

LES ASPECTS CHIMIQUES DE LA SÉDIMENTATION
 Feuillet d'information des professeurs du second degré
 du Centre National de Documentation Pédagogique de LILLE

- GÉNÉRALITÉS

Je préfère parler d'aspects chimiques de la sédimentation plutôt que de sédimentation chimique, beaucoup plus restrictive. En effet, un sédiment est toujours une combinaison, dans le temps, de facteurs chimiques, détritiques et biogéniques. Nous nous intéresserons donc aux sédiments qui présentent un développement particulier du premier facteur dont la prépondérance découle :

- * soit de son accroissement anormal par rapport aux autres,
- * soit du ralentissement des autres facteurs qui ne viennent plus diluer les effets chimiques normaux.

Les aspects chimiques de la sédimentation sont liés :

en premier lieu

- * aux propriétés physico-chimiques des surfaces solides du sédiment qui réagissent électriquement ou chimiquement en entretenant un équilibre avec la phase liquide marine ou intersticielle. Donc, plus un sédiment est à grain fin, plus il est réactif.

Ex : les argiles

en second lieu

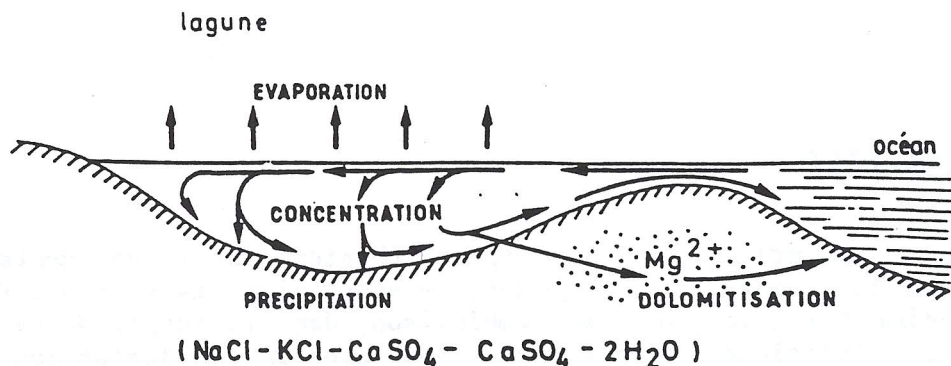
- * aux propriétés des solutions déséquilibrées par des variations de pression, de températures, de concentration, d'oxydoréduction. Elles peuvent alors dissoudre ou précipiter des minéraux nouveaux dans le sédiment :

- directement, à partir de l'eau de mer ; au moment de la sédimentation,
- ou postérieurement à la sédimentation au cours de la diagenèse, à partir de la phase intersticielle.

Ces ségrégations minérales peuvent se faire parallèlement aux structures sédimentaires, elles sont alors stratiformes ; ou ponctuellement, autour d'un nucléus, ce sont les concrétions qui grossissent aux dépens de petits grains. Leur structure chimique et minéralogique permet de reconstituer le paléoenvironnement de l'époque.

EXEMPLES

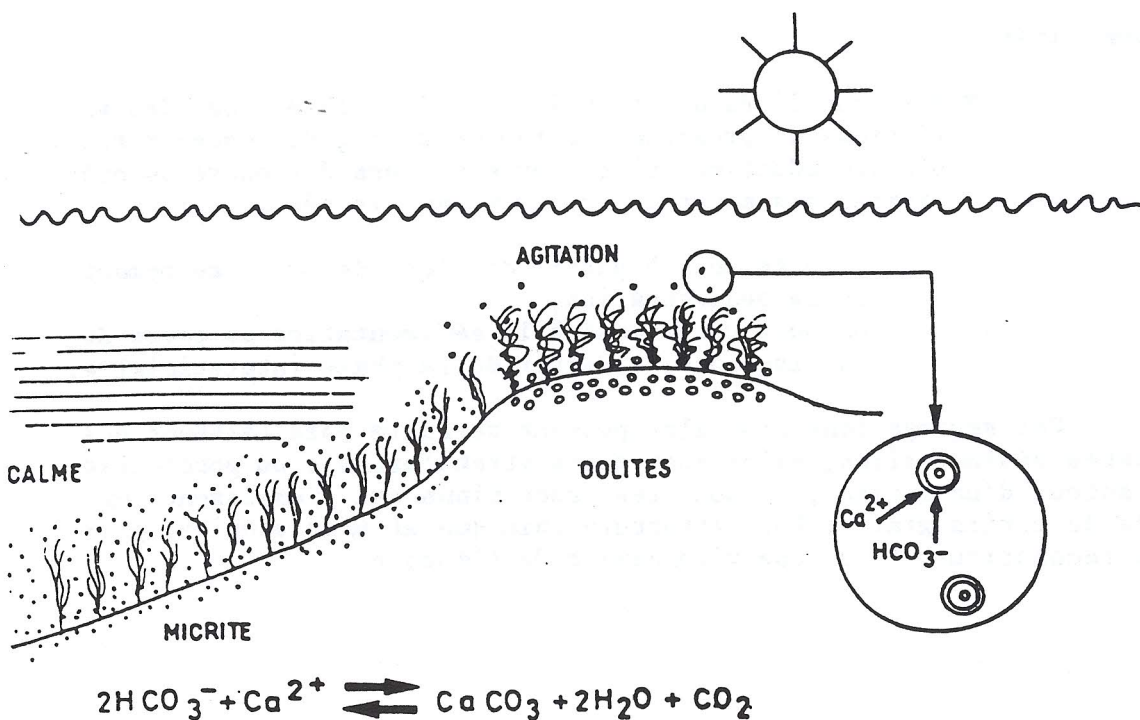
I - CONCENTRATION



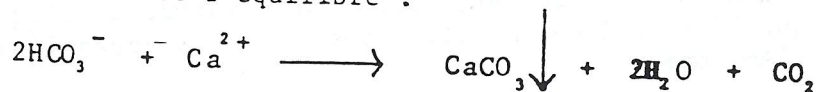
L'évaporation de l'eau de mer dans un bassin fermé ou semi-fermé par un verrou déséquilibre la solution par surconcentration et entraîne la formation de sédiments salifères par précipitations de Halite ($NaCl$), Sylvine (KCl), Gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) qui pourra ultérieurement se transformer en Anhydrite ($CaSO_4$) par deshydratation sous l'influence de la pression d'enfouissement.

Une partie des solutions, concentrées en Mg^{++} et alourdies peut retourner à l'océan à travers le verrou et le dolomitiser. C'est une explication de la dolomitisation de certains récifs, ou de calcaires de bordure de continents : (*ex* : certains récifs des ardennes).

II - VARIATIONS DE PH



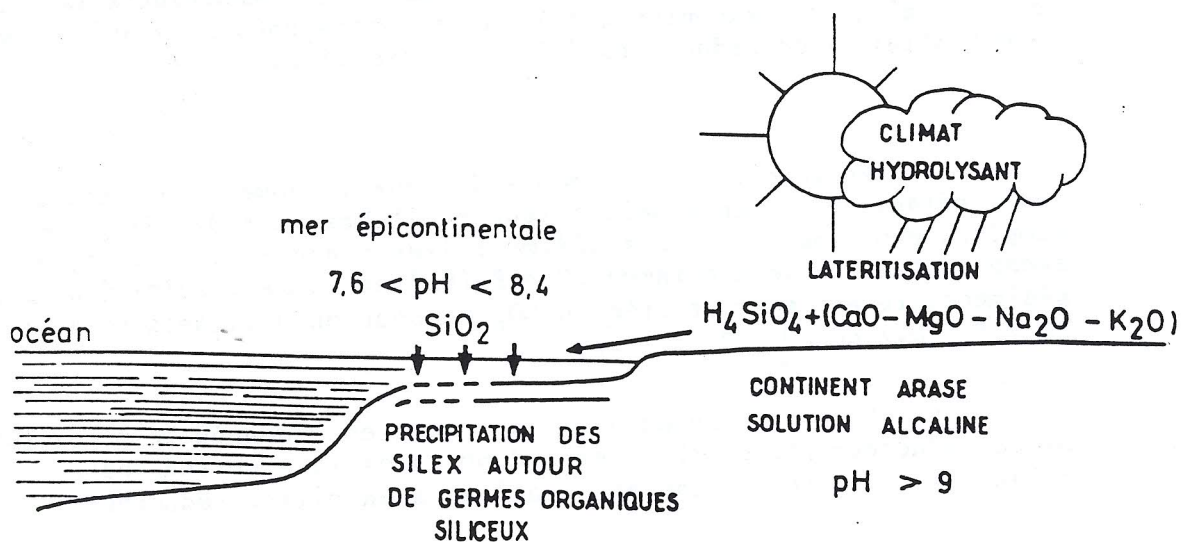
Au voisinage de la surface océanique, la respiration des plantes aquatiques entraîne la consommation du CO_2 , donc l'alcalinisation relative de l'eau (*accroissement du PH*), ce qui a pour effet de déplacer vers la droite l'équilibre :



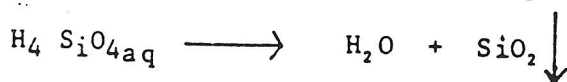
qui rend du CO_2 à la solution, mais précipite une fine pluie de CaCO_3 , dont se couvrent les plantes et leur substratum : c'est la micrite.

Si le milieu est agité, il peut tenir en suspension de minuscules débris calcaires qui servent de germes cristallins et qui se couvrent de pellicules concentriques de CaCO_3 . Ce sont les oolithes. Lorsque leur masse est suffisante, elles se sédimentent et s'accumulent pour former les calcaires oolithiques tels le bathonien ou le séquanien du boulonnais.

Un climat chaud et humide, dit hydrolysant, se développant sur un continent arasé, mal drainé, est susceptible de produire la latéritisation des sols et des roches et le développement de faciès sidérolitiques avec concentration de solutions alcalinisées jusqu'à $\text{PH} > 9$. La silice est alors soluble et transportée sous forme de H_4SiO_4 .



Ces solutions basiques arrivent dans une mer épicontinentale moins basique riche en tests siliceux (*spongiaires, diatomees ou radiolaires...*) trouvent un PH plus faible et les germes siliceux nécessaires à la précipitation de la silice (*opale*)



ainsi explique-t-on les rognons et tables de silex des craies turono-sénoniennes ; le bassin parisien étant, au crétacé, sous l'influence du sidérolithique se développant sur les massifs alors émergés : Ardennes, Vosges, Massif central.

A partir de l'oligocène, le refroidissement climatique mondial coïncide avec la régression des dépôts siliceux. Actuellement, le climat hydrolysant est très limité autour de l'équateur et l'on estime que 25 à 30 % de la silice apportée à l'océan l'est par le Congo et l'Amazonie.

III - MODIFICATIONS OXYDOREDUCTRICES DU MILIEU

Nous détaillerons plus particulièrement ce processus, très étroitement lié à la géochimie du fer dont il induit les formes minéralogiques.

Schématiquement le fer oxyde Fe^{3+} est très peu soluble et apparaît sous forme d'hydroxyde telle la goéthite (Fe_2OOH), d'oxyde telle l'hématite (Fe_2O_3) caractéristique des milieux oxydants. Fe^{2+} plus soluble peut être mobilisé beaucoup plus loin, jusqu'à ce qu'il soit oxydé ou piégé par le soufre, les sulfures de fer étant à leur tour très insolubles.

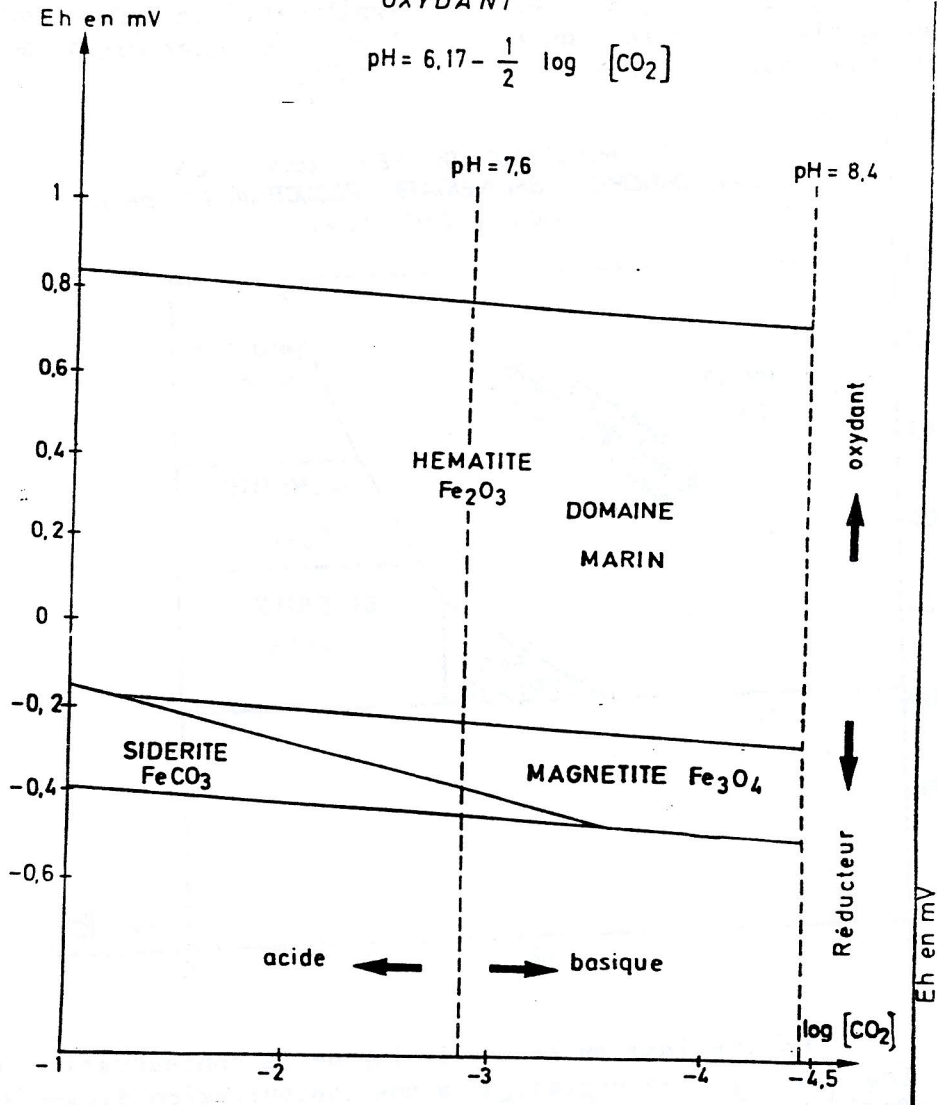
Fe^{2+} apparaît sous forme de sulfures (*pyrite, marcassite*) FeS_2 et précurseurs FeS , Fe_3S_4 (*sulfures noirs*) ou carbonate la sidérite ($FeCO_3$). Ces minéraux sont caractéristiques des milieux réducteurs.

Enfin, nous parlerons d'un minéral comportant à la fois Fe^{3+} et Fe^{2+} , la glauconite que l'on rencontre dans les environnements de potentiel oxydo-réducteurs (*EH*) intermédiaire.

En géochimie, on comprend mieux le domaine de stabilité des minéraux du fer en étudiant leur équilibre dans des diagrammes simples, pour des conditions sédimentaires standards. On peut, par exemple utiliser le diagramme $EH = F(PH)$ et comme l'acidité du milieu sédimentaire est surtout liée au CO_2 , dissout on utilisera un diagramme $EH = F(CO_2)$ ou $F[LOG(CO_2)]$.

Dans le schéma suivant, on a donc en ordonnée le potentiel oxydo-réducteur (E_h en mV). Les ordonnées élevées correspondent à un milieu oxydant, les ordonnées négatives à un milieu réducteur.

LES MINERAUX DU FER DANS LE MILIEU SEDIMENTAIRE
OXYDANT



En abscisse on a porté les concentrations en CO_2 (plus exactement le $\log [\text{CO}_2]$) traduisant en fait les variations de PH. Comme on a $\text{PH} = 6,17 - 1/2 \log [\text{CO}_2]$ on voit que des concentrations faibles en CO_2 correspondent à des PH élevés, donc basiques et des concentrations élevées en CO_2 à des PH faibles donc acides.

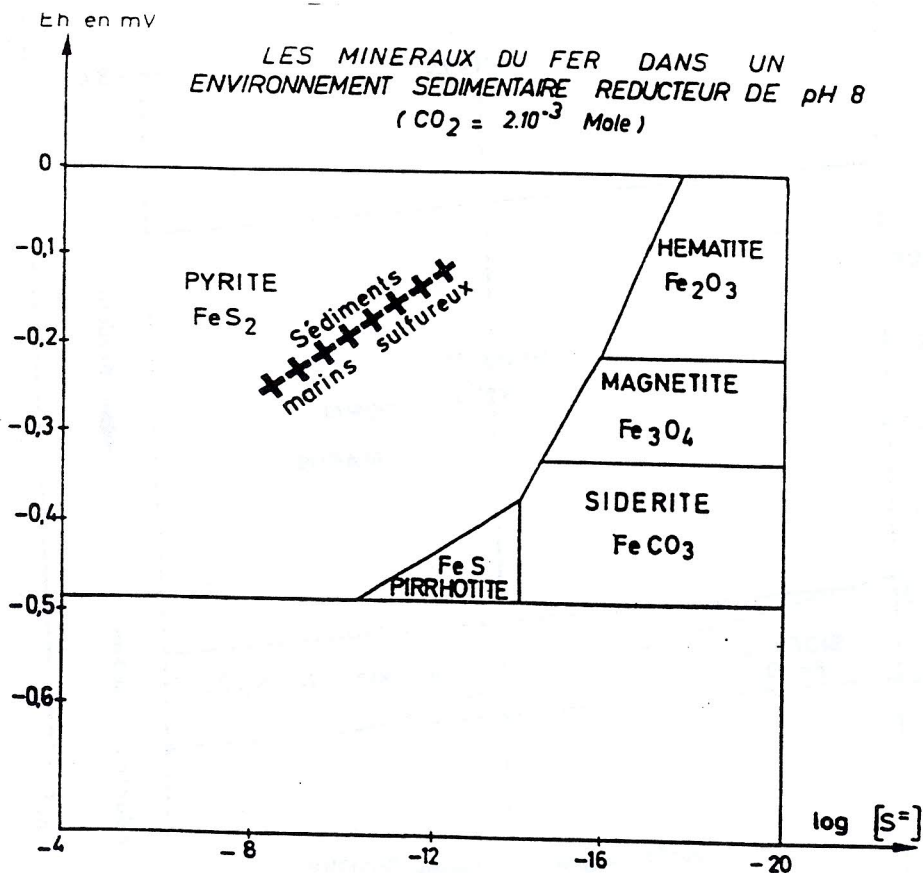
On remarque, dans le haut du graphique, une grande zone oxydante aussi bien acide que basique, dans laquelle l'hématite reste stable (d'où la présence de l'hématite dans tous les milieux oxydants)

Si le milieu devient légèrement réducteur (de -0,2 à 0,4) et si ce milieu est basique, se trouve stabilisé un autre minéral : l'hématite $\text{Fe}_3 \text{O}_4$.

Pour le même milieu légèrement réducteur mais avec un PH acide, c'est de la sidérite qui est stabilisée ($\text{Fe} \text{CO}_3$).

Dans le domaine marin actuel (vu le PH) il est pratiquement impossible de stabiliser le carbonate de fer (= sidérite $\text{Fe} \text{CO}_3$). (Mais il ne faut se limiter au domaine marin et de plus il y a toujours le problème des solutions intersticielles).

Pour étudier la stabilité des sulfures qui vont apparaître en milieu réducteur, on préfère utiliser un diagramme $E_h = f \log (S^{--})$; S^{--} est ici significatif de H_2S et HS^- ce qui oblige à fixer la valeur du PH du milieu : le diagramme ci-dessous est établi pour PH = 8 soit $CO_2 = 2.10^{-3}$.



En abscisse on trouve le log de la concentration en S^{--} . Ainsi $\log [S^{--}] = -4$ correspond à une concentration élevée (*beaucoup de soufre*) alors que $\log [S^{--}] = -20$ correspond à une concentration faible (*peu de soufre*).

En ordonnée sont les potentiels d'oxydo-réduction : par exemple $E_h = 0,4$ correspond à un milieu beaucoup plus réducteur que $E_h = 0,1$.

* On voit ainsi que la pyrite est le minéral stable d'un domaine très concentré en soufre et réducteur.

* Si le milieu ne contient pas beaucoup de soufre et s'il n'est pas très réducteur, on aura de l'hématite.

* Si ce milieu peu riche en soufre devient plus réducteur, on aura de la magnétite.

* Si ce milieu, toujours peu riche en soufre devient encore plus réducteur, les deux oxydes précédents feront place à la sidérite.

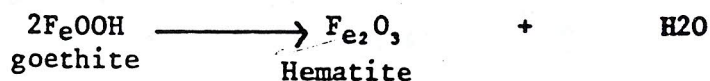
* Le diagramme montre un minéral intermédiaire la pirrhotite FeS sulfure noir instable qui disparaîtra au cours de la diagenèse en donnant de la pyrite

FORMATION DES COUCHES ROUGES

a) Processus continentaux

Au cours de l'altération subaérienne, les sédiments qui normalement contiennent toujours du fer se colorent en ocre avec la limonite d'altération dont la goethite $FeOOH$ est un constituant. Ainsi les sables landeniens verts en profondeur deviennent ocres à l'affleurement par oxydation de la glauconite qu'ils contiennent. De même les argiles de Louvil ou des Flandres, bleu-noires en profondeur deviennent ocres en surface par oxydation des sulfures noirs et de la pyrite qu'elles contiennent.

Ultérieurement la goethite instable sera transformée en hématite rouge par deshydratation selon



(comme dans les grès rouges lagunaires du Dévonien de l'Artois, visible à Permes) (sédiments rouges).

En fait, pour que le fer soit conservé en grande quantité à l'état oxydé, il faut que le sédiment originel soit pauvre en matière organique. Autrement $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$ soluble par action réductrice des agents biochimiques. Comme la plupart des sédiments marins sont riches en matières organiques, on a tendance à dire que les couches rouges sont continentales, d'autant qu'il s'en forme actuellement à basse latitude. D'où l'idée que les couches rouges prennent leur origine en climat subtropicaux (voisinage de l'équateur, climat chaud, hydrolysant).

Néanmoins, l'association d'évaporites et de couches rouges au Trias par exemple, rend crédible une formation sous climat aride (évaporation intense donc climat sec !)

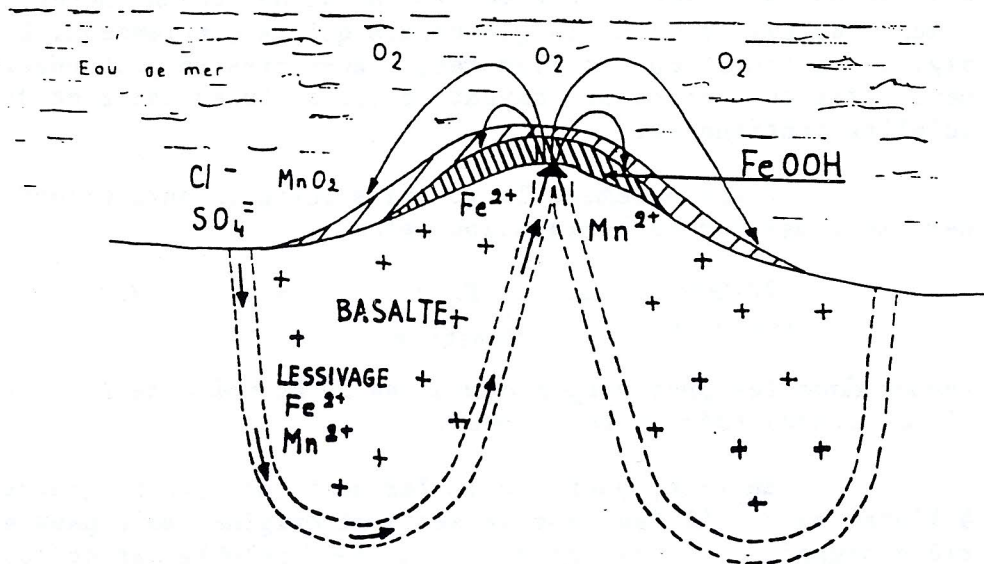
REMARQUE :

Actuellement, le fer de dépôts poreux qui parviennent à l'affleurement peut être lessivé dans nos régions par les eaux météoriques acidifiées par le sous-sol. Il forme alors des concrétions à la base de ces terrains lorsque les solutions sont neutralisées. Telles sont les concrétions observables à la base des sables cuisien de la région de Laon. Les phénomènes de drainage et d'accumulation du fer sont très rapides.

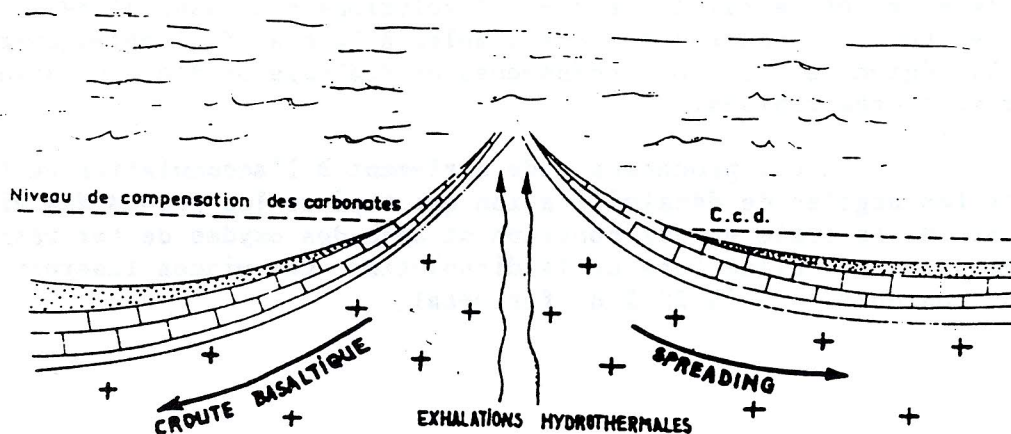
Un tel processus aide également à l'accumulation du fer dans les argiles de décalcification qui tapissent les poches des dissolutions de la craie et qui contiennent déjà des oxydes de fer résiduels précipités sur place lors de la dissolution. Ces minces liserets peuvent contenir jusqu'à 25 % de fer métal.

b) Processus marins

Les accumulations métallifères sont surtout liées au volcanisme sous-marin et à la diffusion synsédimentaire.



Le volcanisme basaltique et l'hydrothermalisme liés aux dorsales océaniques sont générateurs d'éléments métallifères par action lessivante de l'eau de mer sur le basalte nouvellement formé. De l'eau de mer peut en effet s'infiltrer très profondément dans les basaltes (*plusieurs km*), s'y réchauffer et y dissoudre du fer, du manganèse... sous la forme de chlorures ou de sulfates. Fe^{2+} (comme Mn^{2+}) ainsi transporté est remonté et exhalé dans l'océan oxydant et froid, ce qui entraîne la précipitation directe de la goéthite (ou des oxydes de manganèse). Ainsi se forme au contact du basalte un sédiment extrêmement métallifère qui enrichit plus loin (*même loin de la dorsale car ou se trouve sous la C.C.D : niveau de compensation des carbonates*) les dépôts carbonatés ou les argiles des grands fonds



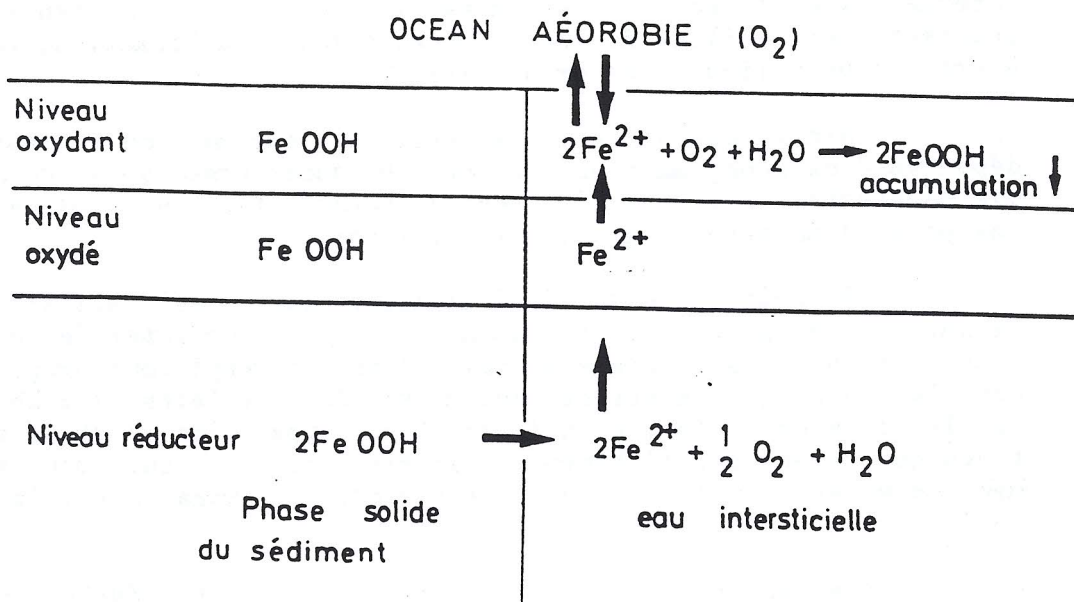
□ ARGILES DES GRANDS FONDS

□ BOUES CARBONATEES

□ SEDIMENTS DE BASE (Fe, Mn)

La diffusion syngédimentaire

Dans les sédiments marins, la combustion de la matière organique consomme l'oxygène du milieu qui devient réducteur. Fe^{3+} de la phase solide est réduit en Fe^{2+} soluble qui se concentre dans la phase intersticielle. Il apparaît entre l'océan et le sédiment un gradient de concentration qui permet à Fe^{2+} de diffuser vers le haut où il rencontre des conditions oxydantes et où il précipite à l'état d'hydroxyde (*ultérieurement transformé en goéthite*). Si l'on est sous la C.C.D, loin des apports détritiques, ou sur le passage d'un fort courant, le dépôt sédimentaire détritique ou biogénique peut être lent ou nul devant la diffusion ascendante du métal. Des accumulations stratiformes d'épaisseur modérée ou des imprégnations d'oxyde de fer peuvent se former.



Ainsi apparaissent les hard-grounds sur le passage des courants, ou les boues dites rouges des grandes plaines abyssales.

Si, de surcroît, le site se trouve sous une influence volcanique directe, des concrétionnements subsphériques nourris par dessous (*diffusion*) et par dessus (*précipitation océanique*) peuvent se multiplier sur de très grandes surfaces. Ce sont les champs de nodules polymétalliques qui associent au fer tous les éléments de transition à géochimie voisine : Mn, Ni, Co, Cu... etc.

- COUCHES A GLAUCONITE

La glauconite est un aluminosilicate potassique, vert bouteille de formule variable, mais dans lequel on trouve d'importantes quantités de fer, dont une partie à l'état ferreux. Du point de vue minéralogique, cet objet présente des compositions variant entre celle d'une smectite très désordonnée (*pour les enduits verts*) jusqu'à celle d'un mica (*pour les grains les plus gros et les mieux cristallisés* (200 à 400 μ)).

On sait que la glauconite ne peut être que sédimentaire et qu'elle a besoin pour se former de temps relativement longs :

- * 10^3 à 10^4 ans pour le minéral le plus désordonné,
- * 10^5 à 10^6 ans pour le minéral glauconite vrai du type mica.

La lenteur de sa formation laisse penser qu'elle demande une période de sédimentation très ralentie d'où son association fréquente aux périodes transgressives ou un lieu soit éloigné des apports détritiques, soit balayé par un courant (*sommet d'un banc par exemple*).

Le fer ferreux qu'elle contient prouve la nécessité d'un Eh intermédiaire, la taille des grains bien formés et l'existence des gradients métallifères diffusifs nécessaires à sa formation, incitent à prévoir un milieu assez granulaire.

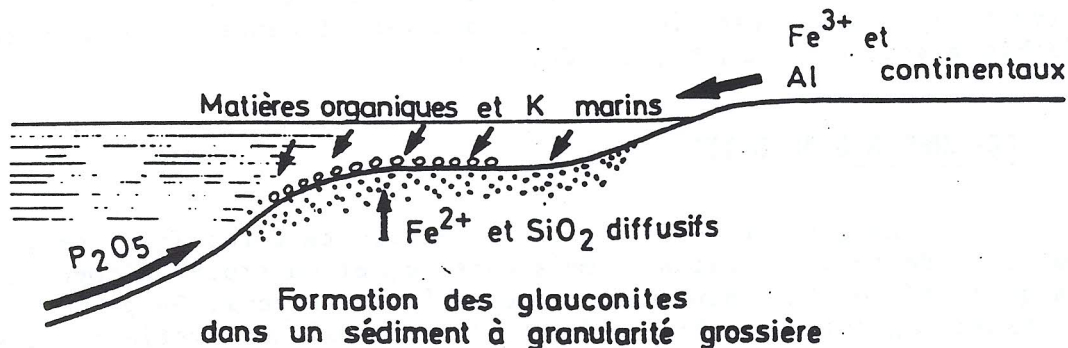
Ainsi pourrait-elle se développer sur un fond sableux non dépourvu d'oxygène, mais enrichi de substances organiques (*ce qui n'est pas nécessaire*) à l'abri d'un test de foraminifère ou simplement dans les pores d'un support granulaire quelconque.

En fait, elle serait initialisée par la cristallisation sur le support de smectites très expansibles (*pour faciliter les échanges*). Avec le temps, ces minéraux se multiplient et remplacent progressivement le support en se structurant mieux. Pour ce faire, ils absorbent de plus en plus de fer, ce qui entraîne l'apparition de charges négatives qui provoquent l'absorption interstrate de K^+ qui ferme finalement le minéral en lui donnant une structure de mica. C'est la glauconite vraie.

La reprise de la sédimentation bloquerait l'évolution du minéral. Ainsi, l'observation de glauconite de plus en plus désordonnées sur une même verticale correspondrait à l'accroissement très progressif du taux de sédimentation.

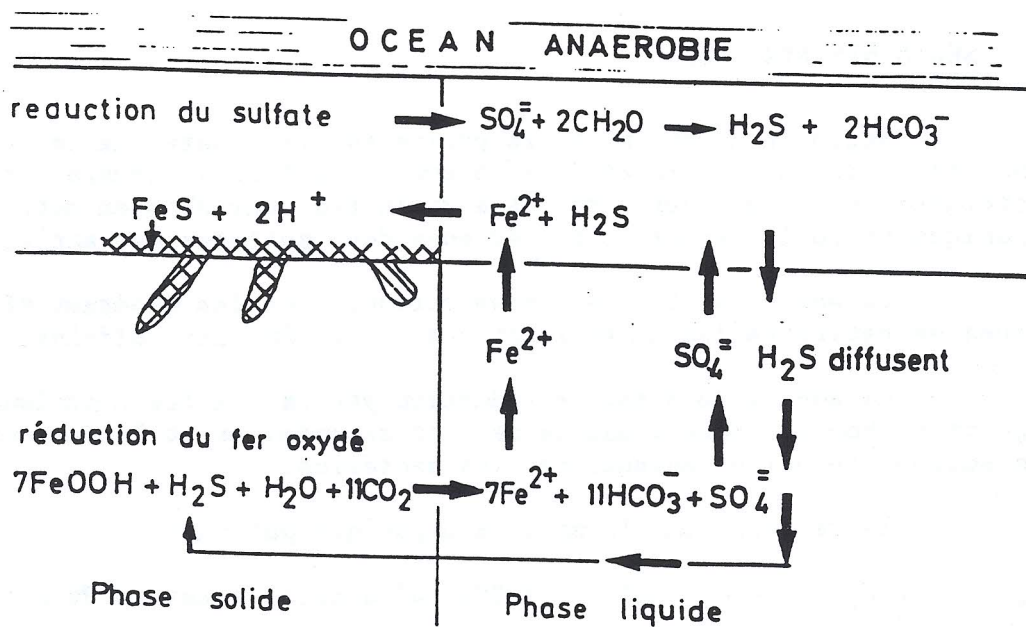
La bathymétrie de cette authigenèse est très variable.

On peut dire qu'elle ne peut apparaître dans la zone intertidale : trop oxydante.



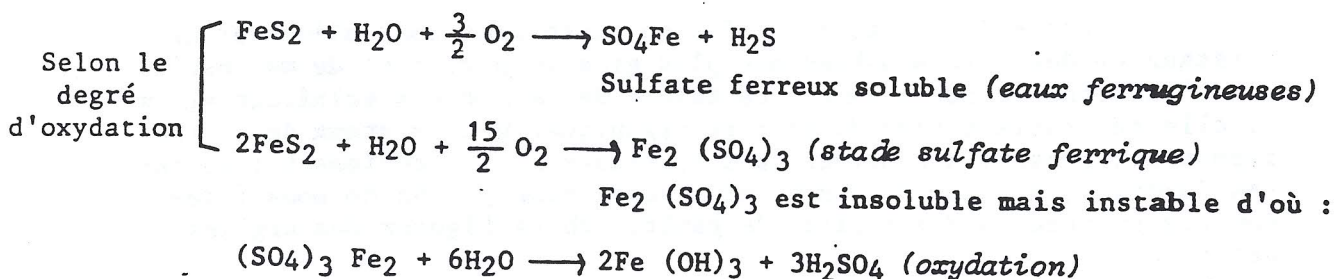
Dans tous ces cas, la pyrite apparaît comme des mouchetures aléatoires dans le sédiment. Cependant, elle peut s'accumuler pour former de véritables gisement stratiformes par diffusion synsédimentaire au cours de la diagenèse précoce.

Supposons un niveau riche en matière organique, coiffant un sédiment plus pauvre dans un bassin anaérobie (*Mer Noire*). Une partie du H_2S produit par les bactéries est fixée sur place par le fer actif pour former des sulfures. L'autre diffuse vers le bas dans les sédiments sous incombants et y occasionne la réduction des oxydes de fer et l'oxydation du soufre.



Fe^{2+} et SO_4^{2-} passent en solution intersticielle et diffusent à leur tour vers le haut alimentant les réactions précédentes et accumulent FeS , à la transition oxydo-réductrice. FeS sera plus tard transformé en lit pyriteux. On peut ainsi expliquer les développements stratiformes des nodules de marcassites observables au cran d'Escalle dans la craie séno-Turonienne.

La pyrite est très instable devant une solution oxydante. D'où le percement des anciennes toitures en ardoise contenant de gros cristaux de pyrite ou la teinte ocre que prennent les argiles noires mises en contact avec la surface du sol. L'oxydation de la pyrite est de la forme :



A grande profondeur, le sédiment est trop fin pour autoriser de forts gradients diffusifs ferrifères et les sources d'aluminium trop éloignées (*continent*).

La granularité du milieu et le besoin d'Al, invite donc à définir un environnement péricontinental et plus particulièrement le bord du talus.

Cet hypothèse est souvent confirmée par l'association de la glauconite avec des phosphates dont le vecteur classique est un courant de fond remontant le revers du talus continental. En fait, elle est fréquente dans l'intervalle 30 - 700 m, exceptionnelle à l'extérieur de l'intervalle 10 - 2000.

- SEDIMENTS PYRITEUX

Selon le schéma n° 5, la pyrite est le minéral de fer stable dans les conditions de Eh et de S^{\ominus} élevé. Un tel environnement est caractéristique des sédiments marins à grain fin, enrichis en matière organique et où la réduction bactérienne des sulfates est active.

La source du fer se trouve surtout dans les minéraux détritiques de petite taille du sédiment goethite, hématite, olivine etc.

La source du S est la réduction par la matière organique de SO_4^{\ominus} très abondant dans l'eau de mer, et secondairement la destruction des sulfoprotéines organiques par les bactéries.

En représentant la matière organique par CH_2O



$H_2S + Fe^{2+} \longrightarrow H^+ + FeS$ sulfure noir. En effet, la pyrite n'est pas directement formée. H^+ acidifie le milieu. FeS se transformera tôt ou tard en pyrite.

D'autres sulfures de fer métastables, de composition variée précipitent d'abord très rapidement, formant des enduits noirs sur les particules solides du sédiment. Ceci explique la teinte sombre des argiles des Flandres ou de Louvil (*en carrière*). Ne pas confondre cette teinte avec celle qui produisent les reliquats de matières organiques : ex. les calcaires noirs de Tournai.

Les sulfures noirs sont instables devant la pyrite et avec le temps, il se produit des réactions du type $FeS + S^{\circ} \longrightarrow FeS_2$ (*pyrite ou marcassite*).

Les sulfures noirs diffus se dissolvent pour alimenter des cristaux ou des agrégats beaucoup plus gros de pyrite et de marcassite qui s'édifient ponctuellement. La teinte de la roche s'éclaircit alors si elle ne contient plus de matière organique. Des cristaux de pyrite importants peuvent s'observer dans certaines roches anciennes : schistes famenien, ardoise de Fumay, mais aussi plus proche de nous : ammonites pyriteuses des argiles de gault, débris ligneux des argiles des Flandres.

Cette réaction produit H_2S et H_2SO_4 dont la dissociation dans l'eau est très exothermique. Donc, l'oxydation de la pyrite s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur. C'est une des raisons de la température élevée et de la nature sulfureuse et ferrugineuse des eaux de Saint-Amand ou encore de la combustion spontanée des terrils houillers.

Par ailleurs, l' H_2SO_4 produit se neutralise en dissolvant toute trace de $CaCO_3$ présent dans l'environnement (*les foraminifères par exemple*) selon la réaction :



($CaSO_4 + 2H_2O$) est le gypse

C'est l'origine des gypses que l'on connaît dans la partie supérieure des argiles des Flandres ou de Louvil, le gypse étant très soluble dans l'eau. C'est aussi la raison pour laquelle la nappe de la craie captive sous les argiles du Louvil, devient sulfatée calcique.

En outre

eau séléniteuse + ciment classique = sel de Candlot (alumino sulfate) (=ayant dissout du gypse).

Cet alumino sulfate est susceptible d'ingérer dans sa formule 24 molécules d'eau ce qui pose des problèmes de fondations en génie civil.

- FORMATION DE LA SIDERITE schéma page 29

La sidérite est la forme carbonatée du fer : $FeCO_3$. Les conditions de sa stabilité sont étroites : elle nécessite un Eh. bas, accompagné d'une forte concentration en CO_2 donc une acidité élevée et une concentration en $S^{=}$ faible. C'est une combinaison très difficile à produire dans les sédiments marins toujours riches en $SO_4^{=}$ donc en $S^{=}$ dès que le Eh décroît.

De plus, comme il s'agit d'un carbonate instable devant la calcite ($CaCO_3$), pour qu'ait lieu la précipitation de $FeCO_3$, il est nécessaire que la solution de départ soit enrichie en Fe^{2+} par rapport à Ca^{2+} . c'est l'inverse dans l'eau de mer. Donc la sidérite est rare dans les sédiments marins, où sa présence exceptionnelle est due :

- * soit à des transformations diagénétiques très importantes de la solution intersticielle, inhibant la production de $S^{=}$ (*production de gypse par exemple*).
- * soit à des apports de fer considérable ($Fe^{2+} > Ca^{2+}$) suffisant à saturer le soufre intersticiel (*proximité des émissions métallifères de la dorsale*) en milieu réducteur. inversement : la sidérite est un constituant commun des sédiments organiques acides, réducteurs, continentaux, car les eaux douces sont pauvres en Ca^{2+} et $SO_4^{=}$.

La sidérite est donc normalement associée aux charbons et petites d'eaux douces ou saumâtres déposées dans les marécages ou les lagunes réductrices. Elle constitue par exemple les clayats des mines de charbon : sortes de gros nodules aplatis par les contraintes tectoniques et que l'on rencontre dans les exploitations minières.

CONCLUSION

Pour conclure nous avons survolé la multiplicité des interventions chimiques dans la sédimentation et en particulier la mobilité relative du fer et la liaison directe de sa minéralogie avec l'environnement de formation. Nous résumerons ces idées sur un schéma synthétique.

