ml Na silicate.	Calcite un peu moins opaque; moirés blancs sur les faces, corrosions le long des clivages.	Moiré blanc : calcite + réfl. à 4,15 Å
C <sub>4</sub>	225,4 ml KOH 4 N, 10 ml Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 14,6 ml Na silicate.	Calcite très opaque. Dépôts poudreux blancs, Abondants le long des clivages.	-
C <sub>5</sub>	225,4 ml KOH 6N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 14,6 ml Na silicate.	Calcite encore plus opaque. Ponctuations blanches sur la calcite, de taille supérieure à celles observées par ailleurs.	Ponctuations blanches : sodium silicate hexahydraté.

TABLEAU II. - ECHANTILLONS DE DOLOMIE ETUDIES, TRAITEMENT SUBIS, ASPECT DES MACROCRISTAUX AVANT ET APRES ATTAQUE.

Symbole	Milieu de vieillissement (1mois à 60° + 0,01° C)	Aspect du macrocristal au microscope optique (x 40).	Dépôts sur monocristal (examen aux R. X., caméra D. S. de 11,46 cm).
D	R. G. 11.413, Tantara	Dolomie gris clair à grain très fin.	-
D <sub>1</sub>	250 ml KOH 2N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10.	Dolomie grise avec quelques dépôts blancs très fins et quelques exfoliations.	-
D <sub>2</sub>	225,4 ml KOH 2N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 14,6 ml Na silicate.	Attaque profonde. Certaines faces sont rongées et ex- foliées. La dolomie est de- venue blanchâtre. Dépôts blancs.	-
D <sub>3</sub>	104 ml KOH 2N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 146 ml Na silicate.	Dolomie devenue blanchâtre. Dépôts blancs formant des feuilletés.	-
D <sub>4</sub>	225,4 ml KOH 4N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 14,6 ml Na silicate.	Dolomie devenue blanchâtre. Nombreuses ponctuations blanches.	Dépôt blanc : dolomite + réfl. à 4,74 F, 4,70 ff, 4,43 ff, 3,13 FF, 2,75 mf
D <sub>5</sub>	225,4 ml KOH 6N, 10 ml Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M/10, 14,6 ml Na silicate.	Dolomie devenue blanchâtre, couverte de concrétions blanches aciculaires.	-

du four était de 10°/minute et la température maximale atteinte, 1000°.

*Analyse chimique.* Silice : insolubilisation en milieu perchlorique, fusion du résidu au bisulfate ammonique, puis photométrie au bleu de molybdène; calcium, magnésium: titration photométrique à l'E.D.T.A.; cuivre : photométrie à la néocuproïne et à l'E.D.T.A. pour les pourcentages élevés, absorption atomique pour les faibles: fer : photométrie à l'o. phénantroline.

Il n'a pas été possible de doser quantitativement les alcalins, par manque de produit. On a pourtant pu estimer les quantités de Na<sub>2</sub>O et de K<sub>2</sub>O dans les échantillons de la série D. Na<sub>2</sub>O s'élève à peine à quelques centièmes de % (entre 0,02 et 0,10%) pour tous les échantillons sauf pour D<sub>3</sub> où il est de l'ordre de 0,6%. Par contre, le K<sub>2</sub>O présent dans les échantillons D<sub>2</sub>, D<sub>4</sub> et D<sub>5</sub> a été estimé comme étant de l'ordre de quelques pourcents. Il existe également dans D<sub>3</sub>, mais en quantité moindre et est presque totalement absent de D et D<sub>1</sub> (de l'ordre de quelques centièmes de %).

Il est vraisemblable que la situation des échantillons C soit parallèle, l'écart à la stoechiométrie provenant sans doute de la présence de potassium non dosé dans les deux cas (cf. Tableau III).

#### 4) RESULTATS.

##### a) Fragments.

Alors que les fragments vieillissent en milieu alcalin sont restés intacts, une altération profonde s'observe pour ceux mûris en milieu silicaté alcalin : les faces se sont corrodées, de nouveaux clivages sont apparus.

En outre, la calcite est devenue opaque et la dolomie blanchâtre et toutes deux se sont couvertes de petites ponctuations blanches. On a pu étudier aux rayons X certains dépôts sur calcite, qui se sont avérés être du silicate de sodium hexahydraté. Les dépôts sur dolomie, moins abondants, n'ont pu être étudiés dans la plupart des cas. Le seul étudié n'a pu être identifié (cf. Tableaux I et II).

##### b) Echantillons pulvérulents.

Les résultats obtenus sur ces échantillons sont démonstratifs de l'existence du remplacement du carbonate par la silice en milieu silicaté alcalin.

1. *CALCITE.* L'examen aux rayons X (fig. 1) montre que la calcite de départ est bien cristallisée et qu'elle contient un peu de quartz.

On retrouve la calcite dans l'échantillon vieilli en milieu KOH 2 N sans silicate. Elle est accompagnée de ténorite et d'hydroxyde de cuivre amorphe comme le révèle l'examen des courbes de thermobalance (fig. 3). Le diagramme d'analyse thermique différentielle (fig. 2) montre cependant que la calcite initiale s'est altérée : le crochet endothermique correspondant à la décarboxylation s'est abaissé de 780 à 718°; de plus on observe un crochet exothermique très important à 275° pouvant être relié notamment à la recristallisation de l'hydroxyde de cuivre.

L'hydroxyde de cuivre a précipité sur la calcite en milieu alcalin uniquement. Par contre, en milieu comparable, mais silicaté, il reste en solution. On note le même phénomène pour les dolomies traitées (\*).

L'ajoute de silicate dilué (0,01 M), que ce soit en milieu KOH 2, 4 ou 6 N provoque la disparition presque totale de la calcite et la formation d'un silicate hydraté présentant des réflexions X peu marquées dont les plus intenses se lisent vers 11 et 3 Å.

Les courbes de thermobalance révèlent également la disparition de la calcite et son remplacement par un silicate perdant uniformément de l'eau entre 20 et 900° et dont l'hydratation varie entre 22 et 26%.

L'analyse thermique différentielle révèle une certaine constance dans les caractères thermiques de ces gels. On note en outre, pour le produit vieilli en milieu KOH 4 N, un crochet exothermique à 270° qui ne peut dans ce cas être attribué à la recristallisation de l'hydroxyde de cuivre, mais, peut-être, à une restructuration du gel.

Il est paradoxal de constater que les échantillons attaqués par la solution de silicate plus concentrée (0,1 M) sont moins transformés que ceux vieillissants en milieu 10 fois plus dilué. Une vitrification s'est produite et la calcite s'est conservée en partie. L'attaque de calcite par les solutions de silicate est donc le fait de solutions diluées. Pour les solutions plus concentrées, la silice polymérise sur elle-même, l'attaque est incomplète et s'accompagne d'une vitrification. Nous avons trouvé le même phénomène pour la dolomie, comme nous allons le voir plus loin.

(\*) La dolomie de départ contient en effet plus de cuivre que les échantillons traités au silicate.



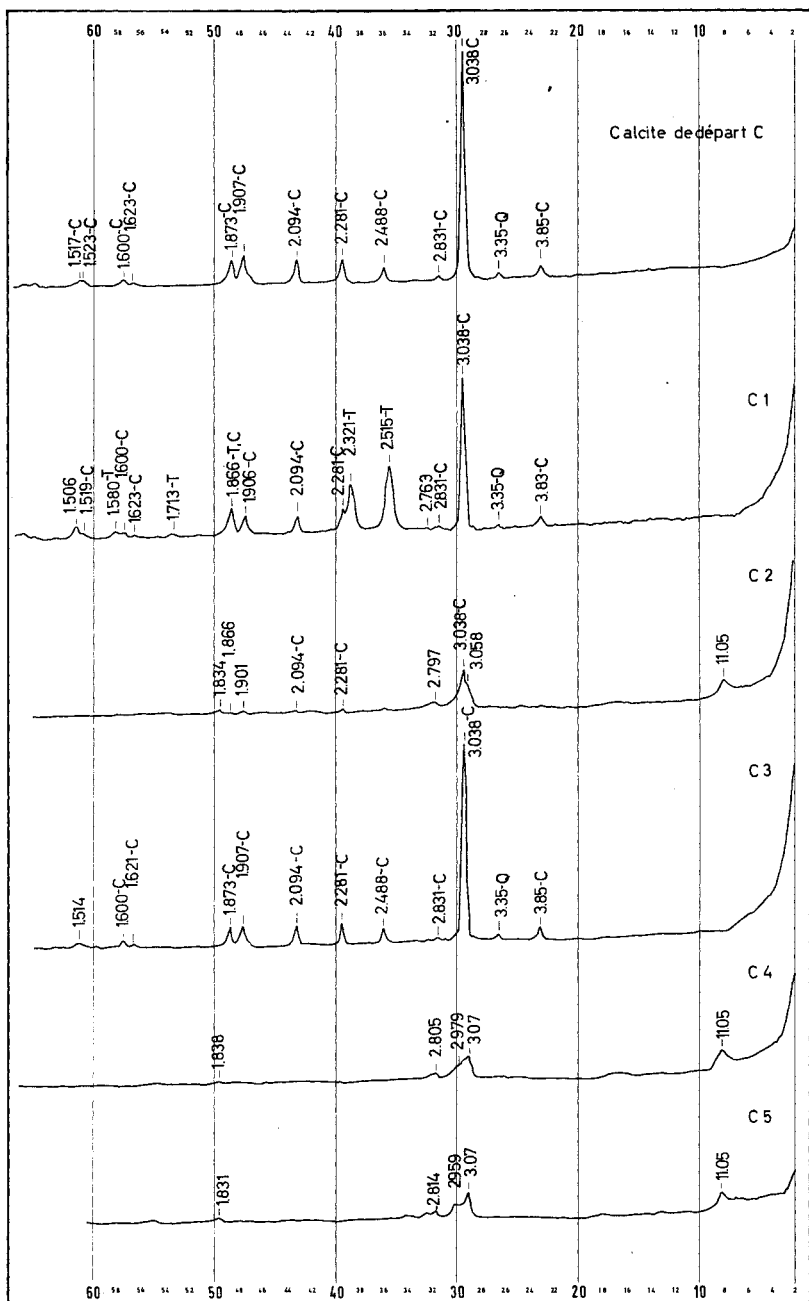


Fig. 1. - Diagrammes X d'enregistrement des échantillons C à C<sub>5</sub>. La calcite de départ est bien cristallisée et associée à un peu de quartz (Q). On la retrouve, associée en outre à la ténorite (T) dans l'échantillon C<sub>1</sub>, et sans celle-ci dans l'échantillon C<sub>3</sub> (calcite traitée par la solution de silicate 0,1 M). Pour les produits traités par la solution de silicate 0,01 M. (C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>), la calcite a disparu et les produits se sont transformés en silicate de calcium. Cette transformation, bien que moins poussée dans le milieu silicate 0,1 M., est pourtant avancée.

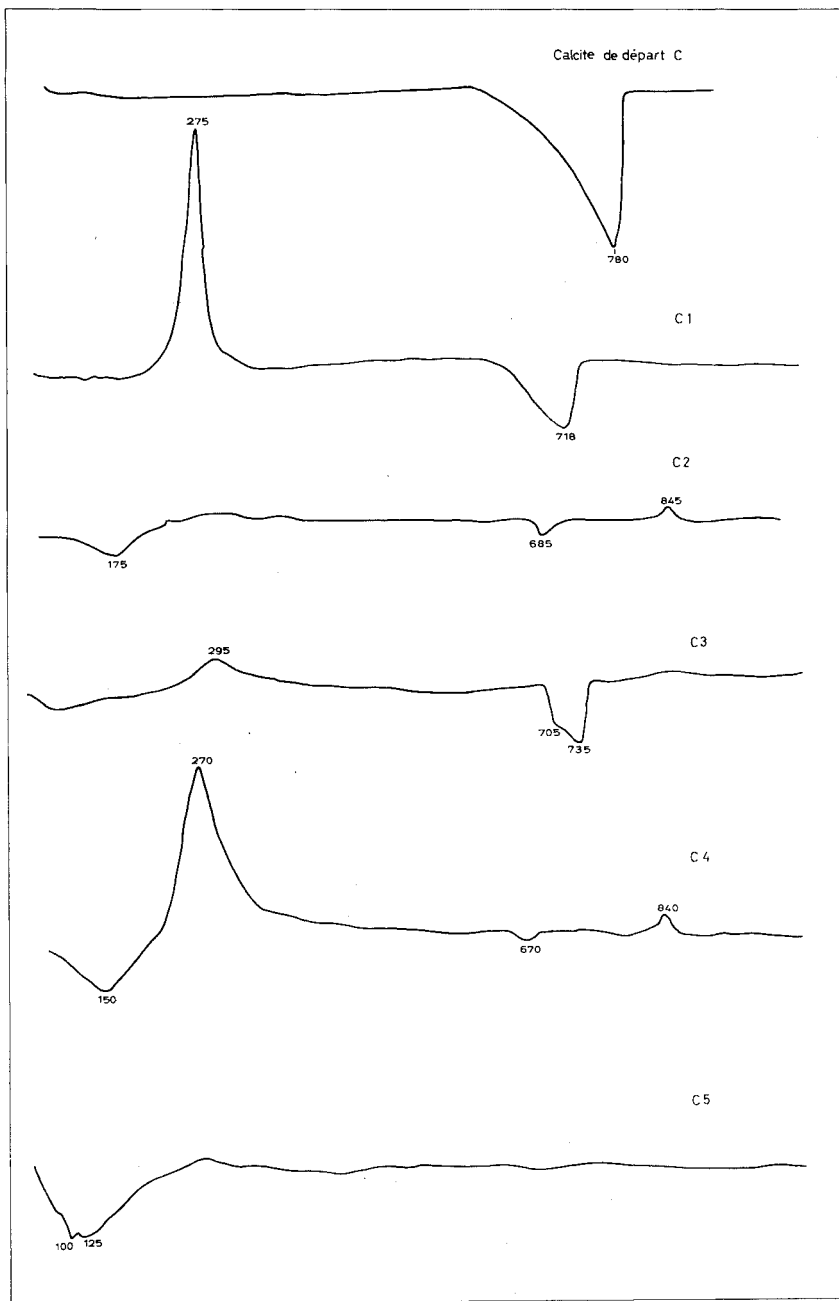


Fig. 2. - Diagrammes d'analyse thermique des échantillons C à C<sub>5</sub>. Le crochet dû au départ de CO<sub>2</sub> de la *calcite* a diminué et s'est déplacé dans les échantillons C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub> de 780° à respectivement 718 et 705-735°. Un crochet exothermique important à 270-275° se marque pour C<sub>1</sub> et C<sub>4</sub>, celui de C<sub>1</sub> étant mis en relation avec la recristallisation de l'hydroxyde de cuivre. On trouve encore en C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub> de légers crochets endo- et exothermiques respectivement à 670-685° et 840-845° C.

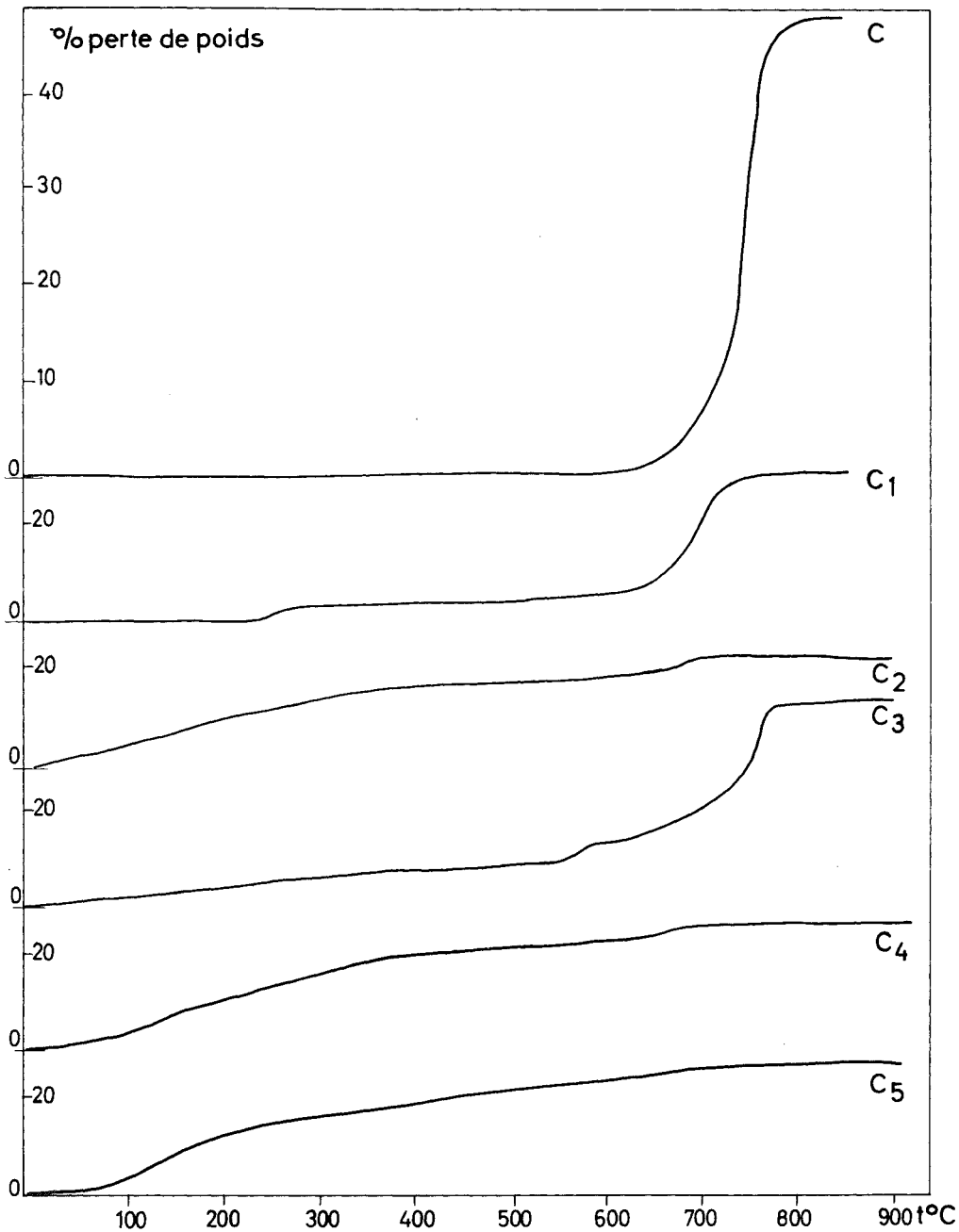


Fig. 3. - Les diagrammes de thermobalance permettent d'évaluer quantitativement le phénomène. On peut estimer à 56 et 60% respectivement, la proportion de *calcite* intacte dans C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>. On remarque en plus, dans C<sub>1</sub>, une perte de poids attribuée à l'eau de l'hydroxyde de cuivre de 5,25% à 250°. Les échantillons C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> révèlent une perte de poids uniforme entre 20 et 900° d'environ 22-25%  
L'échelle des ordonnées des échantillons C à C<sub>5</sub> est moitié de celle de C.

2. *DOLOMIE*. L'échantillon de départ, R.G. 11.413 Tantara, est une dolomie grise à grain très fin, contenant outre du cuivre, un peu de fer. Le diagramma X correspond bien à celui de la *dolomite* (fig. 4).

Les solutions de silicate de soude 0,01 en milieu KOH 2, 4 et 6 N l'ont entièrement transformée en un *silicate pauvrement cristallisé*, rappelant le produit obtenu, dans les mêmes conditions, au départ de calcite. On remarque en outre des traces de *brucite* dans les échantillons D<sub>1</sub>, D<sub>4</sub> et D<sub>5</sub>.

L'*accumulation d'hydroxyde de cuivre* (et sa cristallisation partielle en ténorite) s'observe à nouveau uniquement pour le *produit traité par la solution alcaline, exempté de silice*. La *dolomite* a disparu de cet échantillon au profit de la calcite, alors que le magnésium a cristallisé en *brucite*.

Donc : le vieillissement en milieu alcalin en absence de silice provoque, outre l'accumulation d'hydroxyde de cuivre et sa cristallisation en *ténorite*, une *dédolomitisation*. Le magnésium s'accumule sous forme d'hydroxyde dans nos conditions expérimentales. L'analyse thermique différentielle confirme ces identifications et montre que le silicate obtenu présente les mêmes particularités que celui formé au départ de calcite, sauf que le crochet exothermique vers 265° se retrouve plus intense dans presque tous les échantillons (fig. 5).

Les courbes de thermobalance (fig. 6) montrent qu'en général les produits transformés perdent leur eau de manière uniforme entre 20 et 1000°, la quantité perdue étant de 24 à 28%.

## 5) CONSTITUTION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DES ÉCHANTILLONS PULVERULENTS.

Les solutions alcalines de silicate ont bien provoqué le remplacement attendu comme le démontre l'analyse chimique (cf. Tableau III).

Ce sont les solutions *les plus diluées* et *les moins alcalines* qui ont induit *silicifications les plus intenses*, ce qui correspond bien, à notre avis, à la situation existant dans les solutions du sol. Cependant *toutes les solutions alcalines de silicate ont été remarquablement efficaces*.

La décalcification des échantillons n'est que partielle et, *pour les échantillons préparés à partir de calcite*, d'autant plus forte que le milieu est plus alcalin. Le sodium ne s'est pas fixé tandis que le potassium a été partiellement conservé par le système et ceci d'autant plus que la solution est alcaline.

Il semble donc exister un équilibre Ca/K qui se déplace vers le potassium à mesure que l'alcalinité augmente, du moins pour les produits issus de la *calcite* (fig.7).

*Pour la dolomie*, bien que le potassium se fixe également en milieu alcalin, l'évolution de cet équilibre n'est pas aussi évident. Les produits s'enrichissent en calcium, potassium et magnésium et s'appauvrissent en silice pour des traitements de plus en plus alcalins. Par ailleurs, les rayons X nous montrent que le magnésium s'individualise sous forme de *brucite*. Le fer lui aussi est retenu dans ces systèmes. Comme les *dolomies* attaquées sont devenues rouges, nous l'avons exprimé sous forme d'oxyde (fig. 8).

Alors que le cuivre se fixe abondamment sur les carbonates en milieu alcalin dépourvu de silice, *on ne le rencontre qu'à l'état de traces* dans les échantillons traités en milieu *silicaté alcalin*. Une partie du cuivre présent initialement est même extrait des produits issus de la *dolomie* de Tantara. C'est la solution la plus concentrée en silicate (0,1 M) qui a fixé le plus de cuivre, du moins pour les produits dérivés de la *calcite*. Pour les solutions plus diluées (0,01 M), ce sont les moins alcalines qui ont provoqué la fixation des quantités de cuivre les plus élevées, mais qui restent toutefois minimes dans tous les cas.

## III. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS POUR D'AUTRES SILICIFICATIONS

### 1) COMPARAISON AVEC LES AUTRES ANALYSES CHIMIQUES DE SILEX, CHERTS, JASPEROÏDES, etc.

Nous avons repris l'analyse chimique de divers silex (de CAYEUX, op. cit., tableau IV) et de jaspéroïdes, cherts, flints, silcrettes (de LOVERING, op. cit., tableau V). Tous sont transformés en silice à raison de plus de 90%. Certains contiennent encore de minimes quantités de CaCO<sub>3</sub> (de l'ordre de 1 à 5%); à part celui-ci, le composé le plus abondant est, tantôt l'oxyde de fer (0,6 à 3,27% pour les silex, de 0,02 à 1,95% pour les jaspéroïdes et analogues) tantôt l'oxyde d'aluminium (de 0,35 à 0,64% pour les silex, de 0,00 à 2,32% pour les jaspéroïdes et analogues). L'hydratation est partout faible, sauf pour les "siliceux sinter" où, dans l'analyse citée elle atteint 5,45%, mais est encore plus élevée pour un autre échantillon de LOVERING.

Ici encore, l'élément qui s'élimine (avec une certaine difficulté) est le calcium accompagné de l'ion carbonate. Les éléments Mg, Na, K sont pratiquement absents. Le

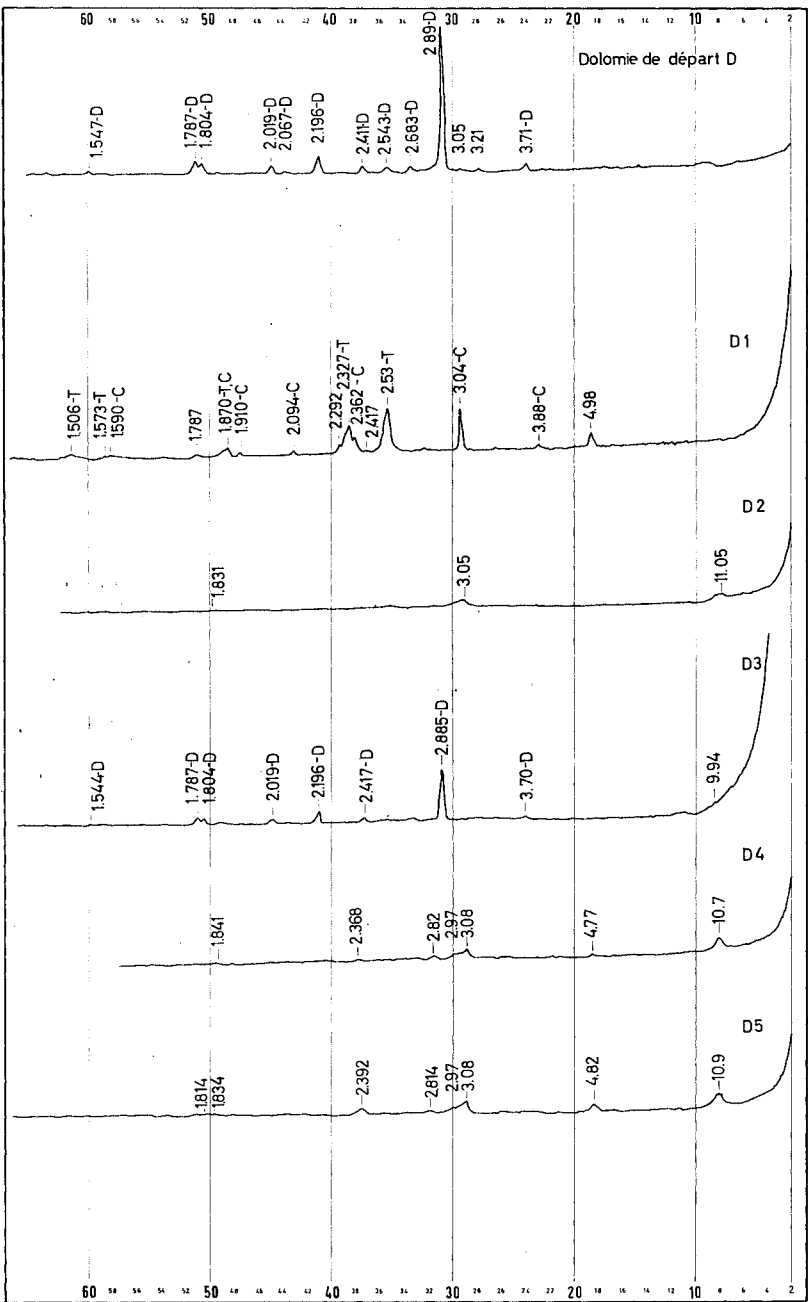


Fig. 4. - Diagrammes X d'enregistrement des échantillons D à D<sub>5</sub>. D est une *dolomite* bien définie (D). Dans D<sub>1</sub> on ne trouve plus de *dolomite* mais bien de la *calcite* (C), de la *ténorite* (T) et de la *brucite*, que l'on retrouvera à l'état de traces dans D<sub>4</sub> et D<sub>5</sub> (réflexions intenses des fiches A.S.T.M. à 4,77, 2,77 et 1,79 Å). Il reste un peu de *dolomite* dans D<sub>3</sub> mais D<sub>2</sub>, D<sub>4</sub> et D<sub>5</sub> sont transformés en un produit ressemblant à celui obtenu pour les échantillons C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>.

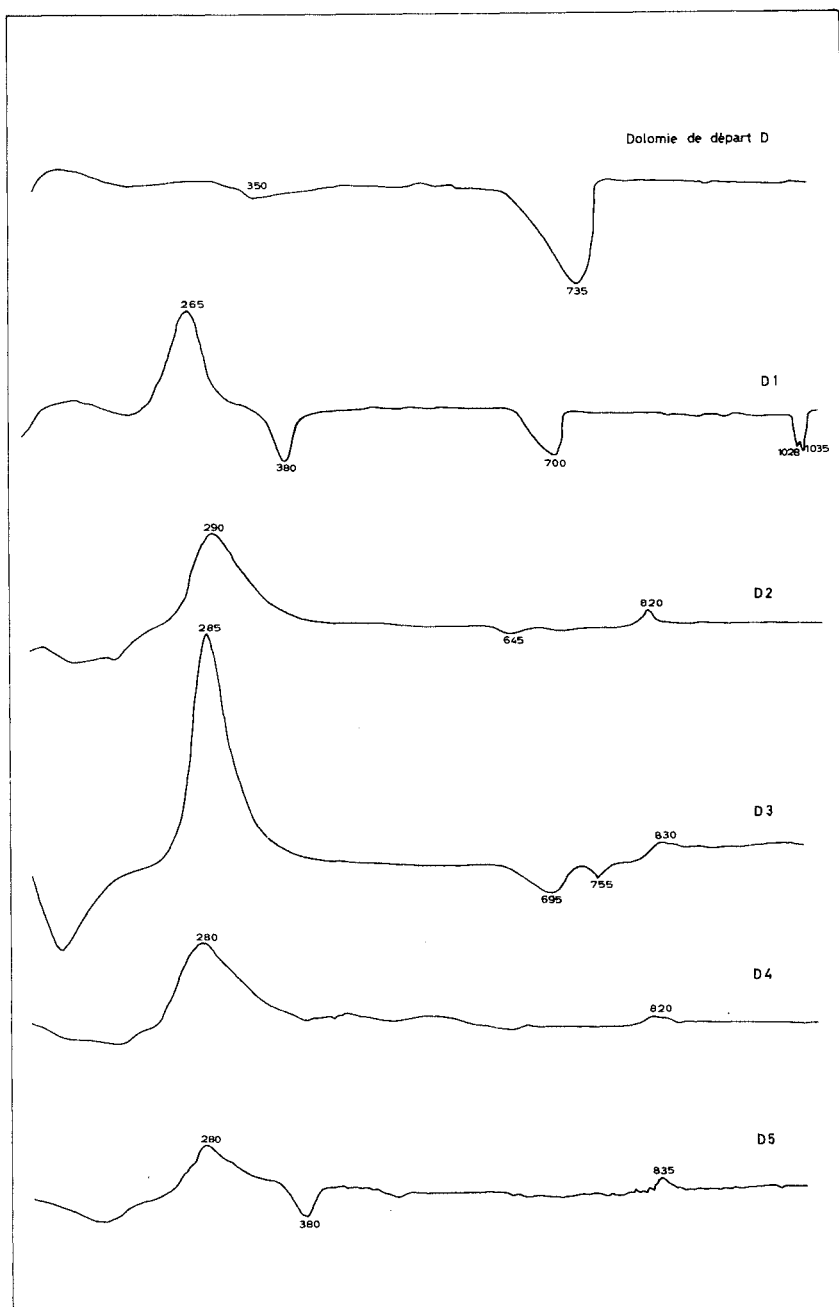


Fig. 5. - Diagrammes d'analyse thermique différentielle des échantillons D à D<sub>5</sub>. La dolomite de départ se retrouve, en quantité minime, dans D<sub>3</sub>. Pour D<sub>1</sub>, on note la présence de *brucite* (crochet endothermique à 380°), de *calcite* (crochet endothermique à 700°) et de *ténorite* (transformation à 1025-1035° en cuprite). D<sub>2</sub>, D<sub>4</sub> et D<sub>5</sub> se sont entièrement transformés en silicates. On note encore la présence de *brucite* en D<sub>5</sub>. Tous les échantillons présentent, plus ou moins marqué, un crochet exothermique situé en 260 et 290°.

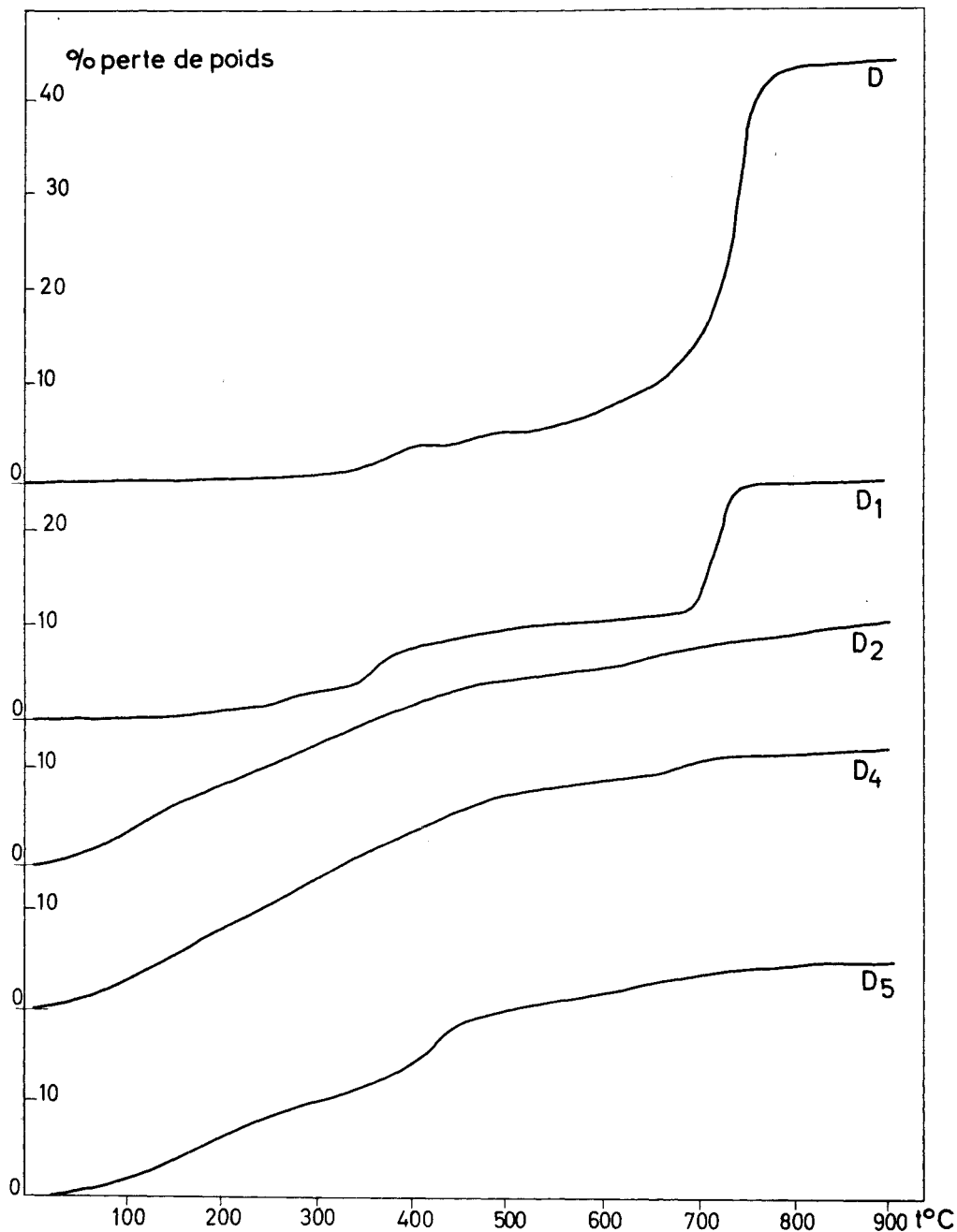


Fig. 6. - Les courbes de thermobalance permettent de chiffrer la réaction. D<sub>1</sub> contient 61,3 % de *calcite* et de l'eau, vraisemblablement associée à l'hydroxyde de cuivre et à la *brucite*, partant entre 350 et 400°, qui s'élève à environ 12%. D<sub>2</sub>, D<sub>4</sub> et D<sub>5</sub> montrent une perte de poids continue (sauf pour D<sub>5</sub> - où il y a un petit saut vers 400°), qui varie entre 24 et 27%.

TABLEAU III. - ANALYSE CHIMIQUE DES ECHANTILLONS C ET D.

Oxyde	C	C1	C2	C3	C4	C5	D	D1	D2	D3	D4	D5
SiO <sub>2</sub>	0,51	1,15	42,90	20,50	41,30	32,50	1,75	1,40	39,60	31,20	34,60	29,60
CuO	0,00	45,07	0,42	1,16	0,45	0,05	7,70	46,07	2,31	2,50	2,35	1,25
CaO	55,50	28,80	32,85	40,45	31,30	27,00	26,25	17,70	17,25	14,40	18,85	22,05
MgO	0,18	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	16,55	9,80	10,75	12,75	11,20	14,10
Na <sub>2</sub> O	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	~ 0	~ 0	~ 0	0,60	~ 0	~ 0
K <sub>2</sub> O	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	~ 0	~ 0	++	++	++	++
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-	1,50	1,87	2,35	1,85	2,14
FeO	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	2,05	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	0,00	5,43	22,04	12,67	25,64	25,75	0,00	12,38	24,00	n. d. (*)	26,80	24,22
CO <sub>2</sub>	45,22	25,13	0,00	24,92	0,00	0,00	46,00	12,70	0,00	n. d. (*)	0,00	0,00
	100,23	105,58	98,21	99,70	98,69	85,30	100,30	101,55	95,78	63,80(**)	95,65	93,36

(\*) Non déterminés par manque de produit. La somme en est affectée.

(\*\*) L'excès par rapport à 100% des éch. C<sub>1</sub> et D<sub>1</sub> provient sans doute de l'eau absorbée par le gel de cuivre.



TABLEAU IV. - COMPOSITION CHIMIQUE DES SILEX (TIRE DE L. CAYEUX, 1929, p. 437).

Eléments (sous forme d'oxyde)	Silex du sommet du Turonien, Val au Clercs près Fécamp (Seine Inférieure)	Silex de la base du Sénonien, Fécamp	Silex bréchoïde Sénonien, Fécamp	Silex zoné de Meudon (Seine et Oise)	Silex de Nouvelles (Belgique)
SiO <sub>2</sub> (total)	92,30	96,40	89,90	96,15	95,17
SiO <sub>2</sub> (soluble)	1,15	0,80	0,80	1,20	1,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,64	0,58	0,59	0,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	2,31	3,27	0,96	1,04
CaO	0,25	0,20	3,45	0,10	0,10
MgO	0,10	tr.	tr.	-	0,10
K <sub>2</sub> O	-	0,10	0,24	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,30	-	0,21	0,18
TiO <sub>2</sub>	tr.	-	-	-	tr.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	tr.	-	0,10	-	tr.
CO <sub>2</sub>	1,45	-	2,00	-	0,10
H <sub>2</sub> O	2,05	0,82	0,20	0,90	0,90
Total	99,39	100,77	99,74	98,91	97,90

TABLEAU V. - ANALYSES CHIMIQUES DE JASPEROIDES ET ROCHES SIMILAIRES (extrait de LOVERING, 1972, p. 31\* )

	1 Jasperoïde, Minturn quadrangle, Colo. (an. Muntus, in Lovering, 1972)	3 Jasperoïde non oxydé, Tri-State district, (Muntus, in Lovering, 1972)	5 Jasperoïde non oxydé, Black Hills' South Dakota (Irving, 1911)	13 Irish chert, Ireland (Clarke, 1924)	14 English flint England (Clarke, 1924)	16 Silcrete Cape province South Africa (Frankel, 1952)	18 Silcrete, Cape province South Africa (Frankel, 1952)	20 Siliceous Sinter Steamboat Spring Nevada (Clarke, 1924)
SiO <sub>2</sub>	96,79	93,28	96,27	95,50	98,19	95,10	94,42	92,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	1,01	0,26	0,10	0,00	2,03	2,32	0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	1,29	0,26	1,95	0,02	0,53	0,31	-
FeO	0,17	0,39	0,19	0,15	-	-	-	0,05
CaO	0,14	0,14	1,16	-	0,30	0,16	-	0,75
MgO	0,16	0,04	0,19	tr.	0,01	0,20	-	0,14
K <sub>2</sub> O	0,09	0,07	0,11	-	0,03	-	-	0,18
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,03	0,05	tr	0,08	-	-	0,75
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,03	-	-	-	1,58	1,14	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,08	-	-	0,03	-	-	-
MnO	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	0,09	0,05	0,96	-	0,24	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,35	0,31	0,42	1,43	1,11	0,46	1,38	5,45
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,05	0,06	0,03	perte au feu	0,33	perte au feu	perte au feu	perte au feu
S-	0,00	1,05	0,05	-	0,00	-	-	-
BaO	0,00	0,00	0,06	-	-	-	-	-
	<u>99,47</u>	<u>97,84</u>	<u>100,01</u>	<u>99,13</u>	<u>100,54</u>	<u>100,06</u>	<u>100,07</u>	<u>100,04</u>

\* Les numéros en tête sont ceux de LOVERING.

composé qui s'accumule est SiO<sub>2</sub>, accompagné d'un peu de fer et aussi d'aluminium.

L'hydratation de ces roches est faible comparée à celle de nos échantillons, mais mise à part cette dernière, la distribution des éléments est essentiellement celle que nous attendions.

Les silicifications naturelles sont souvent accompagnées d'une quartzification qui n'a pas été observée dans nos expériences. Ceci prouve, encore une fois, que nos conditions expérimentales s'éloignent de celle du milieu naturel car HARDER et FLEMING (1967) (1970) ont pu faire cristalliser du quartz à la température ordinaire à partir de solutions extrêmement diluées de silice vieilles en présence de quantités minimales d'hydroxydes d'aluminium, de fer, magnésium, manganèse.

Telles sont, précisément, les conditions qui ont dû régner lors des silicifications massives des carbonates au Shaba, si l'on admet qu'elles ont été provoquées par des solutions riches en silicates alcalins, mais contenant également un peu de fer, d'aluminium, magnésium etc. puisqu'elles provenaient de la destruction des roches surincombantes et en particulier des argiles, lors de l'altération latéritique sous des paléoclimats chaud et pluvieux. La même explication peut rendre compte des autres silicifications des calcaires cités dans cet ouvrage, silex, cherts jaspéroïdes ou argiles, etc.

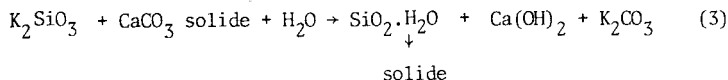
Il est intéressant de noter que les quelques analyses d'argiles à silex dont nous ayons connaissance correspondent à des minéraux de type 2:1 (principalement *illitæ* et *montmorillonites*), laissant penser à une genèse en milieu alcalin (cf. TRAUTH et al., 1968 pour les argiles des craies sénoniennes et MATHIEU, op. cit. pour celles des craies turoniennes). Parmi les minéraux accessoires des *jaspéroïdes* décrits par LOVERING (op. cit.), on trouve aussi des silicates 2:1, mais dans certains cas uniquement. L'échantillonnage recueilli étant très divers, il est vraisemblable qu'il corresponde à différents milieux de genèse.

## 2) EXTRAPOLATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AUX PHENOMENES OBSERVES EN MILIEU NATUREL.

- 1° Les expériences que nous venons de relater prouvent que le remplacement de la *calcite* et de la *dolomite* par la silice existe et peut se produire en milieu continental, à pression et température ordinaires.  
Il ne résulte pas de l'attaque par des solutions acides riches en CO<sub>2</sub> et en silice, comme l'on cru certains auteurs; il ne provient pas non plus, comme l'ont cru d'autres de l'interaction entre la silice dépolymérisée neutre (Si(OH)<sub>4</sub>) avec les carbonates, cette forme de silice n'ayant pas le pouvoir de les dissoudre.
- 2° Les expériences précitées montrent que le remplacement de la *calcite* et de la *dolomite* par la silice peut, par contre, être le fait de solutions diluées de silicates alcalins. Plus la solution est diluée plus le remplacement est efficace.
- 3° L'attaque alcaline diluée répond à toutes les conditions exigées par LOVERING pour le remplacement volume par volume du carbonate par la silice avec maintien des minéraux accessoires en place.  
Ces réactions exigent, pour se produire, des conditions de grande dilution et de lessivage intense, qui seules expliquent l'accumulation préférentielle de certains composés, dont la silice.  
Nous aurons donc à écrire que les réactions chimiques en tenant compte de cette mobilité des éléments, les réactions ne se produisant pas en système fermé, mais bien en système ouvert, l'élément de transport étant l'eau.

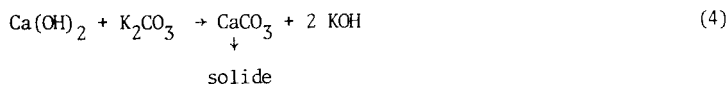
Nous schématiserons la réaction de remplacement de la *calcite* par la silice au départ de silicate de potassium de la façon suivante :

1er stade : formation de gel de silice hydraté, élimination du carbonate sous forme de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du calcium sous forme de Ca(OH)<sub>2</sub>:



Dans nos expériences en milieu confiné, le calcium est partiellement retenu, accompagné parfois de potassium.

2d stade : réaction de l'hydroxyde de calcium et du carbonate de potassium pour redonner, plus loin, du carbonate de calcium :



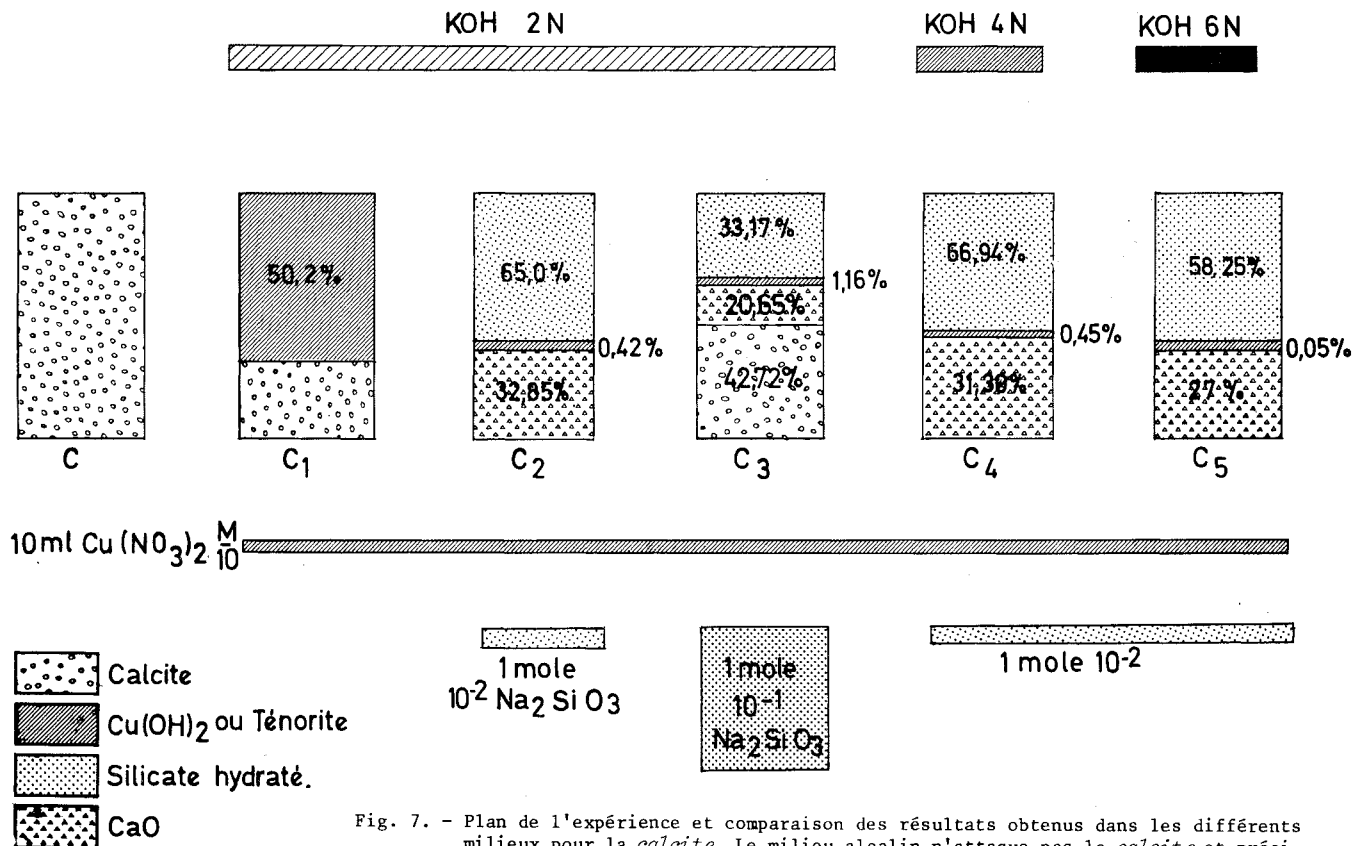
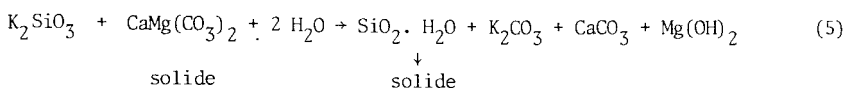


Fig. 7. - Plan de l'expérience et comparaison des résultats obtenus dans les différents milieux pour la *calcite*. Le milieu alcalin n'attaque pas la *calcite* et précipite l'hydroxyde de cuivre et la *ténorite*. Le milieu silicaté alcalin dilué (0,01 M) transforme la *calcite* en silicate de calcium. Le milieu alcalin plus concentré (0,1 M) conserve en partie la *calcite* et la transforme en partie en silicate de calcium et en produit vitrifié. Le cuivre ne s'est pas fixé en milieu silicaté alcalin.



Parallèlement, nous écrivons, pour la *dolomite* :



Le composé qui s'accumule "*in finem*" est nouveau le  $SiO_2$ , éventuellement accompagné d'oxyde de fer, les autres éléments - potassium, sodium, magnésium et calcium - étant éliminés par les eaux, certains, dont le  $CaCO_3$  allant cristalliser plus loin. On peut donc aussi expliquer de la sorte l'apparition de *calcite* secondaire signalé dans certains cherts (WALKER, 1962).

Dans nos conditions expérimentales, le magnésium s'est conservé et a cristallisé en *brucite*, mais en milieu lessivé, il sera entraîné par les eaux sous forme de micelles d'hydroxyde et réagira avec la silice à un stade ultérieur pour former des argiles. Il est intéressant de constater qu'ici encore, ce sont les solutions les plus diluées de silicate qui ont été les plus efficaces pour éliminer cet ion.

### 3) LE CAS DU CUIVRE.

L'expérience actuelle montre<sup>1</sup> que cet élément s'accumule en milieu alcalin sous forme d'hydroxyde amorphe et de *ténorite*; le nitrate ne se forme pas, non plus que le carbonate (*malachite* ou *azurite*) bien que les ions nitrate et carbonate soient présents.

En solution alcaline silicatée, par contre, le cuivre est entraîné et, en milieu très dilué, cristallisera plus loin sous forme de silicate "basique"  $CuSiO_3 \cdot Cu(OH)_2$  de type *planchéite*, *shattuckite*, *chrysocolle*, *diopase*, comme l'ont montré des expériences non publiées de l'auteur de ce travail.

La syncrystallisation de la *calcite* et de ce silicate "basique" donnera naissance aux pseudomorphoses ou aux formations si particulières *calcite*/*planchéite II* observées par SCHOEP à Tantara (op. cit.) (cf. aussi HACQUAERT, 1925, VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE 1974).

### 4) EXPLICATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PHENOMENES.

Nos expériences nous amènent par conséquent à émettre une hypothèse tout à fait opposée à celle admise généralement puisque nous voyons le carbonate se dissoudre en milieu alcalin où on le croit insoluble et la silice s'y déposer alors qu'on l'y croit soluble.

L'explication de ce fait paradoxal se trouve dans le milieu de la réaction, qui est un milieu silicaté alcalin et aussi un milieu ouvert, lessivé.

Dans un tel milieu, l'ion  $SiO_3^-$  qui a pratiquement le même encombrement que l'ion  $CO_3^-$  va remplacer ce dernier du fait de son affinité plus grande pour le calcium. C'est par ce biais que s'attaque le réseau carbonaté qui va petit à petit se décomposer et laisser place au silicate de calcium; le calcium est lessivé à son tour et reste en place un gel de silice qui cristallisera généralement en quartz. Remarquons que les réseaux de la *calcite* (STRUNZE, 1970) et de la *dolomite* (BARON, 1960, STEINFINK, and SAN, 1958) sont très lâches et laissent place pour deux à trois fois plus de tétraèdres  $SiO_4^-$  que de triangles  $CO_3^-$  ou pour des tétraèdres alternant avec des couches "brucitiques", permettant le remplacement par des dépôts de silice plus ou moins poreux, par des argiles ou des silicates de cuivre. En milieu confiné par contre, tel celui observé par PETERSON et VON DER BORSCH (1965) dans la lagune Coorong, en Australie, où s'effectuent actuellement des précipitations alternées de carbonate et de silice, le dépôt de carbonate (*dolomite*, *magnésite*, *calcite-Mg*) correspond bien à un milieu alcalin (pH 10,2) qui dissout en même temps la silice; le dépôt de cette dernière a lieu à un pH plus bas (8,2). Ces alternances saisonnières sont liées à divers facteurs tels qu'apports d'eau de mer accompagnés de phases de photosynthèse de *Ruppia-maritima* Linna qui élèvent le pH et précipitent les carbonates et de phases de dessiccation qui tuent la plante, abaissent le pH, augmentent la teneur en sels et précipitent la silice.

## IV. CONCLUSIONS.

La silicification des calcaires et des dolomies peut exister à la pression et température ordinaire en milieu continental.

Elle n'est pas le fait d'une attaque acide d'une eau chargée en  $CO_2$  et riche en silice (LINDGREN, op. cit.) ni le résultat de l'attaque par une silice dépolymérisée présente dans les eaux interstitielles (MILLOT, op. cit.), hypothèse également émise sous diverses formes par PINCHEMEL (op. cit.), LAMOUROUX (op. cit.), MATHIEU (op. cit.) qui mettent ce phénomène en relation avec d'abondants lessivages dus à des facteurs

climatiques et paléoclimatiques.

La présente étude montre que cette sorte de silicification a bien lieu par l'intermédiaire de solutions aqueuses chargées en silice mais, contrairement à ce qui été avancé, les solutions responsables de cette transformation ne sont pas *acides* mais bien *légèrement alcalines*.

Une telle hypothèse permet d'expliquer la silicification progressive des carbonates à pression et température ordinaire, avec respect du volume initial et maintien en place des minéraux accessoires. Le silicate, serait, dans bien des cas, issu d'une roche, proche ou lointaine, subissant une altération de type latéritique. L'attaque aurait donc lieu en milieu alcalin dilué lessivé et, selon la sévérité du lessivage, prendraient naissance les formations purement siliceuses - éponges de silice - silix, cherts, certains jaspéroïdes et analogues - des formations argileuses et, dans des cas très particuliers, les silicates de cuivre qui nous ont particulièrement intéressés.

Cette hypothèse rend également compte des apparitions de calcite tardive (WALKER, op. cit.), de la silicification des craies calcareuses et non des magnésiennes (CAYEUX, op. cit.) et de diverses pseudomorphoses dont celles en silicate de cuivre.

Il n'est pas exclu qu'elle permette encore d'expliquer encore d'autres silicifications non traitées dans ce travail.

## REMERCIEMENTS.

L'étude actuelle a été présentée comme deuxième thèse annexe lors de l'épreuve d'Agrégé de l'Enseignement supérieur que nous avons présentée en 1974. Nous tenons à remercier Messieurs les professeurs W. DEKEYSER de la Rijksuniversiteit GENT, et J. MELON de l'Université de LIEGE respectivement promoteur de la thèse et président du Jury, ainsi que le professeur R. VAN TASSEL de la Katholieke Universiteit LEUVEN, qui nous ont conseillé tout au long de ces épreuves.

Notre gratitude va encore à Mr. le Professeur DE CUYPER, laboratoire de Traitement chimique des Minerais, Louvain, dont le chimiste Mr. VANDENBERG a opéré les analyses chimiques de nos échantillons et à nos collègues Messieurs COMBLAIN et DELVIGNE à qui nous devons respectivement l'exécution des spectres X et celle des analyses thermiques et thermogravimétriques.

## BIBLIOGRAPHIE.

- BARON, G. (1960) - Sur la synthèse de la dolomite. Application aux phénomènes de dolomitisation. - Revue Institut français du pétrole, 15, n° 1, pp. 3-68.
- CAYEUX, L. (1929) - Les roches sédimentaires de France. Roche Siliceuses. - Paris, Imprimerie Nationale, 774 pp.
- CORRENS, C.W. (1950) - The geochemistry of diagenesis. The relationship of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1, pp. 49-54.
- du TRIEU de TERDONCK, R. (1946) - Considérations sur les nappes aquifères dans les gîtes de cuivre du Katanga. - Bull. Inst. roy. Col. belge, 17, pp. 394-411.
- ERHART, H. (1973) - Itinéraires géochimiques et cycle géochimique du silicium. - Ed. Doin, Paris, 217 pp.
- EUGSTER, H.P. (1967) - Hydrous sodium silicates from lake Magadi, Kenya : Precursors of bedded cherts. - Science, 157, 1117.
- GARRELS, R.M. et DREYER, R.M. (1952) - Mechanism of limestone replacement at low temperature and pressure. - Bull. Geol. Soc. Am., 63, pp. 326-380.
- GARRELS, R.M. et CHRIST, C.L. (1965) - Solutions, Minerals and Equilibria. A Harper international student reprint, jointly published by Harper and Row, New York, Evanston and London, and John Weatherhill inc. Tokyo, 450 pp.
- HACQUAERT, A. (1925) - Pseudomorphose de cristaux de calcite en shattuckite, planchete et diopside. - Ann. Soc. géol. Belg., 49, pp. 90-94.
- HARDER, H. und FLEHMING, W. (1967) - Bildung von Quartz aus Verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen. - Naturwissenschaften, 6, 140.
- HARDER, H. und FLEHMING, W. (1970) - Quarzsynthese bei tiefen Temperaturen. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 34, pp. 295-305.
- HAY, R.L. (1968) - Chert and its sodium precursors in sodium - carbonate lakes of East Africa. - Contr. Mineral. and Petrol., 17, pp. 225-274.

- LAMOUREUX, M. (1965) - Observations sur l'altération des roches calcaires sous climat méditerranéen humide (Liban). - Magon Inst. Rech. Agr. Liban, Série Scient. pp. 1-30 (Beyrouth).
- LINDGREN, W. (1925) - Metasomatism. - Geol. Soc. America Bull., 36, n°1, pp. 214-261.
- LOVERING, T.G. (1972) - Jasperoid in the United States. Its characteristics, origin and economic significance. - Geol. Survey Prof. pap., 710, 164 pp. U.S. Government printing office, Washington D.C.
- MATHIEU, C. (1971) - Contribution à l'étude des formations argileuses à silex de Théirache (France). - Pédologie, 21, 1, pp. 5-94.
- MILOT, G. (1964) - Géologie des argiles, - Masson et Cie, éd., 499 pp.
- OOSTERBOSCH, R. (1963) - Les relations entre la minéralisation et la structure des roches dans les ore-bodies stratiformes du Katanga. Gisements stratiformes en Afrique. Symposium coordonné par J. Lombard et P. Nicolini, 2de partie - Tectonique, pp. 105-115.
- PETERSON, M.N.A. and VON DER BORSCH, C.C. (1965) - Chert, modern inorganic deposition in a carbonate precipitating locality. - Science, 149, pp. 1501-1503.
- PINCHEMEL, Ph. (1954) - Les plaines de la craie Nord-Ouest du Bassin de Paris et du Sud-Ouest du Bassin de Londres et leurs bordures. Etude géomorphologique. - A. Colin Ed., 510 pp., Paris
- SCHOEP, A. (1932) - Les minéraux du gîte cuprifère de Tantara. - Ann. Mus. Congo Belge, A. - Minéralogie, Géologie et Paléontologie. Série I - Minéralogie, T. 1, fasc. 3, pp. 11-22.
- STEINFINK, H. and SAN, F.J. (1958) - Refinement of the crystal structure of the dolomite. - Am. Mineral., 44, 679-682.
- STRUNZE, H. (1970) - Mineralogische Tabellen. B. Spezielle Kristallstrukturen, Nitrate, Carbonate, Borate p. 53, Leipzig, 5me édition, 621 pp.
- THOREAU, J. (1950) - Leçons de géologie appliquée. Partie générale. Université Catholique de Louvain.
- THRAUTH, N., LUCAS, J. et SOMMER, F. (1968) - Etude des minéraux argileux du Paléogène des sondages du Chaignes, Montjavoult, Le Tillet et Ludes (Bassin de Paris). - Colloque sur l'Eocène, Paris, mai 1968, Mém. B.R.G.M., pp. 53-76.
- VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, M.-C., Mme (1967) - Etude des silicates de cuivre du Katanga. - Ann. Mus. roy. Afr. centr., in-8°, Sci. Géol., 58, 60 pp.
- VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, M.-C., Mme (1968) - Sur la nomenclature de certains silicates de cuivre du Katanga. Le problème planchéite-shattuckite-bisbeeite-katangite. - Ann. Soc. géol. Belg., 91, pp. 401-422.
- VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, M.-C., Mme (1974) - Nomenclature et structure des silicates de cuivre connus sous les noms : shattuckite, planchéite, bisbeeite, katangite et chrysocolle. Mémoire présenté pour l'obtention du titre d'Agrégé de l'Enseignement supérieur. - 160 + XXVII pp., Ed. Xerox, Bruxelles.
- WALKER, Th. R. (1962) - Reversible chert-carbonate replacement in sedimentary rocks. - Geol. Survey Am. Bull., 73, pp. 237-242.

Manuscrit déposé le 20 octobre 1977