Déformation, transferts de matière et de fluide dans la croûte continentale: application aux massifs cristallins externes des Alpes

Magali Rossi

▶ **To cite this version:**

Magali Rossi. Déformation, transferts de matière et de fluide dans la croûte continentale: application aux massifs cristallins externes des Alpes. Géologie appliquée. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00011146

HAL Id: tel-00011146
https://theses.hal.science/tel-00011146

Submitted on 5 Dec 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

LABORATOIRE DE GEODYNAMIQUE DES CHAINES ALPINES

THESE

Présentée par

Magali ROSSI

Pour obtenir le titre de DOCTEUR de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers et de l'Environnement**

Déformation, transferts de matière et de fluide dans la croûte continentale : application aux massifs cristallins externes des Alpes

Date de soutenance prévue : le 25 Novembre 2005

Composition du Jury :

Didier Marquer	Rapporteur	Professeur, Université de Franche-Comté
Christopher Wibberley	Rapporteur	Maître de Conférences, Université de Nice Sophia-Antipolis
Eric Pili	Examinateur	Ingénieur-chercheur, CEA Bruyères de Châtel
François Renard	Examinateur	Maître de Conférences, Université de Grenoble I
Holger Stünitz	Examinateur	Professeur, Université de Bâles (Suisse)
Olivier Vidal	Directeur de thèse	Directeur de Recherche, LGCA, Grenoble
Yann Rolland	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Université de Nice Sophia-Antipolis
Bernd Wunder	Invité	Chercheur, GFZ à Potsdam (Allemagne)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Avant-propos

Voici l'heure d'écrire les dernières lignes de ce manuscrit. Pendant trois ans on attend, parfois avec impatience, le moment où on va pouvoir rendre un petit hommage à tous ceux qui nous ont accompagné tout au long de cette thèse (aussi bien nos chefs que les gens du labo, les collaborateurs extérieurs, les amis…). Qui aurait cru qu'arrivée enfin à ce moment tant attendu les mots me manquent et que je ne sache par où commencer ? C'est que ce n'est pas le genre de la maison de manquer de mots pour écrire ! Vous le constaterez vite si vous lisez jusqu'au bout ce pavé de plus de 350 pages ! (mais il y a beaucoup d'annexes et de graphiques, pas tant de texte que ça…).

Il faut bien admettre que ces trois années passées à re-découvrir la géologie sont passées très vite. Il y a un peu plus de trois ans, après un petit crochet par la géomorphologie, puis la glaciologie, je ne pensais pas faire une thèse en géologie. Et pourtant, le fait est là : je l'ai fait ! Sans doute parce qu'à la recherche d'une thèse, je suis passée par le LGCA, où au détour d'un couloir, j'ai rencontré Olivier. Son enthousiasme m'a rapidement décidée à m'engager, même si avouons-le, je ne savais pas vraiment où cela allait me mener... Même si Olivier a essayé de se débarrasser de moi plusieurs fois en m'exilant en Allemagne pendant près d'un an, il n'a pas réussi… Finalement, tu auras survécu à ces trois années, aux nombreux mails envoyés lors de mon exil pour donner des nouvelles, demander conseils … mais bon, il fallait bien passer outre la distance… En tout cas, merci de m'avoir permis de réaliser cette thèse si variée, de m'avoir fait goûter aux plaisir de jouer de la clé anglaise, du graissage d'autoclaves, de la soudure, de la mise sous pression, mais aussi de quelques passages en salles blanches, de m'avoir permis d'améliorer mes connaissances en pétro mag… Finalement, j'ai fait tout un tas de choses nouvelles, et pour quelqu'un d'aussi impatient que moi, je n'ai guère eu le temps de m'ennuyer à faire des choses redondantes !

Olivier n'est pas le seul a avoir fait preuve d'une patience monstrueuse. Mais faisons les présentations. Quoi de mieux que de rencontrer ses chefs en montagne ? Jamais je n'oublierai cette première mission dans le Massif du Mont Blanc ! Non seulement je suis allée pour la première fois dans le massif à cette occasion-là (un pur bonheur… les montagnes sont quand même assez différentes de celles des Alpes du Sud …), mais j'y ai aussi rencontré celui avec qui j'allais arpenter presque tous les glaciers du massif. Y a pas à dire, ce fut à chaque fois un réel plaisir de partir faire du terrain avec toi Yann. Qui aurait cru que je finirai par m'exciter en apercevant des épisyénites ? Je n'ai que d'excellents souvenirs de ces missions, hormis une seule critique : pourquoi ne pas en avoir fait plus ?? Ca n'a pas toujours été facile côté traversées de crevasses (dur dur avec un sac de plus de 20 kg de cailloux sur le dos, enfin je vais pas me plaindre, le tien était bien plus lourd…), les éboulements lors de la canicule, mais bon rien ne vaut les nuits sous tente ou à la belle étoile et les longues discussions (scientifiques ou non) dans un tel cadre… On y retourne quand tu veux ! D'ailleurs, je suis

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

déçue, je ne serais même pas allée au sommet du Mont Blanc pendant ma thèse… Alors, on y va quand ?

Comme je l'ai déjà mentionné, mes chefs on voulu se débarrasser de moi ! En tout environ 8 mois cumulés passés du côté de Berlin entre novembre 2003 et février 2005. L'exil fut parfois difficile, mais au final, il a été plutôt positif. Mon séjour n'aurait sans doute pas été le même sans l'esprit d'équipe qui règne au département 4.1 du GFZ. Tout le monde m'a très bien accueillie, même si je ne me suis toujours pas décidée à apprendre l'allemand… Je ne compte plus le nombre de fois où je suis allée frapper à la porte de Bernd et de Reiner : « … J'ai un problème… impossible de souder… je n'arrive pas à ouvrir les autoclaves… J'ai un problème avec la ligne de pression… L'ordinateur ne marche plus, je n'arrive pas à lancer/arrêter* mes manips… ». Il y en a eu plein, beaucoup plus que ça, et je ne sais combien de fois par jour ! Et c'est sans parler des nombreux techniciens à qui j'ai demandé des choses pas possibles : « voilà, je voudrais faire des lames minces (polies…) à partir de mes échantillons… Il s'agit de capsules de 2 mm de diamètre… ». La langue a parfois pu poser quelques problèmes de communication, notamment lors des journées passées au MEB… Mais bon, en bonne méditerranéenne que je suis, je parle avec les mains, et hop, le tour est joué ! Un grand merci donc à tous le staff du GFZ ! Un énorme merci surtout aux doctorants et post-docs croisés au labo et plus particulièrement à ceux de l'équipe 4.1. Mes séjours en Allemagne ont été égayés par les discussions et sorties avec Juliane, Martin, Christine, Sandro (mon hébergeur occasionnel), Ira, Tiem (un petit vin chaud sur les marchés de Noël, les soirées spécialités du monde entier…)… J'y ai également gagné l'amitié de Heike et d'Alex, qui m'ont fait découvrir la vie et les soirées berlinoises. Je vous dois à tous les deux mes meilleurs souvenirs berlinois ! Je ne peux pas non plus parler de Berlin sans dire un mot de Sabine (ma coloc de choc). Les discussions au coin de la cuisine m'ont toujours fait un bien fou, merci de ta gentillesse et de ton soutien au cours de ces mois passés chez toi.

Revenons en France. Grenoble. Que du plaisir ! C'est quand même pas dans tous les labos qu'on part faire des sorties à ski, et même des sorties sous terre (merci François…) avec ses collègues ! Même si mes interlocuteurs pour le boulot se limitent souvent au mêmes personnes, l'ambiance a été agréable. Il y a eu Olivier, bien sûr, mais également Eric avec qui j'ai pu discuter de mes travaux, qu'il s'agisse de chimie ou de méthodes statistiques pour tirer quelque chose de mes manips. Merci d'avoir pu prendre de ton temps bien chargé pour m'aider à me dépatouiller avec toutes ces données. N'oublions pas l'animateur du labo, celui qu'on entend arriver de loin, et qui a eu cependant la responsabilité d'être mon tuteur du Monitorat pendant trois ans. Je parle bien sur du père Manu ! Qui l'eu cru, mais tu t'en es sorti toi aussi sans trop de séquelles ! Outre le monitorat, mon étude pétro et minéralo te doit beaucoup… Merci, merci, merci… (Ca va comme ça, tu crois que j'ai

* Rayer la mention inutile…

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

payé mes dettes ?) Je suis également souvent descendu d'un étage pour demander un peu d'aide au LGIT. De ce côté-là, ma thèse a beaucoup profité de discussions toujours très fructueuses avec Elizabeth, Anne-Marie et surtout avec François. Avec François, c'était un peu comme avec Yann : un petit détour par ton bureau après chaque retour d'Allemagne pour discuter de mes fameuses billes de verre… Un gros merci pour tout ce temps que tu as mis à ma disposition. Ce travail te doit beaucoup, et il n'est pas le seul… … merci pour l'invitation au PGP...

Les grenoblois ne sont pas les seuls a avoir été mis à contribution. Il y eut aussi le staff de l'ENS-Ulm (Fabirce, Bruno), où je suis allée faire mes manips préliminaires. Et puis il y a eu aussi les strasbourgeois (Fabrice, Yves, Christine) avec qui j'ai effectué quelques mesures de porosité sur les épisyénites. Plus ceux croisés en congrès ou ailleurs et qui se sont intéressés de près ou de loin à mes travaux.

Et puis il y a eu les autres, ceux avec qui ont ne parle pas souvent science, mais qui font qu'on se sent bien, qu'on ne se sent pas tout seul embarqué dans cette galère... Je pense bien sûr à tous les thésards, étudiants, Post-docs et ATER qui sont, sont arrivés et parfois déjà repartis du labo, mais qui ont tous contribué à dynamiser le labo au cours de ces 3 ans. Tous ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Les randonneurs-skieurs du jeudi(?), Vince, TomTom, Thomas, Manu, Séb, Marion,… Mais aussi les autres, Andrea, François, Jean-Phi, Chaker, Jean-Cri, Béné… Une pensée particulière va a Vincent, mon binôme de thèse (on a commencé en même temps, et en plus on a le même chef !). Courage Vincent, toi aussi très bientôt tu en seras à écrire ces lignes ! Andrea et Marion, mes colocs de bureau, qui ont du me supporter pendant mes derniers mois de thèse… Ce qui n'est pas toujours une mince affaire… Le bureau des filles va bientôt changer…

Je ne peux pas non plus oublier tous ceux, extérieurs au labo, qui m'ont accompagné au cours de ces trois ans. Je vais tâcher de faire court (!!), car je pourrais passer la journée sur ces amis dont la présence seule suffit à rendre la vie heureuse… Certains ne le savent pas, mais leur amitié, leur présence, et parfois même leur absence, sont la source de toute mon énergie. Ceux qui ont toujours su répondre présent. Je parle bien sûr de mes amis grenoblois... David et Nico, qui outre leur amitié, ont souvent pris sur leur propre thèse (ou post-thèse) pour répondre à mes appels à l'aide et m'aider à y comprendre quelque chose en mécanique des roches, utilisation de logiciels, problèmes pratiques… Et puis il y Bérangère et JV, Matt et Aurélie, Martin et Laéti, David (bis répétita) et Sylvie, Pag et Julie et Nico (encore lui) chez qui j'ai longtemps squatté entre deux séjours en allemagne. Finalement, il n'y a que chez Chris que je n'ai pas posé mes valises ! Vous tous, vous ne saurez jamais combien toutes nos sorties (ski, rando, grimpe, baignade, pique-nique, farniente…) et soirées m'ont été bénéfiques et nécessaires ! A vous tous merci d'être vous-mêmes !

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Et puis, il y a aussi les non grenoblois. Adrienne, c'est toujours un plaisir de casser du sucre sur nos thèses respectives, de sentir ta gouaille et ton enthousiasme pour tout. Décidemment, ça fait du bien ! Le Jé… Que dire, depuis le temps qu'on se connaît, tu dois savoir combien ton amitié m'est importante ! Tu es celui qui me connaît sans doute le mieux… Reviens quand tu veux t'oxygéner par chez moi, c'est toujours un grand bol d'air frais pour moi aussi ! Il y a aussi ceux qui ne savent même pas à quel point leur présence a été bénéfique pour le bon déroulement de cette thèse. Je parle bien sûr de mes amis scandinaves chez qui je suis allée me réfugier et me ressourcer plusieurs fois au cours de ces 3 ans, Frida et Johan, Kristina, Christoffer et bien sûr Mårten. Merci pour votre accueil toujours aussi chaleureux, après toutes ces années, et merci pour le temps passé ensemble à me changer les idées et à oublier pour quelque temps le quotidien et les tracas de la thèse… *Tusen tack !*

Il reste les plus proches, ceux qui me soutiennent depuis très très longtemps, ceux qui croient sans doute en moi plus que moi-même …en un mot ma famille… Je ne citerai ici que Gilles, mon frère, et Kajsa *hans solstrålen*… Vous voyez, ça y est, j'ai réussi à la finir ma thèse ! Et puis bien sûr il y a mes parents… Pas facile de vous dire tout ce que je vous dois… Voilà plus de 27 ans que je vous en fais voir de toutes les couleurs et que vous vous demandez sur quel pied danser avec moi. Qu'est ce que je deviendrai sans votre soutien sans faille, votre confiance en moi ? Merci de m'avoir donné ce goût de l'aventure et de la découverte… C'est grâce à vous si je suis celle que je suis aujourd'hui et que j'en suis là, à tenter d'écrire ces quelques lignes… Merci pour tout et encore plus…

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Résumé

Une étude de terrain réalisée dans le massif du Mont Blanc a été couplée à une étude expérimentale de laboratoire (en collaboration avec le GFZ-Potsdam) dans le but de comprendre les relations entre déformation, transferts de matière et de fluide dans les roches quartzo-feldspathiques. Une attention particulière a été portée aux transferts de matière par diffusion qui sont le plus souvent négligés.

Une étude pluridisciplinaire basée sur des observations de terrain, des analyses géochimiques et pétrologiques a été réalisée dans le massif du Mont Blanc. Des transferts de matière associés à divers degrés d'interactions fluide-roche couplés à la déformation ont été identifiés. Au cœur du massif la remontée d'un front métasomatique responsable de transformations majeures du granite (précipitation intense de biotites et de chlorites magnésiennes) implique la circulation de fluides profonds magnésiens à travers l'ensemble du massif. Le réseau de zones de cisaillement et l'épisyénitisation du granite (perte du quartz et de la biotite dans le granite situé aux épontes de veines ouvertes) apparaissent comme essentiellement contrôlés par la déformation, plutôt que par la circulation de fluides externes.

Des expériences ont été réalisées en laboratoire afin de contraindre les mécanismes supposés participer aux transferts de matière dans le massif du Mont Blanc. Des expériences de dissolution-cristallisation sous contrainte indiquent que ce processus est efficace aux conditions de la croûte supérieure sous des conditions isotropes. Un processus similaire pourrait donc être responsable de la formation des épisyénites du Mont Blanc. Une étude identique réalisée avec des billes de verre témoigne de la compétition de plusieurs processus aussi bien ductiles (plasticité, dissolution-cristallisation sous contrainte) que fragiles (fracturation). Ces expériences montrent également que la présence d'une faible quantité de fluide dans la porosité favorise la déformation. Des expériences conduites sous un gradient de température permettent de déterminer la séquence de cristallisation résultant du refroidissement d'un fluide dont la composition est tamponnée par celle du granite encaissant. La séquence de cristallisation observée expérimentalement (quartz, feldspath alcalin, mica et argile) ne correspond pas aux précipitations observées dans les zones de cisaillement, ce qui semble en accord avec l'hypothèse que les zones de cisaillement puissent se former en système presque clos, avec des interactions fluide-roche limitées. Enfin une série d'expériences a été réalisée, également sous gradient thermique, afin de quantifier le coefficient de diffusion de la silice dans l'eau pure aux conditions de la croûte moyenne.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Abstract

In order to better understand the mechanisms responsible for mass transfer in quartz-rich rocks, two approaches have been coupled during this work: investigation the relationships between fluid-rock interactions and deformation in the Mont Blanc massif (western Alps) and an experimental work performed at the GFZ (Potsdam). Our attention was mainly focused on diffusive mass transfer that is so often neglected.

A multidisciplinary study based on field observation, mineralogical and geochemical analyses was performed in the Mont Blanc massif where three kinds of structures resulting of the coupling of both deformation and fluid-rock interactions were evidenced. In the central part of the massif, a metasomatic front evidenced by intense precipitation of Mg-rich phyllosilicates indicates up-flow of deep seated fluids across the whole massif. The formation of a shear zone network together with episyenitisation of the granite (dissolution of magmatic quartz and biotite) appears mostly controlled by deformation instead of reactive fluid flow.

Some experiments were performed in hydrothermal laboratory in order to better constrain the processes that are assumed to be responsible of mass transfer within the Mont Blanc massif. Pressure-solution experiments indicate that this deformation process is efficient in quartz-rich rocks even under isotropic P-T conditions. Such process might be responsible of episyenitisation. A similar study performed with glass spheres instead of natural minerals indicates competition of several deformation mechanisms both ductile and brittle. It also shows that a very small amount of water enhances deformation. Other experiments performed under a thermal gradient allow determination of the crystallisation sequence resulting from the cooling of an upwards flowing fluid, which composition is buffered by granitic rocks. This crystallisation sequence (quartz, K-feldspar, mica and clay) is different from that observed within shear zones, which is in agreement with the hypothesis that mineralogical changes in these shear zones are controlled by deformation rather than by reactive fluid flow. A last set of experiments were performed in order to quantify the diffusivity of dissolved silica under P-T conditions of the middle crust.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Sommaire

AVANT-PROPOS I

RESUME V

ABSTRACT VI

SOMMAIRE VII

INTRODUCTION 1

PARTIE I : GENERALITES SUR LES TRANSFERTS DE MATIERE, LES CIRCULATIONS DE FLUIDE ET LES MECANISMES DE DEFORMATION DANS LA CROUTE CONTINENTALE 9

I.A INTRODUCTION 13

I.A.1 NOTIONS D'EQUILIBRE ET DE DESEQUILIBRE THERMODYNAMIQUE : LES MOTEURS DES TRANSFERTS DE MATIERE 13

I.A.1.a Le potentiel chimique *13*

I.A.1.b Equilibre et déséquilibre : une question d'échelle *14*

I.A.2 OUVERTURE ET FERMETURE DES SYSTEMES 15

I.B LES TRANSFERTS DE MATIERE DANS LES SYSTEMES FERMES 17

I.B.1 LA DISTRIBUTION ET L'ORIGINE DES FLUIDES 17

I.B.2 LE MODE DE TRANSPORT DE MATIERE : LA DIFFUSION CHIMIQUE 17

I.B.2.a Principe théorique de la diffusion *17*

I.B.2.b Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de la silice *18*

I.B.2.c Distance caractéristique de la diffusion *19*

I.B.3 ETUDE DE SYSTEMES CLOS NATURELS 19

I.C LES TRANSFERTS DE MATIERE DANS LES SYSTEMES OUVERTS 21

I.C.1 L'ORIGINE DES FLUIDES 21

I.C.2 LE MODE DE TRANSPORT DE MATIERE : L'INFILTRATION 21

I.C.2.a Principe théorique de l'infiltration *21*

I.C.2.b Distance caractéristique de l'infiltration *22*

I.C.2.c Estimation du flux de fluides dans les roches *23*

I.C.3 DIFFERENTS DEGRES D'INTERACTIONS FLUIDE-ROCHE 23

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.C.4 DIFFERENTS TYPES DE METASOMATISME 25
I.C.4.a Le métasomatisme lié aux échanges de H et de C 26
I.C.4.b Le métasomatisme potassique 26
I.C.4.b.i Les observations de terrain 27
I.C.4.b.ii Les études expérimentales de la stabilité des minéraux et de la mobilité des constituants 27
I.C.4.b.iii Les études thermodynamiques des transferts 28
I.C.4.c Les autres types de métasomatisme d'éléments majeurs 28
I.C.4.c.i Les observations de terrain 28
I.C.4.c.ii Etude thermodynamique 29

I.D INTERACTIONS ENTRE DEFORMATION, FLUIDES ET TRANSFERTS 31
I.D.1 LA PRESSION FLUIDE ET LA CONTRAINTE EFFECTIVE 31
I.D.2 LES MECANISMES DE DEFORMATION N'IMPLIQUANT PAS DE TRANSFERTS DE MATIERE 31
I.D.2.a La déformation cataclastique 33
I.D.2.a.i Les processus en jeu 33
I.D.2.a.ii Le rôle des fluides sur les frottements 33
I.D.2.a.iii Le rôle de la pression fluide sur la rupture 33
I.D.2.b La déformation plastique 35
I.D.2.b.i Les mécanismes de déformation plastique 35
I.D.2.b.ii Effet des fluides sur la déformation ductile 36
I.D.2.b.iii Etude expérimentale de la déformation plastique 36
I.D.3 LA DEFORMATION AVEC TRANSFERT DE MATIERE 36
I.D.3.a Transferts de matière intracristallins : la diffusion solide 37
I.D.3.b Transferts de matière dans un fluide libre : la dissolution-cristallisation sous contrainte 37
I.D.3.b.i Principe de la dissolution-cristallisation sous contrainte 37
I.D.3.b.ii Etude expérimentale des transferts de matière par déformation des roches 39
I.D.3.b.iii Le rôle des fluides libres sur les transferts de matière 39
I.D.3.c La superplasticité 41
I.D.4 LE ROLE DE LA DEFORMATION DANS LES TRANSFERTS DE MATIERE 41

I.E MODELISATION DES PROCESSUS DE TRANSFERTS DE MATIERE 43
I.E.1 VITESSES DE DISSOLUTION ET DE PRECIPITATION 43

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.E.1.a Approche théorique 43
I.E.1.b Etudes expérimentales des cinétiques de réactions 44
I.E.2 COMPARAISON DES PROCESSUS DE TRANSPORT (DIFFUSION ET INFILTRATION) 45
I.E.2.a L'efficacité des transports par infiltration et par diffusion 45
I.E.2.b Paramètres contrôlant le transport d'espèces en solution 45
I.E.2.c L'utilisation de nombres adimensionnés 48
I.E.3 COUPLAGE REACTION ET TRANSPORT 48

PARTIE II : ETUDE DES TRANSFERTS DE MATIERE ET DE FLUIDE DANS LA CROUTE CONTINENTALE : EXEMPLE DU MASSIF DU MONT BLANC 51

II.A CONTEXTE GEOLOGIQUE DU GRANITE DU MONT BLANC 55
II.A.1 PARTICULARITES PETRO-GEOCHIMIQUES 55
II.A.2 ASPECTS STRUCTURAUX : LES OBJETS TEMOIGNANT DE TRANSFERTS DE MATIERE 57
II.A.2.a Les zones de cisaillement 57
II.A.2.b Les zones métasomatiques 65
II.A.2.c Les épisyénites 66
II.A.3 LES CONDITIONS METAMORPHIQUES 66
II.A.4 ATOUTS DU MASSIF DU MONT BLANC POUR L'ETUDE DES INTERACTIONS FLUIDE-ROCHE 69

II.B LES INTERACTIONS FLUIDE-ROCHE D'UN POINT DE VUE PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE 73
II.B.1 LE PROTOLITHE GRANITIQUE 73
II.B.2 LES ZONES DE CISAILLEMENT 79
II.B.3 LA ZONE METASOMATIQUE 86
II.B.4 LES EPISYENITES 92
II.B.4.a Minéralogie des épisyénites les plus fréquentes 92
II.B.4.b Les différents types d'épisyénites 97
II.B.5 SYNTHESE SUR LES TRANSFERTS DE MATIERE VUS PAR LES TRANSFORMATIONS MINERALOGIQUES 99

II.C TRANSFERTS DE MATIERE ET BILANS DE MASSE 101
II.C.1 COMPORTEMENT DES ELEMENTS MAJEURS DANS LES STRUCTURES ALPINES A L'ECHELLE DU MASSIF 101

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.C.1.a Composition chimique des zones de cisaillement *104*
II.C.1.b Composition chimique des roches métasomatisés *107*
II.C.1.c Composition chimique des épisyénites *107*
II.C.1.d Synthèse sur la mobilité des éléments chimiques dans les structures alpines *113*
II.C.2 BILANS DE MASSE DES STRUCTURES ALPINES ASSOCIEES A LA DEFORMATION ET A L'ALTERATION DU GRANITE 114
II.C.2.a Principe de l'approche de Gresens *115*
II.C.2.b Bilans de masse dans les zones de cisaillement *117*
II.C.2.b.i Zones de cisaillement appauvries en silice 119
II.C.2.b.ii Zones de cisaillement enrichies en silice 121
II.C.2.b.iii Bilans de masse des zones de cisaillement où la silice est peu mobile 125
II.C.2.b.iv Synthèse sur les transferts de matière dans les zones de cisaillement 129
II.C.2.c Bilans de matière dans la zone métasomatique *130*
II.C.2.c.i Bilan de matière des échantillons proches du front métasomatique 131
II.C.2.c.ii Bilan de matière d'un échantillon extrêmement altéré 133
II.C.2.c.iii Synthèse sur les transferts de matière dans la zone métasomatique 135
II.C.2.d Bilans de matière dans les épisyénites *136*
II.C.2.d.i Bilan de matière dans un profil d'épisyénite de la région d'Helbronner 136
II.C.2.d.ii Bilan de matière dans un profil d'épisyénite du Bassin d'Argentière 141
II.C.2.d.iii Synthèse sur les transferts de matière dans les épisyénites 145
II.C.2.e Synthèse sur les bilans de masse et les transferts de matière *148*

II.D ORIGINE DES FLUIDES ET INFILTRATION DANS LE MASSIF DU MONT BLANC : ETUDE DES ISOTOPES STABLES (C, O, H) 151
II.D.1 IDENTIFICATION DES RESERVOIRS DE FLUIDES - IMPLICATIONS POUR LA NATURE ET L'ECHELLE DES TRANSFERTS DE MATIERE DANS LA CROUTE (ARTICLE 1) 151
"Article 1: Stable isotopic evidence for crustal-scale fluid flow and local-scale equilibrium in shear zones during the Alpine orogenesis (Mont Blanc Range)" 151
II.D.2 RESUME DE L'ARTICLE ET CONCLUSION 172

II.E SYNTHESE SUR LES TRANSFERTS DE MATIERE ET DE FLUIDES DANS LE MASSIF DU MONT BLANC ET SA COUVERTURE SEDIMENTAIRE 175
II.E.1 45-30 MA : CIRCULATION DE FLUIDES A L'ECHELLE CRUSTALE 175
II.E.2 16 MA : CIRCULATION DE FLUIDE LIMITEE : FORMATION DES ZONES DE CISAILLEMENT ET DES EPISYENITES 177

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.E.2.a Formation des zones de cisaillement 178
II.E.2.b Formation des épisyénites 179
II.E.3 OUVERTURE TARDIVE DES SYSTEMES ZONES DE CISAILLEMENT + VEINES + EPISYENITES 182
II.E.4 CONCLUSION 182

PARTIE III : ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSFERTS DE MATIERE AUX CONDITIONS DE LA CROUTE MOYENNE 183

III.A DE L'ETUDE DE TERRAIN A L'ETUDE EXPERIMENTALE : COMMENT CONTRAINDRE EXPERIMENTALEMENT LES PROCESSUS DE TRANSFERTS DE MATIERE OBSERVES DANS LE MASSIF DU MONT BLANC 187
III.A.1 DISSOLUTION DES MINERAUX SILICATES DANS LES EPISYENITES 188
III.A.2 STABILITE DES MINERAUX - PRECIPITATION DE NOUVELLES PHASES EN EQUILIBRE 188
III.A.3 CINETIQUE DU TRANSPORT PAR DIFFUSION 189

III.B ETUDE DE LA DISSOLUTION ET DE LA DEFORMATION D'UN AGREGAT EN MILIEU ISOTROPE 191
III.B.1 GENERALITES CONCERNANT LA DISSOLUTION SOUS CONTRAINTE 191
III.B.1.a Principe de la dissolution sous contrainte *191*
III.B.1.b Les marqueurs de la dissolution-cristallisation sous contrainte *193*
III.B.1.c Les modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte *193*
III.B.1.c.i Les modèles fondamentaux 193
III.B.1.c.ii Processus limitants et variables physico-chimiques 195
III.B.1.c.iii Lois de déformation 195
III.B.1.d Les études expérimentales déjà réalisées *195*
III.B.2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION SOUS CONTRAINTE 196
III.B.2.a Les expériences réalisées *196*
III.B.2.b Résultats des expériences sur billes de verre (quartz) + mica + H_2O *197*
III.B.2.b.i Experimental study of ductile deformation processes within an aggregate under isotropic conditions (Article 2) 197
"Article 2: Experimental study of ductile deformation processes within an aggregate under isotropic conditions" 197
III.B.2.b.ii Résumé et conclusions de l'article 222

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.B.2.b.iii Effet de la nature du fluide 223
III.B.2.c Résultats des expériences à quartz + feldspath alcalin + mica + H_2O 226
III.B.3 EFFET DE VARIATIONS DE TEMPERATURE 226
III.B.3.a Protocole expérimental 226
III.B.3.b Résultats et conclusions 227
III.B.4 CONCLUSIONS 227

III.C STABILITE DES MINERAUX GRANITIQUES SOUS UN FORT GRADIENT GEOTHERMIQUE : ETUDE DE LA PRECIPITATION DE PHASES EN EQUILIBRE 229
III.C.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL 229
III.C.1.a Principe théorique des expériences sous gradient thermique 229
III.C.1.b Dispositif expérimental utilisé pour cette étude 230
III.C.1.c Techniques analytiques utilisées 235
III.C.2 LES CRISTALLISATIONS OBSERVEES 235
III.C.2.a Matériel résiduel au point chaud (T = 500°C) 235
III.C.2.b Cristallisations au point froid (T = 350°C) 235
III.C.2.b.i Identification au MEB et analyses EDS 235
III.C.2.b.ii Analyse DRX 239
III.C.3 INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS 240
III.C.3.a Effet de la composition chimique du solvant 240
III.C.3.b La mobilité des éléments en solution 242
III.C.3.c Stabilité des phyllosilicates : implications pour la formation des épisyénites et des zones de cisaillement 242

III.D EFFICACITE DES TRANSPORTS DE MATIERE DIFFUSIFS 245
III.D.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL 245
III.D.1.a Protocole expérimental 245
III.D.1.b Estimation du coefficient de diffusion : principe théorique 249
III.D.1.c Amélioration du dispositif expérimental 249
III.D.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX : ESTIMATION D'UN COEFFICIENT DE DIFFUSION 251
III.D.3 COMPARAISON AVEC LES DONNEES ISSUES DE LA LITTERATURE 253
III.D.4 IMPORTANCE RELATIVE DE LA CONVECTION 254
III.D.5 CONCLUSION 258

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 261

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

REFERENCES 271

ANNEXES 291

Annexe A : Article 3 293

Article 3: "Geochemical variations and element transfer during shear-zones development and related episyenites at middle crust depths: insights from the Mont blanc granite (French-Italian Alps)" 293

Annexe B : Carte de localisation des échantillons 319

Annexe C : Tableaux des compositions chimiques des phyllosilicates (granite sain, zones de cisaillement, échantillons métasomatisés, épisyénites) 323

Annexe D : Tableaux des compositions chimiques des roches totales (granite sain, zones de cisaillement, échantillons métasomatisés, épisyénites) 337

Annexe E : Diagrammes de Gresens 345

Annexe F : Nouveau chapitre de la thèse -Valorisation des compétences 363

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Introduction

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Cadre Général : les transferts de matière dans la croûte

A l'exception de la diffusion intracristalline, qui ne nécessite pas la présence de fluide, les transferts de matière dans les roches sont généralement associés à une phase fluide. Dans ce cas, trois processus différents interviennent successivement : la dissolution de minéraux primaires, le transport à travers le réseau poreux des solutés vers de nouveaux sites et enfin la précipitation de nouvelles phases cristallines en équilibre avec les conditions de pression et de température (conditions P-T). Ces processus de dissolution-transport-précipitation (DTP) apparaissent lorsque la roche est soumise à un déséquilibre thermodynamique qui résulte de l'existence de variations (ou de gradients) de température, de pression et/ou de concentration.

Dans le cas de roches crustales, la porosité des roches est généralement remplie par une phase fluide qui provient le plus souvent de réactions métamorphiques (dévolatilisation de minéraux hydratés au cours de la compaction ; Walther & Orville, 1982 ; Ferry & Gerdes, 1998). Dans la croûte continentale, l'effet couplé du métamorphisme et de la déformation initie des transferts de matière qui sont souvent associés à des circulations de fluides (métasomatisme ; e.g., Etheridge *et al.*, 1983 ; Ferry, 1994). Ces fluides traversent des roches avec lesquelles ils sont en déséquilibre chimique et thermique. L'existence de ces déséquilibres favorise les échanges et les interactions entre les fluides et les roches encaissantes : ils initient les processus de DTP. Les fluides d'infiltration ont une origine et une composition chimique très diversifiées. La composition chimique des fluides et leur direction d'infiltration (fluide chaud qui se refroidit en remontant vers la surface ou fluide froid superficiel qui se réchauffe en s'infiltrant en profondeur) produisent des altérations diverses (e.g., Giggenbach, 1984 ; Takeno, 1989). On distingue ainsi le métasomatisme des éléments volatils (H et C), du métasomatisme des éléments majeurs (Giggenbach, 1984). La nature du métasomatisme peut être identifiée par l'étude des transformations minérales, géochimiques et isotopiques des roches ou encore par la composition des inclusions fluides (e.g., Dipple & Ferry, 1992 ; Marquer & Burkhard, 1992 ; Streit & Cox, 1998 ; Cartwright & Buick, 1999 ; Zulauf *et al.*, 1999). Dans les roches quartzo-feldspathiques, le métasomatisme d'éléments majeurs est généralement associé à la précipitation de minéraux phylliteux (micas, chlorites) qui sont plus ductiles que les minéraux primaires (Kronenberg & Tullis, 1990). Ainsi, l'infiltration de fluide et le transfert de matière participe à l'adoucissement des roches de départ (e.g., Ferry & Dipple, 1992a,b ; Wibberley, 1999).

L'effet couplé de la déformation, des circulations de fluides et des transferts de matière agit donc directement sur l'évolution minéralogique, chimique, isotopique, thermique et tectonique de la croûte continentale.

Problématique : importance relative du transport advectif et du transport diffusif

Il est généralement considéré que la diffusion chimique n'est pas efficace au-delà de l'échelle métrique, voire décimétrique (Ferry & Gerdes, 1998). Ainsi, les transferts de matière observés à une échelle supérieure au mètre sont presque systématiquement attribués à l'infiltration de fluides réactifs. Pourtant, Watson & Wark (1997) ont montré expérimentalement que la diffusion de silice pouvait être efficace au-delà de l'échelle métrique. De plus, plusieurs études indiquent que certaines zones de cisaillement et veines se développent en système clos, sans nécessiter l'intervention de fluides externes (Kerrich *et al.*, 1980 ; Burkhard & Kerrich, 1988 ; Marquer *et al.*, 1994). Certaines de ces structures témoignent de plusieurs événements liés aux transferts de matière : un premier en système fermé qui explique la formation des zones de cisaillement, suivi d'un ou plusieurs autres liés à des circulations de fluides canalisés dans ces mêmes zones de cisaillement (e.g., Marquer *et al.*, 1994). Des systèmes de veines témoignent également de la superposition de plusieurs événements : par exemple un premier fonctionnement en système ouvert puis un fonctionnement plus tardif en système fermé (e.g., Dietrich *et al.*, 1983). Ainsi, il semble que la déformation puisse également être responsable de transferts de matière diffusifs significatifs sans l'intervention d'une circulation de fluides.

Le rôle de la déformation comme moteur ou catalyseur des transferts de matière, bien que mis en évidence n'est pas encore bien contraint. De nombreuses questions restent en suspens qui ouvrent de nouvelles perspectives pour la compréhension des relations entre déformation, transferts de fluides et transferts de matière dans la croûte continentale. *La déformation sans circulation de fluide est-elle vraiment efficace pour initier des transferts de matière significatifs ? Le transport diffusif est-il efficace à l'échelle de l'affleurement ou l'est-t-il uniquement à l'échelle du grain et de la lame mince ? Quels sont les moteurs des transferts de matière dans des systèmes fermés ?* Telles sont les problématiques qui ont été abordées au cours de cette thèse et pour lesquelles nous apportons des éléments de réponse qui nourrissent le débat.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Contribution du présent travail

Cette thèse s'intègre dans une thématique de recherche sur l'évolution multi-échelle des systèmes minéralogiques en déséquilibre, avec une approche multidisciplinaire combinant observations de terrain, expérimentations, développements de techniques analytiques et modélisation. Les ambitions de cette thèse sont diverses :

- étudier les relations existant entre la déformation et les interactions fluide-roche
- distinguer l'importance des processus de transport advectif (liés à une circulation de fluide) et de transport diffusif (diffusion d'éléments en solution dans un fluide immobile)
- étudier l'effet d'un déséquilibre local sur les transferts de matière

1) ***approche de terrain*** : pour que l'étude des transferts ne soit pas trop complexe, il nous a fallu choisir un site naturel caractérisé par des transferts de matière significatifs à différentes échelles, dans un système géologique simple (i.e., dont la composition chimique puisse être considérée comme homogène et dont le contexte géologique et tectonique soit bien contraint). Le granite du Mont Blanc est un site d'étude privilégié qui regroupe ces caractéristiques. Plusieurs campagnes de terrain couplées à l'analyse minéralogique, chimique et isotopique d'échantillons ont permis d'identifier 1) des systèmes physiquement ouverts (forte porosité, veines ouvertes) mais qui se sont formés en système clos du point de vue des échanges et des transferts de matière, 2) des systèmes physiquement fermés (zones de cisaillement) qui se sont formés en système clos avant de s'ouvrir à l'infiltration de fluides extérieurs, et enfin 3) un système métasomatique entièrement ouvert.

2) ***approche expérimentale*** : l'approche expérimentale a été réalisée dans le but de comprendre et de quantifier les processus de dissolution-transport-précipitation dans des systèmes simples soumis à des déséquilibres thermodynamiques dans un environnement contrôlé (conditions P-T et contraintes appliquées). Notre intérêt s'est essentiellement porté sur les processus liés au transport par diffusion car ceux-ci sont généralement négligés dans les études de transferts de matière alors qu'ils peuvent dans certains cas être prépondérants (e.g., Etheridge *et al.*, 1984 ; Bickle & McKenzie, 1987 ; Cox & Etheridge, 1989 ; Ferry & Gerdes, 1998 ; Oliver & Bons, 2001 ; Richards *et al.*, 2002).

Organisation de ce travail

Ce manuscrit s'articule autour de trois parties qui peuvent être lues de manière indépendantes.

La première partie expose quelques **généralités sur les transferts de matière, les circulations de fluides et les mécanismes de déformation dans la croûte continentale**. Le premier chapitre s'intéresse aux caractéristiques des *transferts de matière dans des systèmes fermés* (évidences structurales, géochimiques et minéralogiques, mode de transport). Le second chapitre présente les caractéristiques des *transferts de matière dans des systèmes ouverts*. Les *interactions entre les mécanismes de déformation, les fluides et les transferts* sont détaillées dans le troisième chapitre. Enfin, le quatrième chapitre présente les équations principales qui définissent les processus de dissolution-transport-précipitation, qui sont nécessaires à la *modélisation des processus de transferts de matière*.

La seconde partie du manuscrit présente l'**étude des transferts de matière et de fluide dans la croûte continentale à travers l'exemple du massif du Mont Blanc**. Le premier chapitre présente le contexte géologique du massif en insistant sur les différents points qui nous ont amenés à faire le *choix du Massif du Mont Blanc pour l'étude des transferts de matière*. Les trois chapitres suivants présentent les travaux réalisés au cours de cette étude en dissociant les résultats obtenus par différentes techniques. Le second chapitre s'intéresse aux *interactions fluide-roche d'un point de vue pétrographique et minéralogique*. Il s'appuie sur une étude détaillée de la minéralogie des différentes structures alpines qui aboutit à la mise en évidence de transferts de matière à différentes échelles. Le troisième chapitre présente les *transferts de matière et les bilans géochimiques* qui permettent de quantifier les transferts en comparant la composition géochimique des structures altérées et déformées avec celle du protolithe. La détermination de l'*origine des fluides dans le massif du Mont Blanc* par l'étude des isotopes stables est détaillée dans le quatrième chapitre. Enfin le cinquième chapitre fait la *synthèse des transferts de matière et de fluides dans le massif du Mont Blanc et sa couverture sédimentaire*, en suivant la chronologie des différents événements liés à des interactions fluide-roche.

La troisième partie concerne l'**étude expérimentale des transferts de matière aux conditions de la croûte moyenne**. Cette partie comporte quatre chapitres dont le premier a pour but de présenter les expériences développées afin de *contraindre expérimentalement les processus de transferts de matière observés dans le massif du Mont Blanc*. Les trois chapitres suivants correspondent chacuns à l'étude d'un des mécanismes intervenant au cours de processus de dissolution-transport-précipitation. Le premier processus étudié concerne la quantification de la *dissolution sous contrainte* (deuxième chapitre) sur un agrégat de billes de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

verre et des minéraux naturels soumis à une pression isotrope. Le moteur des transferts résulte de l'existence de gradients de pression locaux qui existent dans un agrégat. Les autres expériences utilisent quant à elles un gradient de température pour initier les transferts de matière. Le troisième chapitre présente les résultats d'expériences réalisées afin d'étudier *la stabilité des minéraux granitiques soumis à un fort gradient géothermique*. L'objectif de cette étude est de déterminer la séquence de cristallisation liée au passage d'un fluide qui se refroidit et de la comparer avec la minéralogie de certaines structures alpines du massif du Mont Blanc. Enfin le travail réalisé pour déterminer l'*efficacité des transports de matière diffusifs* est présenté dans le quatrième chapitre. Ces expériences ont été réalisées dans le but de mesurer le coefficient de diffusion de la silice pour des pressions et températures réalistes (i.e., proches de celles estimées dans le massif du Mont Blanc au cours de la déformation alpine).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Partie I :

Généralités sur les transferts de matière, les circulations de fluide et les mécanismes de déformation dans la croûte continentale

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

De nombreuses études ont été menées pour déterminer et quantifier les transferts de matière qui résultent des interactions fluide-roche couplés à la déformation dans des environnements très variés : systèmes en compression, en extension, en décrochements, métamorphisme régional, de contact, etc., aussi bien dans des roches cristallines que sédimentaires.

Lorsque les transformations chimiques sont présentes à une échelle supérieure au décimètre, elles sont généralement interprétées comme résultant de la circulation d'un fluide réactif (Ferry & Gerdes, 1998) au détriment du transport diffusif. Ainsi les précipitations de minéraux secondaires dans les zones de cisaillement et les veines sont quasiment systématiquement attribués à des interactions fluide-roche avec un fluide en mouvement, d'origine externe (e.g., Etheridge et al., 1983, 1984 ; Cox & Etheridge, 1989 ; Ferry & Dipple, 1991 ; Ferry, 1994 ; Ferry & Gerdes, 1998 ; Oliver & Bons, 2001 ; Richards et al., 2002).

Cette première partie a pour but d'introduire les différentes notions et processus qui seront étudiés et discutés au cours des études détaillées dans les parties II et III du manuscrit. Les deux premiers chapitres (chapitres I.A et I.B) présentent les caractéristiques des transferts de matière respectivement dans les systèmes fermés et les systèmes ouverts (types de transferts de matière, processus de transport). Le chapitre I.C présente l'effet des différents mécanismes de déformation ductile et leur effet sur les transferts de matière avec adjonction de fluides. Le dernier chapitre (chapitre I.D) présente les caractéristiques essentielles des différents processus qui participent aux transferts de matière dans les roches.

Numerous studies have been carried out in order to determine and quantify mass transfer in relation to fluid-rock interaction and deformation, in various environments: in systems undergoing compression, extension or strike-slip movements, under regional or contact metamorphism, in crystalline or sedimentary rocks.

Mass transfer over a distance of a decimetre or a metre are generally interpreted as the result of reactive fluid flow (Ferry & Gerdes, 1998), diffusion being thus neglected. Then the precipitation of secondary phases in shear zones and veins is systematically attributed to fluid-rock interactions with an externally-derived moving fluid (e.g., Etheridge et al., 1983, 1984 ; Cox & Etheridge, 1989 ; Ferry & Dipple, 1991 ; Ferry, 1994 ; Ferry & Gerdes, 1998 ; Oliver & Bons, 2001 ; Richards et al., 2002).

This first part of the manuscript introduced the notions and processes that will be studied and discussed in part II and part III. The first two chapters (chapters I.B and I.B) present the characteristics of closed and open systems respectively (mass transfer and process of mass transport). Chapter I.C presents the effect of the various mechanisms of ductile deformation with their effect on mass transfer in presence of fluids. Finally, the last chapter (chapter I.D) presents the most important characteristics of the processes involved in mass transfer in rocks.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.A Introduction

I.A.1 Notions d'équilibre et de déséquilibre thermodynamique : les moteurs des transferts de matière

Les processus de transfert de matière sont étroitement liés aux notions d'équilibres et de déséquilibres thermodynamiques. En effet, les transferts de matière apparaissent afin de rétablir un équilibre dans un système déstabilisé par des changements de conditions externes telles que des variations de pression, de température, ou de composition chimique de la phase fluide intestitielle.

I.A.1.a Le potentiel chimique

Considérons la réaction globale de dissolution-précipitation du quartz suivante:

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow H_4SiO_{4(aq)} \quad (I.1)$$

D'un point de vue thermodynamique, l'équilibre est atteint lorsque l'énergie libre des différents constituants est minimisée. Le potentiel chimique μ est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} \quad (I.2)$$

où G est l'énergie libre et n_i le nombre de moles du corps chimique i. Ainsi, l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les potentiels chimiques des différentes espèces sont en équilibre avec les conditions de pression et de température. D'après les équations I.1 et I.2, le potentiel chimique est lié au nombre de moles et indirectement à la concentration des espèces en solution. Il existe donc une relation entre les variations de potentiel chimique (déséquilibre) et la concentration.

Le potentiel chimique μ est étroitement dépendant des conditions de pression (P) et de température (T) du système considéré. A pression constante, le potentiel chimique est relié à la température par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln(a_i) \quad (I.3)$$

avec μ_i^0 le potentiel chimique standard, a_i l'activité du constituant i, R la constante des gaz parfaits (8.31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K)

Si on se place à température constante, l'énergie libre du solide considéré est la somme de plusieurs énergies : l'énergie liée à la pression P ou à la contrainte normale σ_n, l'énergie élastique (U_e), l'énergie de dislocations (U_d) et l'énergie de surface (U_s). Le bilan chimique s'écrit alors (Lehner & Bataille, 1985 ; Shimizu, 1992) :

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

$$\mu_i = \mu_i^0 + P.\Delta v_i + v_i.\Delta P + U_e + U_d + U_s \qquad (I.4)$$

avec Δv_i la différence des volumes molaires du solide sous contraintes et sans contraintes. Cependant, l'effet de la contrainte normale est dans la plupart des cas plus important que la contribution des énergies élastique, de dislocation et de surface (Gratier, 1993 ; Renard, 1997).

D'après les équations I.3 et I.4, l'existence d'un écart de température et/ou de pression (changement temporel ou gradient spatial) suffit à induire des variations ou un gradient de potentiel chimique, et donc à créer un déséquilibre thermodynamique. Ce déséquilibre est responsable de changements de concentration des éléments en solution : les processus de transferts de matière (dissolution, transport et précipitation) sont alors initiés afin de rétablir un équilibre thermodynamique.

Une variation spatiale ou temporelle de pression ou de température produit un déséquilibre thermodynamique qui initie les transferts de matière (processus de dissolution, transport et précipitation).

I.A.1.b Equilibre et déséquilibre : une question d'échelle

Comme la plupart des notions en sciences de la terre, les notions d'équilibre et de déséquilibre thermodynamique sont, , étroitement liées à l'échelle du système et à l'intervalle de temps considérés.

Le métamorphisme résulte de variations temporelles et spatiales de pression et de température liées à la tectonique (exhumation d'un massif, subduction…) qui induisent des déséquilibres thermodynamiques. Suite à l'apparition de déséquilibres, les réactions métamorphiques et les transferts de matière s'initient afin de rétablir un nouvel équilibre (minimisation de l'énergie interne). Cependant, même dans un système globalement en déséquilibre, à un temps donné l'équilibre thermodynamique peut être réalisé localement (i.e., à une échelle différente). L'inverse est également vrai : un système globalement en équilibre peut présenter des déséquilibres locaux. Prenons par exemple le cas d'un bassin sédimentaire dont la porosité est partiellement remplie par une phase fluide. De l'échelle métrique à kilométrique, ce bassin est en équilibre s'il n'est pas soumis à des contraintes tectoniques particulières. Cependant, à l'échelle du grain il existe un gradient de pression entre la porosité et les zones de contact entre les grains. Ce gradient induit un déséquilibre local qui initie la

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

dissolution dans les zones sous pression (contacts), le transport d'éléments dissous et la précipitation de nouvelles phases dans les zones de moindre pression (porosité). Ce processus (dissolution-cristallisation sous contrainte) tend à diminuer les gradients de potentiels chimiques entre les zones de contact et la porosité, tendant ainsi à rétablir un équilibre. De même, dans un échantillon de roche métamorphisée, des minéraux adjacents peuvent être en équilibre local ou se déstabiliser pour former de nouvelles phases à l'équilibre avec les conditions de pression et de température locales.

Il est donc important lors de l'étude des transferts de matière de bien *caractériser l'échelle des déséquilibres responsables des transferts de matière et des réactions chimiques*.

I.A.2 Ouverture et fermeture des systèmes

Le degré d'interaction entre une phase fluide et les roches encaissantes ainsi que les échanges chimiques qui en résultent, dépendent de l'ouverture (fermeture) du système considéré.

Les systèmes dits fermés ne sont pas ou peu affectés par des facteurs extérieurs tels que l'infiltration de fluide en déséquilibre avec les roches. Il peut cependant exister des déséquilibres et des transferts de matière internes, mais malgré ces échanges, la composition globale des roches ne change pas (la matière ne sort pas du système). A l'opposé, les systèmes ouverts sont influencés par des facteurs extérieurs tels que l'infiltration de fluides externes. Les déséquilibres à l'origine des transferts de matière existent à une échelle supérieure à celle du système considéré, de sorte que la composition globale du système change par rapport à la composition de départ.

La notion d'échelle est donc ici aussi très importante pour définir l'ouverture ou la fermeture des systèmes étudiés. Lorsque la phase fluide présente dans une veine interagit avec les roches encaissantes (altération), le pourtour de la veine constitue un milieu ouvert à l'échelle microscopique puisqu'il est altéré et que sa composition globale change, alors que le système encaissant + veine est fermé. En effet, les apports de matière dans la veine compensent les pertes de matière de l'encaissant : le bilan des transferts de matière est nul.

Selon l'échelle du système considéré (échelle de la lame mince, de l'affleurement ou de la région étudiée), les roches peuvent aussi bien être considérées en système fermé qu'en système ouvert.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

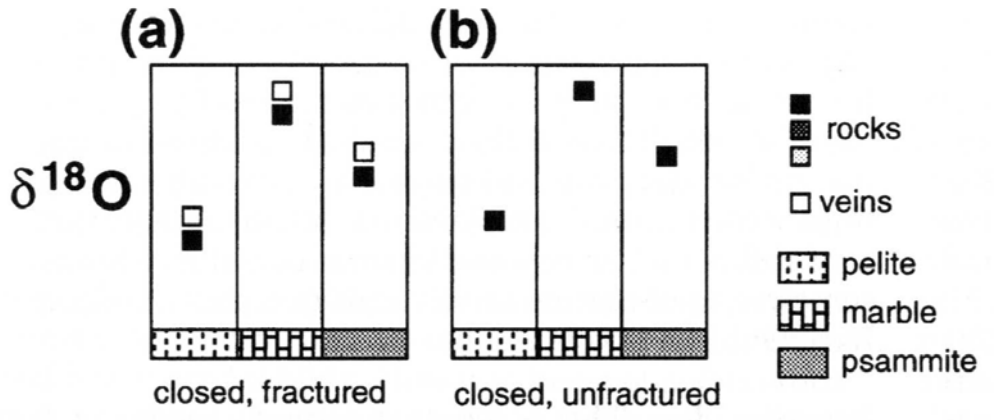


Figure I.1 : Schémas représentant l'évolution de la composition isotopique de l'oxygène de roches sujettes à des interactions fluide-roche en système clos (d'après Oliver, 1996). (a) cas d'une roche fracturée : les fluides se forment par dévolatilisation de la roche encaissante , de sorte que les minéraux qui précipitent dans les veines ont une composition isotopique proche de celle de la roche encaissante ; (b) cas d'une roche non fracturée : les interactions fluide-roches étant très limitées, la composition isotopique de la roche ne change pas.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.B Les transferts de matière dans les systèmes fermés

Les systèmes fermés sont caractérisés par l'absence ou par le tamponnage rapide de fluides d'infiltration externes : les interactions fluide-roche sont peu importantes. La composition chimique et isotopique de la phase fluide est essentiellement contrôlée par celle de la roche encaissante et par les réactions métamorphiques ou les réactions de dévolatilisation (figure I.1). La composition des minéraux qui cristallisent dans les systèmes fermés est par conséquent à l'équilibre avec celle de la roche encaissante. Les systèmes fermés peuvent être fracturés, mais dans ce cas le réseau de fractures n'est généralement pas ou peu connecté.

I.B.1 La distribution et l'origine des fluides

Les fluides sont généralement présents sous forme de fluides libres interstitiels (dans la porosité et aux joints de grains), mais ils peuvent également être piégés au sein même des minéraux sous forme d'inclusions fluides et d'eau constitutionnelle.

Dans les systèmes fermés, la phase fluide a généralement une *origine interne*. Il s'agit ici de fluides piégés à l'intérieur de la porosité, qui sont en équilibre avec la composition chimique de la roche encaissante. Ce sont aussi bien des fluides interstitiels piégés dans des sédiments lors de la compaction, que des fluides issus de réactions métamorphiques ou de la diagenèse des sédiments. Dans les roches quartzo-feldspathiques, ces fluides sont présents en faible quantité et proviennent essentiellement de réactions métamorphiques.

I.B.2 Le mode de transport de matière : la diffusion chimique

Deux mécanismes principaux permettent le transport de solutés (ions en solution) dans une phase fluide: l'infiltration d'un fluide et la diffusion des solutés dans un fluide stationnaire. Dans les systèmes fermés, les transferts de matière sont généralement attribués à des processus diffusifs.

I.B.2.a Principe théorique de la diffusion

La diffusion chimique caractérise le déplacement de particules en solution dans une phase fluide immobile. Le flux de matière correspond donc à la quantité de particules i en solution (ions) qui traversent une surface par unité de temps (J_i, $mol.m^{-2}.s^{-1}$). La diffusion

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

n'est initiée que s'il existe un gradient de potentiel chimique entre deux points. Le flux est alors défini par la relation de Nernst-Einstein :

$$J_i = -L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad (I.5)$$

avec L_i le coefficient de mobilité ($mol^2.s.kg^{-1}.m^{-3}$), et $\partial\mu_i/\partial x$ le gradient de potentiel chimique ($J.mol^{-1}.m^{-1}$). Dans le cas où la concentration du soluté i est tamponnée par un équilibre avec une phase solide ou lorsque la concentration est diluée, on utilise plutôt l'équation de flux suivante (loi de Fick) :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad (I.6)$$

L'équation I.6 définit le flux diffusif de l'élément i en fonction du gradient de concentration $\partial C_i/\partial x$ ($mol.m^{-4}$) et du coefficient de diffusion D_i ($m^2.s^{-1}$) du soluté considéré.

La diffusion est donc initiée par l'existence d'un gradient de potentiel chimique (gradient de température ou de pression) ou par l'existence d'un gradient de concentration.

I.B.2.b Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de la silice

Les données qui caractérisent le transport par diffusion de la silice en solution ne sont pas aussi nombreuses qu'on pourrait le croire. Seules quelques études expérimentales ont tenté de déterminer le coefficient de diffusion de la silice dans un fluide libre (Walton, 1960 ; Idlefonse & Gabis, 1975 ; Brady, 1983 ; Applin, 1987 ; Watson & Wark, 1997). Cependant, ces rares expériences ont été menées dans des conditions P-T diverses, si bien que les coefficients de diffusion évalués couvrent une large gamme de valeurs. Les premières estimations du coefficient de diffusion de la silice ont été réalisées par Walton en 1960 de manière indirecte. Walton (1960) a mesuré la viscosité de l'eau saturée en silice pour diverses conditions P-T et a ensuite intégré ces données dans l'équation de Stokes-Einstein (équation I.7) pour déterminer les coefficients de diffusion de la silice associés. La relation de Stokes-Einstein est définie par :

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta(T)R} \qquad (I.7)$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité cinématique du solvant (qui diminue quand la température augmente) et R le rayon de la particule diffusante. Walton

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

(1960) estime ainsi des coefficients de diffusion de la silice en solution à 250 MPa compris entre 1.4 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ à 400°C et 2.04 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ à 500°C.

Plus tard, Applin (1987) a effectué des mesures du coefficient de diffusion de la silice à 25°C ($D_{H4SiO4} = 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$). Plus récemment Watson & Wark (1997) ont mesuré expérimentalement le coefficient de diffusion de la silice à haute pression et haute température (1 GPa, 550-850°C). Bien que les coefficients de diffusion obtenus par ces auteurs soient sensiblement supérieurs à ceux obtenus à 25°C par Walton en 1960, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Idlefonse & Gabis (1975) et par Brady (1983, D_{H4SiO4} = 2-10 10^{-8} $m^2.s^{-1}$).

I.B.2.c Distance caractéristique de la diffusion

La distance caractéristique du transport par diffusion (X_D) est définie par :

$$X_D = \sqrt{D_i t} \qquad \text{(I.8)}$$

avec t la durée du transport en secondes.

Aux conditions de la croûte moyenne, le coefficient de diffusion de la silice a été estimé à environ 2.5 10^{-8} $m.s^{-2}$ (e.g., Walton, 1960 ; Watson & Wark, 1997). Si on suppose que le réseau de fluide connecté est ininterrompu, qu'il n'y a aucun échange réactionnel avec l'encaissant et que le transport est uniquement diffusif, alors d'après la relation I.8 les particules de silice en solution pourraient être transportées sur près de *900 m en 1 Ma*.

I.B.3 Etude de systèmes clos naturels

Les transferts de matière dans les systèmes naturels sont identifiés par les transformations minéralogiques, chimiques ou encore isotopiques qui résultent des interactions entre la phase fluide et la roche encaissante. Dans le cas de systèmes fermés, le bilan global des transferts minéralogiques et géochimiques est nul : les pertes de matière sont compensées par des gains équivalents dans d'autres parties du système. La composition des fluides libres est tamponnée par l'encaissant et les compositions isotopiques des minéraux néoformés concordent avec celles des minéraux primaires (aux fractionnements isotopiques près).

L'analyse isotopique est le meilleur moyen d'identifier les veines formées en système clos. En effet, les minéraux de telles veines ont une composition isotopique similaire à celle des minéraux de l'encaissant. Kerrich *et al.* (1977) ont ainsi montré que les veines à quartz-calcite formées dans le flanc d'un pli au Pic de Sarradet (Pyrénées) étaient formées par

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

diffusion de matière depuis l'encaissant vers la veine. L'analyse des isotopes stables a permis de mettre en évidence dans les Alpes plusieurs systèmes de veines syntectoniques associées au faciès des schistes verts qui sont tamponnées par leur encaissant, et par conséquent qui se sont probablement formées en systèmes clos (Burkhard & Kerrich, 1988 ; Henry *et al.,* 1996). Widmer & Thompson (2001) ont également montré par l'étude des bilans de masse (perte d'Al_2O_3 et de SiO_2 de l'encaissant) que des veines de disthène + quartz peuvent se développer en système clos au cours du métamorphisme prograde, à la transition schiste bleu/éclogite.

On trouve moins de données sur la formation de zones de cisaillement en système fermé qu'en système ouvert. Cependant, plusieurs études de zones de cisaillement du Massif des Aiguilles Rouges et de l'Aar montrent que la déformation peut être isochimique (Kerrich *et al.*, 1980 ; Fourcade *et al.*, 1989 ; Marquer *et al.*, 1994). La composition isotopique des minéraux de ces zones de cisaillement est similaire à celle du granite encaissant, ce qui suggère une participation très limitée de fluides au cours de la déformation.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.C Les transferts de matière dans les systèmes ouverts

I.C.1 L'origine des fluides

Dans les systèmes ouverts, les fluides ont une *origine externe au système* : ils ne se forment pas dans le système étudié, mais y sont transportés par *infiltration*. Ces fluides, qui ont une composition propre à leur réservoir d'origine, sont donc en déséquilibre avec la roche encaissante. Ce déséquilibre se traduit par des échanges et des transferts de matière entre les deux phases (interactions fluide-roche). Dans le cas de roches quartzo-feldspathiques, les fluides d'infiltration peuvent aussi bien avoir une origine profonde (mantellique ou métamorphique) que provenir des sédiments sus- ou sous-jacents.

La présence de fluides externes implique une circulation de fluides à une échelle supérieure à celle du système étudié. Ces fluides peuvent être directement identifiés et analysés lorsqu'ils sont piégés dans les minéraux sous forme d'inclusions fluides. Des méthodes indirectes permettent de reconstituer la composition chimique et isotopique des fluides à l'équilibre avec l'encaissant, en se basant sur des données thermodynamiques et chimiques. La signature isotopique des fluides est un excellent marqueur du réservoir source car elle varie fortement d'un réservoir à l'autre. Il est donc possible de distinguer les fluides surfaciques (météoriques ou océaniques), les fluides profonds (mantelliques ou plutoniques), et les fluides métamorphiques issus de la dévolatilisation ou de la déshydratation de certains minéraux.

I.C.2 Le mode de transport de matière : l'infiltration

La plupart des auteurs considèrent que seuls les mécanismes liés à des circulations de fluides sont responsables des transferts de matière à une échelle supérieure au mètre, alors que les mécanismes diffusifs ne seraient efficaces qu'à l'échelle du grain (e.g., Etheridge *et al.*, 1984 ; Bickle & McKenzie, 1987 ; Cox & Etheridge, 1989 ; Ferry & Gerdes, 1998 ; Oliver & Bons, 2001 ; Richards *et al.*, 2002).

I.C.2.a Principe théorique de l'infiltration

L'infiltration caractérise un déplacement de la masse fluide à travers la porosité connectée des roches qui permet le transport en masse des solutés (phénomène d'advection). Le flux de matière est par conséquent parallèle au déplacement du fluide et est représenté dans les matériaux ganulaires par la loi de Darcy :

$$v_r = \frac{q}{S} = \varphi v = K\frac{\partial h}{\partial x} \quad (I.9)$$

avec v_r la vitesse de décharge du fluide ($m.s^{-1}$), soit le débit q par unité de surface de roche S, φ la porosité, v la vitesse réelle du fluide dans la porosité ($m.s^{-1}$), K le coefficient de perméabilité ($m.s^{-1}$), et $\partial h/\partial x$ le gradient de charge. Le coefficient de perméabilité K varie selon les propriétés physico-chimiques du fluide :

$$K = \frac{\rho g k}{\eta} \quad (I.10)$$

avec ρ la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$), g la gravité ($m.s^{-2}$), k la perméabilité (m^2) et η la viscosité dynamique (Pa.s).

Le flux est initié par l'existence d'un gradient de charge hydraulique dans la masse rocheuse. La charge hydraulique est définie par la hauteur d'eau liée à la pression fluide P_f, (pression hydrostatique P_{hydro} plus pression additionnelle ΔP appliquée au fluide (p.ex., pression de confinement ; $P_f = \Delta P + P_{hydro} = \rho g h$) :

$$h = \frac{\Delta P}{\rho g} + z \quad (I.11)$$

avec dans le cas des roches crustales, ΔP la pression extérieure appliquée sur le fluide ($\Delta P = P_f - P_{hydro}$) et z la profondeur. A l'état stationnaire, ($P_f = P_{hydro}$), la charge d'une colonne d'eau est équivalente à la profondeur, le fluide est à l'équilibre et ne se met donc pas en mouvement.

La loi de Darcy peut également s'écrire en fonction d'un gradient de pression fluide par la relation suivante :

$$v_r = \frac{q}{S} = \varphi v = \frac{k}{\eta}\frac{\partial P_f}{\partial x} \quad (I.12)$$

I.C.2.b Distance caractéristique de l'infiltration

D'après l'équation (I.12), la distance caractéristique de transport par infiltration (X_I) est définie par :

$$X_I = v_r t = \frac{k}{\eta}\frac{\partial P_f}{\partial x} t \quad (I.13)$$

avec t le temps en secondes.

La perméabilité des roches quartzo-feldspathiques dépend essentiellement du degré de fracturation. La perméabilité des granites non fracturés est d'environ 10^{-19} m^2 (Morrow *et al.*,

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

2001 ; Selvadurai *et al.*, 2005), alors que celle des granites fracturés est comprise entre de 10^{-19} m^2 et 10^{-17} m^2 (Morrow *et al.*, 2001). Si on considère un gradient de pression fluide de -1.5 $MPa.km^{-1}$ (Ferry & Dipple, 1991) et une viscosité dynamique de 10^{-4} Pa.s (Walther & Orville, 1982), la distance caractéristique d'infiltration d'un fluide dans un granite non déformé et non fracturé est de *47 m en 1 Ma*, mais cette distance pourrait atteindre *4.7 km en 1 Ma* dans les granites fracturés. *Dans les zones de cisaillement, qui peuvent avoir des perméabilités supérieures aux granites fracturés, une infiltration qui dure 1 Ma peut être efficace sur plusieurs dizaines de km* (perméabilité de 10^{-17} à 10^{-15} m^2 ; Dipple & Ferry, 1992b ; Cartwright & Buick, 1999).

Morrow *et al.* (1981) ont montré expérimentalement que la perméabilité d'un granite soumis à une circulation de fluide sous un gradient géothermique diminue avec la température. La réduction de perméabilité résulte de la dissolution de quartz et de feldspath au point chaud, suivie du transport par infiltration des solutés vers le point froid où de nouveaux cristaux de quartz et de feldspath précipitent dans la porosité, réduisant ainsi la porosité.

I.C.2.c Estimation du flux de fluides dans les roches

Ferry & Dipple (1991) ont développé un modèle qui permet de calculer la direction et la quantité de fluide (flux intégré : volume de fluide / surface de roche) devant circuler aux travers de zones de cisaillement et de veines afin d'expliquer les transferts de matière observés. Dipple & Ferry (1992a) ont développé une méthode similaire pour calculer les flux de fluides à partir des échanges isotopiques entre la phase fluide et la roche traversée.

Les flux intégrés sont très variables selon le degré de déformation et de métamorphisme. Dans les conditions de croûte moyenne (faciès schiste vert, amphibolite), les flux intégrés calculés atteignent $\approx 10^4$ m^3 de fluide / m^2 de roche (Ferry & Dipple, 1991 ; Dipple & Ferry, 1992b). Ces flux atteignent $\approx 10^4$-10^6 $m^3.m^{-2}$ dans les zones de cisaillement ductile (McCaig *et al.*, 1990 ; Ferry & Dipple, 1991 ; Streit & Cox, 1998 ; Cartwright & Buick, 1999) et $\approx 10^7$ $m^3.m^{-2}$ dans certaines veines de quartz (Ferry & Dipple, 1991).

I.C.3 Différents degrés d'interactions fluide-roche

Oliver (1996) distingue trois types principaux de systèmes ouverts en fonction du degré d'interaction avec les roches encaissantes (figure I.2):

1) <u>*absence d'interaction*</u> : *le flux de fluide est canalisé dans des fractures, bandes ou zones de cisaillement, sans interagir avec la roche encaissante* (e.g., Burkard & Kerrich,

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

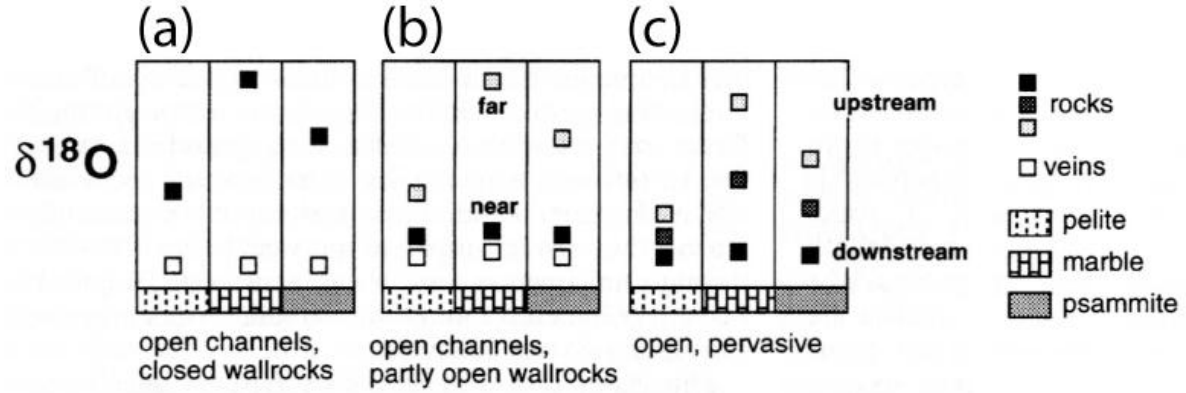


Figure I.2 : Schémas représentant l'évolution de la composition isotopique de l'oxygène de roches sujettes à des interactions fluide-roche en système ouvert (d'après Oliver, 1996). De (a) à (c), les signatures isotopiques traduisent un degré d'interaction fluide-roche croissant. (a) cas d'une roche dont les fluides sont canalisés sans interagir avec le roche encaissante : la composition isotopique de la roche encaissante de change pas et les précipitations dans les veines sont toutes tamponnées par la composition isotopique du fluide ; (b) cas d'une roche dont les fluides interagissent partiellement avec la roche encaissante : les précipitations dans les veines sont toutes tamponnées par le fluide ; selon le degré d'interactions fluide-roche, la composition isotopique de la roche encaissante ne change pas (carrés gris) ou peut être tamponnée par le fluide (carrés noirs). Tous les intermédiaires sont possibles ; (c) cas d'une roche sujette à l'infiltration pénétrante de fluide (métasomatisme) : la roche est partiellement (carrés gris) ou complètement rééquilibrée avec le fluide d'infiltration (carrés noirs).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

1988 ; Oliver & Bons, 2001 ; Richards *et al.*, 2002). La composition chimique et isotopique des minéraux qui précipitent à partir du fluide n'est pas à l'équilibre avec celle de l'encaissant, ce qui suppose d'une part un flux de fluide élevé dans les veines ou les zones de cisaillement, et d'autre part une faible perméabilité de l'encaissant. Les circulations de fluide sont ici initiées par des changements de pression qui résultent d'une succession de ruptures cassantes.

2) *interaction partielle* : *le flux de fluide est principalement canalisé dans des fractures ou zones de cisaillement, mais interagit partiellement avec les roches encaissantes* (e.g., Etheridge *et al.*, 1983 ; Cox & Etheridge, 1989). La roche encaissante interagit avec le fluide, de sorte que la composition des minéraux néoformés et celle de la roche encaissante sont similaires. La déformation et les réactions métamorphiques induisent une augmentation de perméabilité des roches, ce qui favorise l'infiltration des fluides dans l'encaissant. Le transport de matière est donc essentiellement advectif dans les veines (ou les zones de cisaillement), et diffusif dans la roche encaissante. On observe fréquemment un halo d'altération autour des veines.

3) *interaction totale* : *l'infiltration de fluides pénètre l'ensemble de la roche à l'échelle régionale* (Baumgartner & Rumble, 1988 ; Ferry & Dipple, 1991 ; Dipple & Ferry, 1992a). L'infiltration est identifiée par la présence d'un front d'altération (front métasomatique) en aval duquel la roche est partiellement voire complètement rééquilibrée avec la composition du fluide pénétrant. Ce métasomatisme traduit l'existence à l'échelle régionale d'un gradient de charge hydraulique qui initie l'advection.

I.C.4 Différents types de métasomatisme

Trois types d'interactions fluide-roche principaux ont été identifiés (Giggenbach, 1984): un métasomatisme lié aux échanges d'hydrogène et de carbone, un métasomatisme potassique et un métasomatisme associé aux autres éléments majeurs (métasomatisme sodique, magnésien ou calcique). Chaque type de métasomatisme est associé à la précipitation de minéraux caractéristiques et à l'infiltration de fluides différents. Le métasomatisme est identifié par les apports/pertes de certains constituants et par des transformations isotopiques du protolithe.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.C.4.a Le métasomatisme lié aux échanges de H et de C

Le métasomatisme lié aux échanges d'hydrogène et de carbone résulte de l'altération par des fluides riches en CO_2 de minéraux calco-aluminueux (Giggenbach, 1984). Il est identifié par la *précipitation abondante de minéraux alumineux et de calcite*. Ce métasomatisme caractérise notamment l'infiltration de fluides d'origine sédimentaire dans des roches cristallines (cf. partie II.D).

Le métasomatisme lié aux échanges d'hydrogène et de carbone implique généralement des flux de fluides plus faibles que ceux associés au métasomatisme d'éléments majeurs (1-10^2 $m^3.m^{-2}$ pour le métasomatisme de l'hydrogène et 10^2-10^4 $m^3.\ m^{-2}$ pour le métasomatisme du carbone, Ferry & Dipple, 1991)

I.C.4.b Le métasomatisme potassique

Le métasomatisme potassique a été essentiellement identifié dans les roches quartzo-feldspathiques ayant subi un métamorphisme rétrograde (Dipple & Ferry, 1992b ; Cartwright & Buick, 1999 ; Zulauf *et al.*, 1999). Il est caractérisé par un enrichissement en potassium et en silice qui se traduit par la précipitation de feldspaths alcalins, de biotite ou de phyllosilicates et d'argiles riches en potassium issues des réactions suivantes (O'Hara, 1988 ; Zulauf *et al.*, 1999 ; Famin, 2003) :

$$\begin{aligned} &\text{muscovite} + 6\ \text{quartz} + 2\ K^+_{aq} \rightarrow 3\ \text{K-felsdpath} + 2\ H^+_{aq} \\ &3\ \text{Albite} + K^+_{aq} + 2\ H^+_{aq} \rightarrow \text{muscovite} + 6\ \text{quartz} + 3\ Na^+_{aq} \\ &3\ \text{Anorthite} + 2\ K^+_{aq} + 4\ H^+_{aq} \rightarrow \text{muscovite} + 3\ Ca^{2+}_{aq} \end{aligned} \qquad \text{(I.14)}$$

La formation au cours du métamorphisme rétrograde de zones de cisaillement riches en phyllosilicates s'accompagne généralement d'une diminution de volume. La précipitation de minéraux hydratés dans les roches crustales est à l'origine de transformations rhéologiques importantes. En effet, ces minéraux sont beaucoup moins résistants que les autres silicates (Kronenberg & Tullis, 1990) et se déforment de manière ductile quand les autres minéraux se déforment encore de manière cassante. Ainsi, la précipitation de phyllosilicates dans les zones de cisaillement est à l'origine d'un adoucissement mécanique (e.g., Dipple & Ferry, 1992 ; Wibberley 1999).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.C.4.b.i Les observations de terrain

Le métasomatisme potassique a été observé dans de très nombreux environnements. Nous n'avons pas l'intention de tous les décrire ici et ne citerons que quelques exemples, tels les zones de cisaillement ductiles (faciès schiste vert) du granite d'Alice Springs en Australie, qui ont été étudiées par Cartwright & Buick (1999). Ces mylonites sont caractérisées par un gain de SiO_2 et de K_2O et par une perte de CaO et de Na_2O par rapport au granite de départ, qui sont attribués au refroidissement de fluides profonds.

Dans les Alpes, Burkhard & Kerrich (1988), Burkhard *et al.*, (1992) ainsi que Kirschner *et al.* (1999) ont pu identifier à partir des données géochimiques et isotopiques des circulations de fluides aussi bien surfaciques que profonds dans les mylonites et chevauchements de la couverture helvétique. Marquer *et al.* (1994) ont quant à eux identifié la circulation de fluides métamorphiques profonds dans les zones de cisaillement du massif des Aiguilles Rouges qui caractériserait l'ouverture tardive de zones de cisaillement initialement développées en système clos.

Le métasomatisme alcalin pourrait également être à l'origine de certaines altération des roches granitiques. Pour Cathelineau (1986), ce type de métasomatisme serait à l'origine de la précipitation vers 300-400°C de quartz et de minéraux alcalins dans la porosité créée par la dissolution antérieure du quartz magmatique (cf. Partie II).

I.C.4.b.ii Les études expérimentales de la stabilité des minéraux et de la mobilité des constituants

De nombreuses études expérimentales ont été menées afin d'étudier la stabilité des minéraux au cours du métamorphisme rétrograde (refroidissement d'un fluide). Goffé *et al.* (1987) ont développé un procédé expérimental simple sous gradient thermique qui permet d'étudier les séquences de cristallisations observées dans des roches traversées par un fluide qui se refroidit. Ils ont ainsi observé une similitude entre la séquence de cristallisation d'argilites prédite expérimentalement et les minéralisations observées dans des veines hydrothermales, ce qui leur a permis de confirmer que ces veines étaient formées par le refroidissement d'un fluide à l'équilibre avec les conditions physico-chimiques locales. Le procédé expérimental développé Goffé *et al.* (1987) a depuis été repris par Baldeyrou *et al.* (2003). Ces auteurs observent également une similitude entre la précipitation d'argiles au cours d'expériences simulant le refroidissement d'un fluide dans un granite et les précipitations observées dans le granite hydrothermal de Soultz-sous-Forêts. Cette technique a

également permis d'étudier la stabilité des roches aux abords de sites de stockage de déchets nucléaires (Vidal *et al.,* 1995 ; Poinssot *et al.*, 1996, 1998) ou encore la stabilité des phyllosilicates et la mobilité de l'aluminium (Vidal, 1997 ; Vidal & Durin, 1999).

I.C.4.b.iii Les études thermodynamiques des transferts

Le métasomatisme potassique rétrograde a été modélisé numériquement par Takeno (1989). A partir de données thermodynamiques, cet auteur montre que l'infiltration de fluides profonds qui se refroidissent en remontant vers la surface est à l'origine d'un enrichissement en K_2O et en SiO_2 des roches traversées qui se traduit par la précipitation de muscovite et de quartz.

Le métasomatisme potassique est typique du métamorphisme rétrograde. Il est caractérisé par un **enrichissement en K_2O et en SiO_2** qui se traduit par la **précipitation de feldspaths alcalins, de muscovite et de quartz**. Ce type de métasomatisme est associé à la **remontée de fluides profonds** qui se refroidissent en percolant vers la surface.

I.C.4.c Les autres types de métasomatisme d'éléments majeurs

I.C.4.c.i Les observations de terrain

Le métasomatisme sodique, magnésien et calcique se traduit de manière générale par la précipitation d'albite, de chlorite et d'épidote, caractérisant la descente en profondeur de fluides superficiels (systèmes hydrothermaux ; Giggenbach, 1984). Le métasomatisme calcique a été entre autre identifié dans les mylonites du granite de King Island en Tasmanie par Streit & Cox (1998). Ces mylonites sont caractérisées par un gain de CaO et une perte significative de K_2O, Na_2O, MgO et Fe_2O_3, qui s'accompagnent par un gain de volume pouvant atteindre 60%.

Le métasomatisme d'éléments majeurs peut également résulter de la circulation de fluides profonds, issus de réactions de déshydratation en contexte rétrograde. La circulation de tels fluides dans les grandes zones de cisaillement et les chevauchements du massif de l'Aar se traduit par un enrichissement en MgO des roches de départ (Marquer & Burkhard, 1992).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.C.4.c.ii Etude thermodynamique

La modélisation thermodynamique réalisée par Takeno (1989) de l'infiltration vers le bas de fluides superficiels qui se réchauffent indique que le métamorphisme prograde est associé à un enrichissement de Na_2O, CaO et MgO qui se traduit par la précipitation d'albite et de chlorite.

Le **métasomatisme magnésien, sodique ou calcique est associé à la précipitation d'albite et de chlorite qui traduisent un enrichissement en Na_2O, CaO et MgO**. Il caractérise généralement l'**infiltration de fluides superficiels** en profondeur au cours du **métamorphisme prograde**, mais peut également être associé à des réactions de déshydratation au cours du métamorphisme rétrograde.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.D Interactions entre déformation, fluides et transferts

Les transferts de matière dépendent de l'effet conjoint de plusieurs facteurs tels que les caractéristiques physico-chimiques des roches (porosité, perméabilité, minéralogie, texture), la composition chimique et la quantité de fluides interstitiels, les conditions P-T-σ, etc. Ce chapitre a pour objectif de présenter les relations existant entre ces divers processus et la manière dont ils influent sur les transferts.

I.D.1 La pression fluide et la contrainte effective

La pression fluide (pression exercée par le fluide interstitiel sur le squelette solide de la roche) dépend de la porosité des roches et de la quantité de fluide. La pression fluide est un paramètre clé qui régit la déformation. La notion de pression fluide ne peut être dissociée de celle de contrainte effective. La contrainte effective est en effet définie par Terzaghi (1923) comme la différence entre la contrainte appliquée au système et la pression fluide.

$$\sigma_{eff} = \sigma_c - P_f \qquad (I.15)$$

où σ_{eff} est la contrainte effective, σ_c la contrainte appliquée ou la pression de confinement, et P_f la pression fluide. La contrainte effective est très importante car il s'agit de la seule variable de contrainte qui gouverne la réponse mécanique des roches.

La compaction des grains diminue la porosité, entraînant soit l'expulsion d'une partie de la phase fluide si le système est ouvert, soit l'augmentation de la pression fluide si le système est fermé.

I.D.2 Les mécanismes de déformation n'impliquant pas de transferts de matière

Le mécanisme de déformation des roches est étroitement lié aux conditions P-T (figure I.3). On distingue de manière générale les mécanismes de déformation qui n'impliquent pas de transferts de matière (déformation cataclastique et plastique) de ceux accommodés par des transferts de matière. La description des différents mécanismes de déformation qui suit est essentiellement basée sur les ouvrages spécifiques de Poirier (1985) et de Twiss & Moore (1992) ainsi que sur les synthèses de Gratier (1984) et de Marquer (1987).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

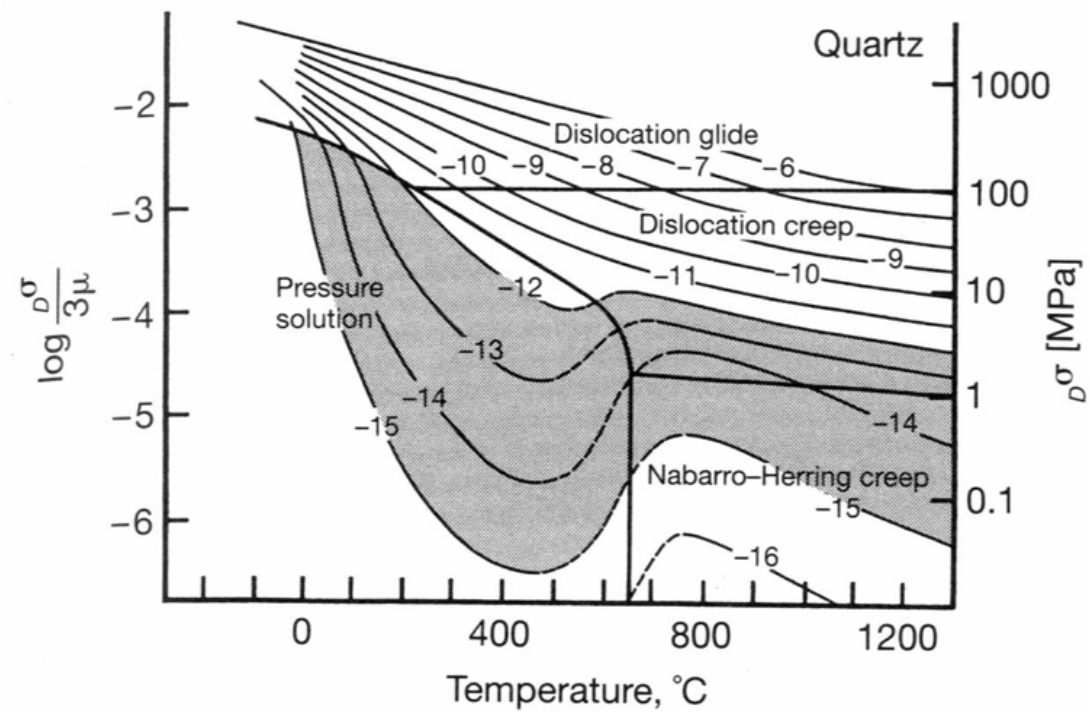


Figure I.3 : Carte représentant les différents modes de déformation du quartz en fonction de la température et de la contrainte effective (d'après Twiss & Moores, 1992). Pressure solution : dissolution-cristallisation sous contrainte ; Nabarro-Herring creep : fluage de Nabarro-Herring ; dislocation creep : glissement de dislocations ; dislocation glide : montée de dislocations.

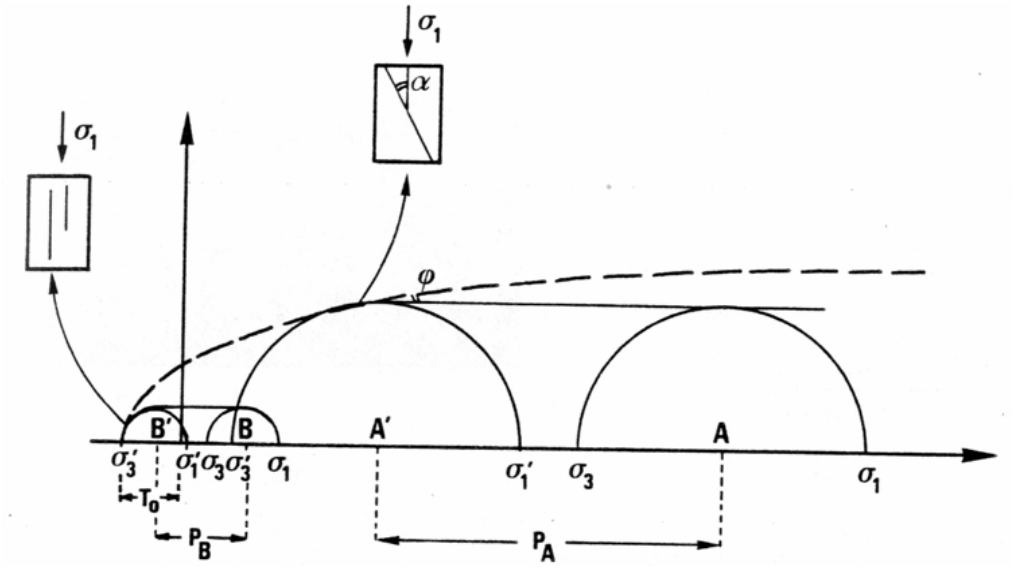


Figure I.4 : Effet de la pression fluide sur la rupture des roches : représentation de Mohr. La présence de fluide se traduit par une pression fluide (P_A et P_B) qui diminue la contrainte effective. Ce phénomène se traduit par le déplacement des demi-cercles de Mohr vers la gauche : les demi-cercles se rapprochent de la courbe représentant la rupture du matériau (en pointillé). Si la pression fluide est suffisante (si le demi-cercle de Mohr recoupe la courbe en pointillé), il y a alors rupture (A' et B'). (d'après Gratier, 1984)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.D.2.a La déformation cataclastique

I.D.2.a.i Les processus en jeu

La déformation cataclastique est caractéristique de conditions cassantes (i.e., basses températures et pressions élevées) et est par conséquent fréquente dans la partie superficielle de la croûte. La fracturation est responsable à grande échelle du développement de failles, de fractures, joints ou veines, et se traduit à l'échelle du grain par la fragmentation voire le broyage des minéraux. Cette déformation peut être prépondérante dans la formation de certaines zones de cisaillement (cataclasite) où elle se traduit par le développement d'une matrice fine entourant des fragments de gros cristaux. Cette matrice permet la rotation des grains (*fluage granulaire*) et engendre donc la plupart du temps une augmentation de volume (Gratier, 1984). La déformation cataclastique est un mécanisme de déformation très rapide.

I.D.2.a.ii Le rôle des fluides sur les frottements

La présence de fluides dans des zones de cataclase favorise la lubrification entre les grains, et donc le fluage granulaire. Cet effet dépend directement des propriétés physico-chimiques du fluide (viscosité, épaisseur du film fluide entre grains) et de la taille des grains.

La pression fluide joue ici un rôle essentiel car elle contrôle l'intensité des frottements : plus la pression fluide est élevée, moins il y a de frottements. En effet, si la pression fluide est élevée (proche de la pression lithostatique, cas des roches saturées), la contrainte effective est faible voire nulle. Les frottements, qui résultent des contraintes cisaillantes entre les constituants, sont donc quasiment nuls de sorte que les déplacements (glissement, rotation) de ces particules sont favorisés.

I.D.2.a.iii Le rôle de la pression fluide sur la rupture

La présence de fluide dans les roches peut néanmoins être une cause de rupture (fracturation hydraulique). En effet, lorsque la pression fluide devient équivalente ou supérieure à la plus petite des contraintes principales (σ_3), le matériau atteint son seuil de rupture et casse. Cet effet est clairement identifié sur un diagramme de Mohr (figure I.4).

Si les valeurs des contraintes maximales et minimales sont faibles (angle de frottement élevé, cas B sur la figure I.4) la rupture est fragile et se traduit par la fracturation de la roche. Si par contre les contraintes maximales et minimales sont grandes (angle de frottement faible, cas A sur la figure I.4), la rupture est ductile et se traduit par la formation de bandes de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

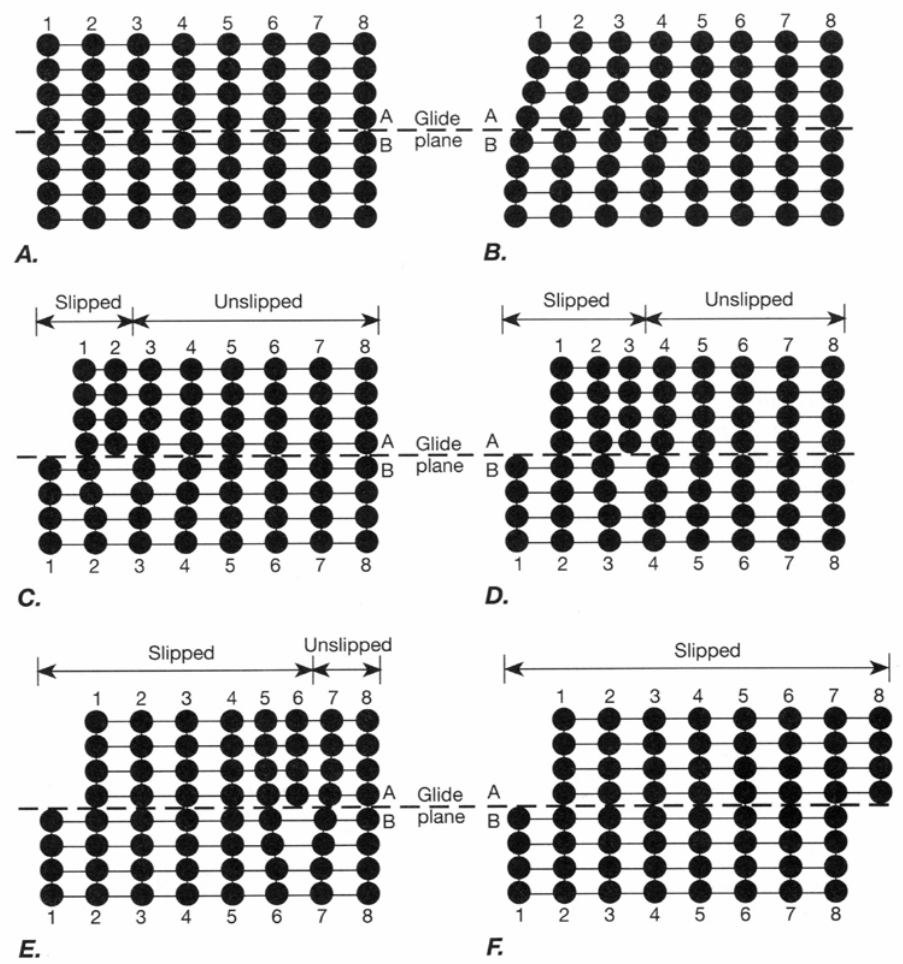


Figure I.5 : Initiation et propagation du glissement de dislocation (A à F). Les plans cristallographiques sont numérotés de 1 à 8, et les lettres A et B se réfèrent respectivement aux parties situées au-dessus et au-dessous du plan de glissement. (d'après Twiss & Moores, 1992)

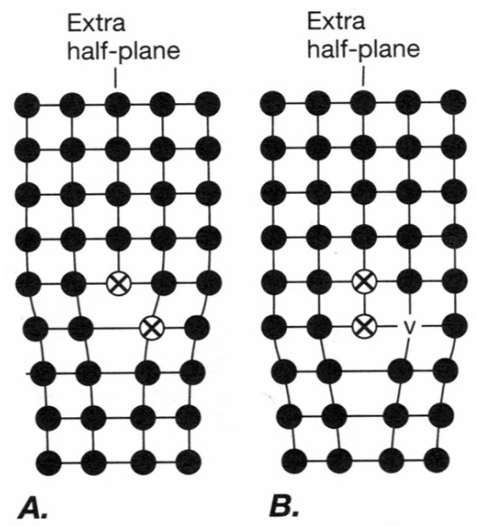


Figure I.6 : Montée de dislocations. La dislocation se déplace vers le bas lorsqu'un atome d'un plan voisin saute sur le demi-plan cristallin en laissant un vide derrière lui qui pourra se déplacer par diffusion (de A à B). La dislocation se déplace vers le haut lorsqu'un atome du demi-plan saute dans un plan voisin (de B à A). (d'après Twiss & Moores, 1992)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

cisaillement. Enfin, si les contraintes sont suffisamment grandes (angle de frottement nul), les fluides ne jouent aucun rôle : la rupture n'a jamais lieu et le matériau se déforme de manière plastique.

I.D.2.b La déformation plastique

On appellera déformation plastique toute déformation isovolumique (sans transferts de matière), dont le changement de forme des cristaux résulte du fluage de dislocations intracristallines. La déformation plastique se traduit entre autres par l'orientation préférentielle des minéraux et des différents plans du réseau intracristallin perpendiculairement aux directions de contraintes maximales. C'est une déformation assez rapide qui ne nécessite pas l'intervention de fluides..

I.D.2.b.i Les mécanismes de déformation plastique

Le glissement des dislocations (figure I.5) est un processus principalement actif à basses températures et/ou à hautes pressions (figure I.3) dans des conditions cisaillantes. Ce processus est plus ou moins efficace selon la nature des minéraux (forces interatomiques variables). Dans les silicates, il n'apparaît que sous de fortes contraintes. L'apparition d'un réseau de dislocations et d'impuretés gênent le glissement des dislocations. Ainsi, sous de fortes contraintes, le glissement de dislocations aboutit à terme à l'écrouissage des roches (« strain hardening » en anglais).

On appelle *montée de dislocations* le mécanisme qui permet le réarrangement (ou la restauration) des dislocations intracristallines. Ce processus est lié au déplacement d'un atome entre un plan cristallin et un demi-plan cristallin (figure I.6). Bien que bien moins courant que le glissement de dislocations, ce processus est important, car étant plus lent que le glissement de dislocations (il est plus efficace à température plus élevée), il limite le taux de déformation.

La *recristallisation dynamique* (recristallisation syntectonique) est le processus par lequel de nouveaux grains se forment à partir des grains primaires mis sous contrainte sans que la composition chimique ne change. Cette recristallisation résulte de la *migration des joints de grains*, ou de la *rotation de sous-grains* (processus proche de la montée de dislocations).

Il existe d'autres mécanismes de déformation plastique liés au déplacement de dislocations tels que le fluage Harper-Dorn et la recristallisation statique, qui sont efficaces à température plus élevée que les processus décrits ci-dessus.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Les différents processus de déformation plastique suivent généralement une *loi puissance* de la forme $\dot{\varepsilon} = A\sigma^n$, où A est activé par la température selon une loi d'Arrhénius, et n varie de 1 à 5 (n = 1 pour de faibles contraintes alors que n = 5 pour des contraintes plus élevées pour le fluage de Harper-Dorn ; Poirier, 1985). Ils peuvent également être représentés par une loi exponentielle (Twiss & Moores, 1992).

I.D.2.b.ii Effet des fluides sur la déformation ductile

Les fluides peuvent jouer le rôle de catalyseurs de certains mécanismes de déformation ductile qui ne requièrent pas nécessairement la présence d'une phase fluide. Par exemple, la présence de fluide favorise la recristallisation de certains minéraux, tels le quartz, permettant ainsi de localiser la déformation. De plus, les réactions métamorphiques en présence d'eau aboutissent généralement à la cristallisation de minéraux hydratés qui sont plus ductiles que les minéraux primaires et qui favoriseront la déformation ductile (e.g., Ferry & Dipple, 1992 ; Wibberley, 1999).

I.D.2.b.iii Etude expérimentale de la déformation plastique

De nombreuses études expérimentales ont été menées afin de déterminer le champ P-T où les mécanismes de déformation plastique sont efficaces et de définir des lois de déformation pour les différentes espèces minérales. Citons par exemple les travaux de Tullis *et al.* (1996), Dimanov *et al.* (1999) et de Rybacki & Dresen (2000) qui étudient l'effet des fluides sur la transition entre la déformation par diffusion de joints de grains (+ dissolution-cristallisation sous contrainte) et la déformation par glissement de dislocations dans les feldspaths aux conditions de la croûte inférieure.

I.D.3 La déformation avec transfert de matière

Tous les processus de déformation avec transferts de matières suivent trois étapes indissociables : 1) la perte de matière dans les zones soumises aux plus fortes contraintes compressives, 2) le transport par diffusion intracristalline ou dans une phase fluide de la matière perdue vers les zones de moindre contraintes, et 3) l'apport de la matière déplacée dans les zones soumises aux contraintes les plus faibles.

La taille des grains est un facteur important car plus le grain est gros, plus le chemin diffusif est long et la diffusion est peu efficace. Au cours de la déformation, les grains se raccourcissent dans la direction de compression maximale et s'allongent dans la direction de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

compression minimale. Ainsi, au cours du temps, la longueur des chemins de transfert augmente ce qui diminue le taux de déformation.

I.D.3.a Transferts de matière intracristallins : la diffusion solide

Dans des conditions anisotropes, les défauts cristallins sont plus concentrés sur les faces d'un cristal soumis aux contraintes compressives maximales que sur les autres faces (Nabarro, 1948). Cette variation de concentration est à l'origine d'un flux des défauts ponctuels depuis les surfaces de moindres contraintes vers les surfaces de contraintes maximales, qui contrebalancé par un flux d'atomes dans la direction opposée : c'est le *fluage de Nabarro-Herring* (figure I.7).

Coble (1963) propose quant à lui que la diffusion d'atomes ne se fait pas uniquement à travers le corps du cristal, mais également en surface, le long des joints de grains : on parle de *fluage de Coble* (figure I.8).

Lorsque la diffusion est intracristalline, la déformation est lente et ne requiert pas la présence de fluides. Les fluages intracristallins sont donc efficaces à haute température (figure I.3). L'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains étant plus basse que celle de la diffusion intracristalline, le fluage de Coble est efficace à plus basse température que le fluage de Nabarro-Herring (figure I.3).

Les fluages intracristallins sont caractérisés par des lois de déformation linéaires, mais sensiblement différentes : le fluage de Nabarro-Herring est inversement proportionnel au carré de la taille des grains (d^2), alors que le fluage de Coble est inversement proportionnel à la taille des grains élevée au cube (d^3).

I.D.3.b Transferts de matière dans un fluide libre : la dissolution-cristallisation sous contrainte

I.D.3.b.i Principe de la dissolution-cristallisation sous contrainte

La dissolution-cristallisation sous contrainte est le seul mécanisme de déformation qui nécessite la présence d'une phase fluide interstitielle entre les minéraux. A la différence de la diffusion solide, les transferts de matière se font en effet par diffusion dans un fluide stationnaire depuis les zones en surpression (contacts entre les grains) sièges de la dissolution et de la mise en solution vers les zones en dépression (porosité) où le matériel transporté précipite.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

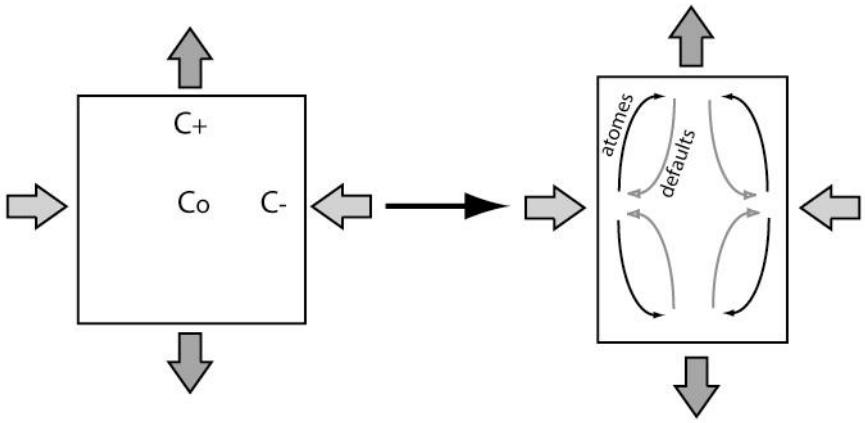


Figure I.7 : Fluage de Nabarro-Herring. Lorsque le cristal est contraint, la concentration de défauts est plus élevée sur les faces sous contraintes que sur le reste du cristal. Les défauts diffusent alors vers les zones de moindres contraintes. Ce flux est contrebalancé par un flux d'atome en sens inverse. (d'après Renard, 1997)

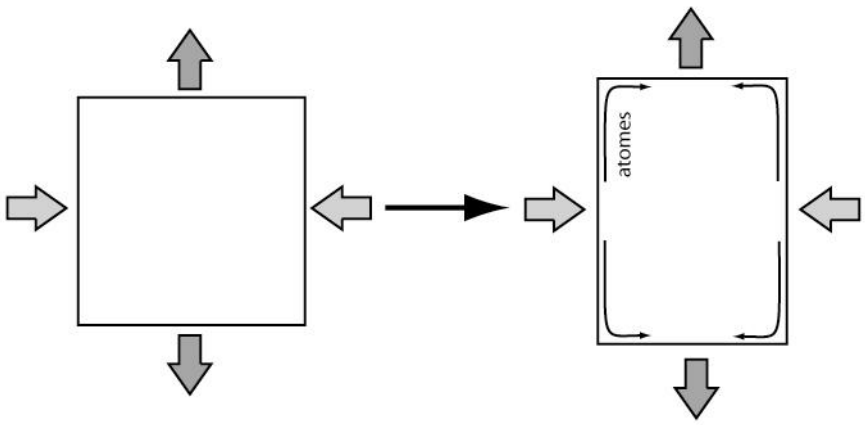


Figure I.8 : Fluage de Coble. La matière flue en surface au joint de grain depuis les zones en compression vers les zones en dépression. (d'après Renard, 1997)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

La loi de déformation de ce processus est proche de celle du fluage de Coble : elle est inversement proportionnelle à la taille des grains au cube. Cependant, la diffusion dans une phase fluide étant plus rapide que la diffusion solide, la dissolution-cristallisation sous contrainte est un processus efficace à relativement basse température (métamorphisme de bas degré). Ce processus est décrit plus en détail dans le chapitre III.B.

I.D.3.b.ii Etude expérimentale des transfert*s* de matière par déformation des roches

De nombreuses études expérimentales (et numériques) ont été réalisées afin d'étudier ce processus de déformation qui seront détaillées dans le chapitre III.B. Ce sont pour la plupart des expériences de compaction d'agrégats sous des conditions P-T pour lesquelles la dissolution-cristallisation sous contrainte à été observée dans les systèmes naturels. Les travaux de Renton *et al.*, (1969), de Boer (1977) et de Rutter (1976) ont été parmi les premiers. De nombreuses autres études ont suivi afin de contraindre une loi de déformation et d'étudier l'effet de différents facteurs. Gratier & Guiguet (1986) se sont intéressés à l'effet de la composition chimique du fluide interstitiel sur les vitesses de déformation (dissolution). D'après Rutter & Wanten (2000), la présence de phyllosilicates dans les agrégats accélèrerait les transferts de matière et la déformation. Cependant, pour Niemeijer & Spiers (2002), les phyllosilicates pourraient également ralentir voir inhiber la déformation.

I.D.3.b.iii Le rôle des fluides libres sur les transferts de matière

Au cours de la dissolution et de la précipitation, les fluides ont un rôle de *solvant*. Les fluides participent également au *transport* des éléments en solution, soit par infiltration si la roche est soumise à des circulations de fluides, soit par diffusion dans un fluide immobile.

La pression fluide joue ici un rôle prépondérant. Elle détermine en effet l'efficacité de la dissolution-cristallisation sous contrainte : si la pression fluide est élevée, alors la contrainte effective est faible et la dissolution-cristallisation sous contrainte est peu efficace ; au contraire, si la pression fluide est faible, la contrainte effective est élevée et la déformation par dissolution-cristallisation est très efficace.

La dissolution-cristallisation sous contrainte est donc contrôlée par la pression fluide et les propriétés physico-chimiques du fluide (faculté du fluide interstitiel à être un bon solvant et un bon milieu de transport).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

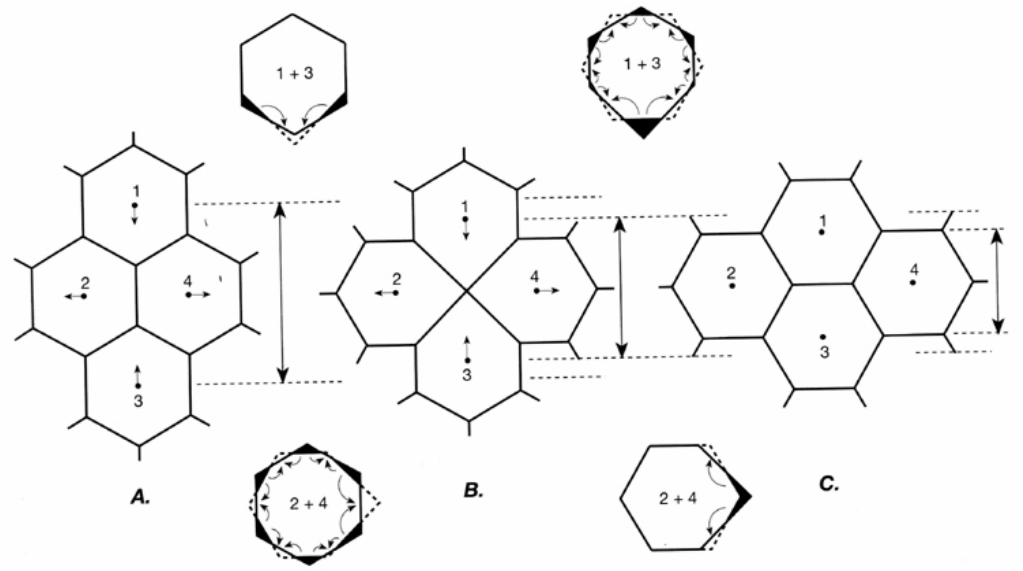


Figure I.9 : Déformation par superplasticité accommodée par diffusion et glissement des joints de grains (de A à C). Les flèches courbes indiquent le chemin diffusif suivi par les atomes qui abouti au changement de forme des grains de l'état de départ A vers l'état final C. L'état initial est caractérisé par les traits pleins et l'état final par les traits pointillés. Les zones ombrées correspondent aux zones anciennes dont le matériel va diffuser afin de remplir l'espace défini par les pointillés. (d'après Twiss & Moores, 1992)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.D.3.c La superplasticité

Le fluage superplastique, qui a été observé dans les métaux, est seulement supposé efficace dans quelques cas particuliers de roches (Boullier & Gueguen, 1975). Le changement de forme des cristaux résulte du glissement de joints de grains sans qu'aucun vide ou pore ne soit créé entre grains adjacents (figure I.9). Au cours de la déformation, les grains restent équants de sorte que de larges contraintes peuvent être accommodées. La superplasticité résulte de processus similaires à la diffusion solide ou à la déformation plastique, mais comme la distance de diffusion est plus faible, la déformation superplastique est beaucoup plus efficace.

I.D.4 Le rôle de la déformation dans les transferts de matière

L'efficacité de la plupart des processus de déformation dépend de la taille des grains : plus les grains sont petits, plus la déformation ductile est efficace. Les mécanismes de déformation aboutissent généralement à une réduction de la taille des grains, ce qui peut entraîner des changements entre les mécanismes de déformation prépondérants et donc des changements de leur efficacité.

La réduction de la taille des grains agit donc directement sur la rhéologie (ductilité) des roches car elle induit les changements suivants :

- une réduction des distances de transport
- une augmentation des surfaces de réaction
- une augmentation de la connectivité de la porosité qui induit directement une augmentation de la perméabilité
- une localisation de la déformation
- une augmentation des glissements aux joints de grains et des rotations de sous-grains

De manière générale, la réduction de la taille des grains augmente les surfaces de réaction entre les fluides et les grains, ce qui favorise les transferts de matière.

Les bandes de cisaillement, caractérisées par la localisation de la déformation et la réduction de la taille des grains, **sont donc des structures propices aux transferts de matière**.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.E Modélisation des processus de transferts de matière

I.E.1 Vitesses de dissolution et de précipitation

I.E.1.a Approche théorique

Les processus de dissolution et de précipitation sont liés à l'activité des solutés aux conditions P-T données (i.e., à la solubilité). Ainsi, des variations temporelles ou spatiales de pression et/ou de température produisent des variations (ou un gradient) d'activité et de solubilité qui influencent directement les processus de dissolution et de précipitation. Prenons l'exemple du quartz et de la silice, qui comme nous le verrons sont le minéral et l'élément chimique qui sont les plus affectés par les transferts de matière dans les roches du massif du Mont Blanc (Rimstidt & Barnes, 1980 ; Lasaga, 1984 ; Tester *et al.*, 1994 ; Lasaga, 1998, voir Lasaga, 1998 pour plus de détails sur les différentes étapes de dissolution du quartz) :

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow H_4SiO_{4(aq)} \qquad (I.16)$$

La dissolution (précipitation) n'est efficace que sur la surface des grains de quartz (réaction hétérogène). La surface spécifique (définie comme le rapport entre la surface active des minéraux et le volume ou la masse de fluide) est donc un paramètre déterminant des cinétiques de réaction. En effet, pour un même volume de fluide et une même quantité de matière solide, la dissolution est la plus efficace lorsque les grains sont fins ou fractionnés. Le taux de dissolution du quartz s'écrit :

$$\left.\frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt}\right|_{diss} = r_{diss} = k_{diss}\frac{A_a}{V_{H_2O}} \qquad (I.17)$$

avec dC_{H4SiO4}/dt les variations temporelles de solubilité de H_4SiO_4 dans le fluide ($mol.m^{-3}.s^{-1}$), où C_{H4SiO4} est en exprimé en moles de H_4SiO_4 par m^3 de fluide, k_{diss} la constante de dissolution ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), A_a la surface active (m^2) et V_{H2O} le volume de fluide (m^3). Dans le cas des roches V_{H2O} est équivalent à la porosité φ si celle-ci est saturée.

Le taux de précipitation du quartz (r_{prec}) est défini par :

$$\left.\frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt}\right|_{prec} = r_{prec} = k_{prec}\frac{A_a}{V_{H_2O}}C_{H_4SiO_4} \qquad (I.18)$$

avec k_{prec} la constante de dissolution ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$). La réaction nette de dissolution-précipitation est donc :

$$\frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt} = r_{net} = \left.\frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt}\right|_{diss} - \left.\frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt}\right|_{prec} = \frac{A_a}{V_{H_2O}}\left(k_{diss} - k_{prec} C_{H_4SiO_4}\right) \quad (I.19)$$

A l'équilibre, les taux de réactions de dissolution et de précipitation sont identiques et C_{H4SiO4} est maintenue à saturation dans le fluide. L'équation I.19 s'écrit alors :

$$R^{eq} = r_{diss} - r_{prec} = 0 = k_{diss} - k_{prec} C^{sat}_{H_4SiO_4} \quad (I.20)$$

L'équation I.20 permet donc de relier les constantes de dissolution et de précipitation entre elles en fonction de la saturation de la silice :

$$k_{prec} = \frac{k_{diss}}{C^{sat}_{H_4SiO_4}} \quad (I.21)$$

En substituant l'équation I.21 dans l'équation I.19, le taux de réaction net peut s'écrire sous deux formes :

$$R = \frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt} = k_{diss} \frac{A_a}{V_{H_2O}}\left(1 - \frac{C_{H_4SiO_4}}{C^{sat}_{H_4SiO_4}}\right) \quad (I.22)$$

$$R = \frac{dC_{H_4SiO_4}}{dt} = k_{prec} \frac{A_a}{V_{H_2O}}\left(C^{sat}_{H_4SiO_4} - C_{H_4SiO_4}\right)$$

Notons que les constantes de réaction k_i dépendent du pH de la solution, mais également de la température. Elles suivent en effet une loi d'Arrhenius (Lasaga, 1984) :

$$k_i = A e^{-E_i/RT} \quad (I.23)$$

L'énergie d'activation de la dissolution du quartz a été mesurée à 67-75 kJ.mol^{-1} et celle de la silice amorphe à 61-65 kJ.mol^{-1} (Rimstidt & Barnes, 1980).

La dissolution et la précipitation des minéraux sont contrôlées par la solubilité des différentes phases minérales et par leur concentration dans le fluide (sous-saturation pour la dissolution, sursaturation pour la précipitation). Comme la solubilité d'une espèce dépend de son activité, **des variations de pression ou de température induisent des variations de solubilité qui peuvent initier la dissolution ou la précipitation de matière**.

I.E.1.b Etudes expérimentales des cinétiques de réactions

Les constantes de réaction et la solubilité des éléments chimiques ont été déterminées expérimentalement. Les contributions les plus significatives de l'étude de la dissolution-précipitation de la silice sont celles de Rimstidt & Barnes (1980) et de Tester *et al.* (1994).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Les premiers ont en effet déterminé les constantes de précipitation des réactions silice-H_2O de 0 à 300°C ($k_{prec} = 3.69\ 10^{-6}\ s^{-1}$ à 300°C), et les seconds les constantes de dissolution du quartz entre 25 et 625°C ($k_{diss} = 3.17\ 10^{-7}\ s^{-1}$ à 250°C). L'effet du pH à également été étudiée par Knauss & Wolery (1988).

Plusieurs auteurs se sont également attelés à déterminer la solubilité du quartz en fonction de la température et de la pression (Anderson & Burnham, 1965 ; Fournier & Potter, 1982 ; Manning, 1994 ; Rimstidt 1997 ; Gunnarsson & Arnórsson, 2000). Toutes ces données sont indispensables lorsqu'on tente de modéliser les transferts et de quantifier l'efficacité des divers mécanismes de matière dans les roches naturelles.

I.E.2 Comparaison des processus de transport (diffusion et infiltration)

I.E.2.a L'efficacité des transports par infiltration et par diffusion

D'après les équations (I.8) et (I.13) dans un système idéal (porosité connectée, pas d'interactions avec l'encaissant) la diffusion chimique serait efficace sur près de 900 m en 1 Ma. Pour une même durée de transport, l'infiltration de fluide serait quant à elle efficace sur 47 m dans un granite non déformé, mais jusqu'à 4.7 km dans un granite fracturé.

Les distances caractéristiques de diffusion et d'infiltration sont donc équivalentes dans le cas de roches quartzo-feldspathiques ou dans des zones de cisaillement ductiles. Dans certains cas, il peut donc y avoir compétition entre transport par diffusion et infiltration de fluides externes.

Si dans les roches déformées (perméabilité élevée), l'infiltration de fluides peut transporter les solutés sur de plus grandes distances que la diffusion, dans certains cas d'altération et de déformation, **diffusion et infiltration peuvent être aussi efficaces l'une que l'autre**

L'efficacité du transport de matière par diffusion ne doit donc pas être négligée dans l'interprétation des bilans de masse d'échantillons naturels.

I.E.2.b Paramètres contrôlant le transport d'espèces en solution

Les distances caractéristiques données ci-dessus pour la diffusion et l'infiltration renseignent sur les ordres de grandeur des transferts de matière dans des systèmes idéaux. Cependant, l'efficacité de la diffusion et de l'infiltration de fluides dépend des conditions

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

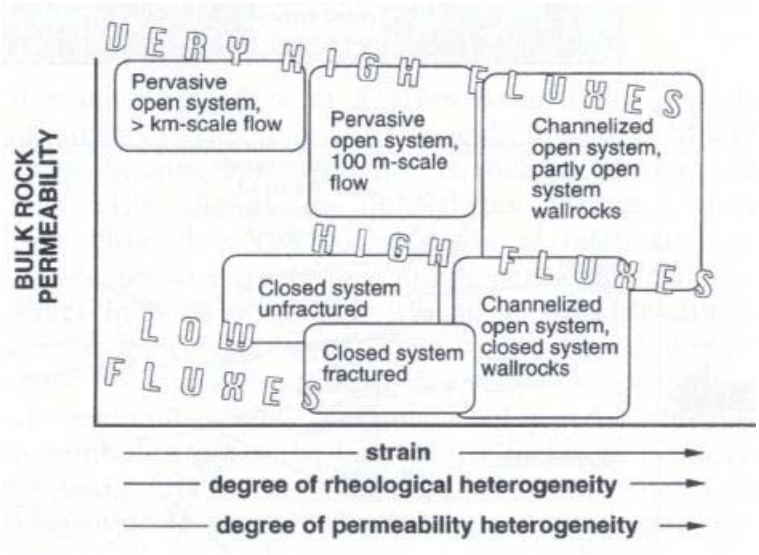


Figure I.10 : Classification des différents types de circulations de fluides en fonction de la perméabilité des roches, de la déformation et du flux de fluide. En systèmes fermés, le transport de matière est diffusif (faibles flux) alors qu'en systèmes ouverts le transport est essentiellement advectif (flux élevés à très élevés). (d'après Oliver, 1996)

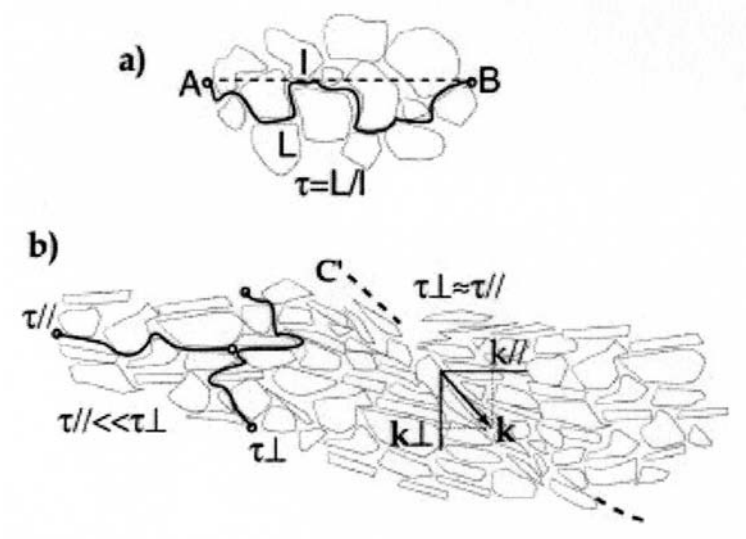


Figure I.11 : a) La tortuosité (τ) est le rapport du trajet réel (L) d'une particule de fluide sur le trajet direct idéal (l). b) Tortuosité d'une roche en cours de déformation ductile. La tortuosité dans le plan de schistosité est très inférieure à la tortuosité perpendiculaire. Les bandes de cisaillement réduisent localement la tortuosité verticale et ajoutent une composante de perméabilité verticale. (d'après Famin, 2003)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

physico-chimiques du milieu (porosité connectée, tortuosité du milieu, variations de perméabilité…).

La taille des pores et surtout la *connectivité de la porosité* sont des paramètres primordiaux. La *porosité* φ des roches granitiques a souvent été considérée comme faible (φ ≤ 1% ; Dubois *et al.*, 1998 ; Schild *et al.*, 2001 ; Selvadurai *et al.*, 2005). Cependant des études récentes montrent que certains granites ont une porosité et une perméabilité plus élevées (φ < 5 %, Maqsood *et al.*, 2004). De plus, la porosité augmente lorsque la roche est déformée ou altérée (jusqu'à 8 %, Géraud *et al.*, 1995). La connectivité de la porosité est importante car elles est reliée à la perméabilité par des lois empiriques : une faible connectivité induit généralement une faible perméabilité des roches. Ainsi, dans une roche de faible porosité connectée (faible perméabilité), le transport de matière sera limité, alors que si la porosité connectée est élevée (perméabilité élevée), les transferts de matière sont facilités (figure I.10). Ainsi, lorsque la perméabilité est faible, la diffusion d'espèces en solution est souvent plus efficace que la circulation de fluide (figure I.10).

Cependant, pour une porosité connectée donnée, l'efficacité des processus de transport peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon la *tortuosité du milieu*. La tortuosité est définie par la distance réelle parcourue par une particule pour aller d'un point A à un point B par rapport à la distance directe (segment AB en ligne droite, figure I.11). Ainsi, plus la tortuosité est élevée, plus la distance parcourue est faible et les transferts de matière limités. Dans les roches déformées (bandes de cisaillement par exemple), l'orientation préférentielle des grains crée une anistropie de perméabilité : *la tortuosité est plus faible dans les plans de cisaillement perpendiculairement à ceux-ci* (figure I.11). Ainsi, les zones de cisaillement canalisent les fluides et sont donc des zones de circulations privilégiées.

Les fluides ne sont généralement pas en équilibre avec la phase solide. Ceux-ci interagissent avec les roches par le biais de réactions chimiques diverses. L'existence d'*interactions fluide-roche* réduit la distance de transport des particules en solution (voir Watson & Wark, 1997 pour une discussion plus détaillée).

Malgré ces différents facteurs qui diminuent l'efficacité du transport, la diffusion comme l'infiltration sont des processus qui peuvent être efficaces à toutes échelles puisque le moteur des transferts est indépendant de la distance (les gradients de température ou de pression peuvent être constants à l'échelle kilométrique).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

I.E.2.c L'utilisation de nombres adimensionnés

Pour comparer l'efficacité entre deux processus ou forces différentes, on utilise couramment des nombres adimensionnels. Pour comparer l'efficacité des transports liés à une circulation de fluide et à la diffusion d'espèces dans une phase fluide immobile, on utilise couramment le nombre de Schmidt (rapport des forces visqueuses / forces diffusive) ou encore le nombre de Peclet (rapport des forces inertielles / forces diffusives) :

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \qquad Pe_c = \frac{UL}{\varphi D_i} \tag{I.24}$$

avec ν la viscosité cinématique du fluide circulant dans la roche (la vitesse d'infiltration diminue avec l'augmentation de la viscosité), U la vitesse du fluide, L la distance caractéristique du système et D_i la diffusivité chimique de l'élément étudié. Si Sc (Pe) >> 1, l'infiltration est prépondérante alors que si Sc (Pe) << 1, le transport de matière par diffusion est plus efficace que le transport par infiltration. On considère de manière générale que l'advection (infiltration) est dominante à partir de Pe = 10.

I.E.3 Couplage réaction et transport

Le transfert de matière est un processus qui fait intervenir la dissolution des minéraux primaires, le transport d'un site à un autre, et la précipitation de nouvelles phases. Dans le cas d'une roche ayant une porosité φ, les transferts de matière sont décrits par la relation suivante :

$$\frac{\partial(\varphi C_i)}{\partial t} = \nabla(\varphi D_i \nabla C_i) - \varphi v \nabla C_i + \varphi R \tag{I.25}$$

où R exprime le taux de production/disparition d'éléments en solution (R est fonction des cinétiques des réactions de dissolution et de précipitation, équation I.22), v est la vitesse du fluide défini par la loi de Darcy (équation I.12)

Dans le cas où les processus de diffusion sont négligeables devant l'infiltration, l'équation I.25 se simplifie et devient (si l'infiltration ne se fait que selon la direction z) :

$$\frac{\partial(\varphi C_i)}{\partial t} = -\varphi v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \varphi R \tag{I.26}$$

Selon les caractéristiques du milieu (géométrie de la zone d'infiltration, porosité, conditions aux limites), les solutions de l'équation I.25 seront diverses.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Plus de détails sont donnés par Lasaga (1984, 1998) sur la modélisation des interactions fluide-roche dans un système où le transport est essentiellement lié à l'infiltration d'un fluide a travers des fractures.

Lorsque le transfert est uniquement lié à la diffusion d'espèces en solution dans une phase fluide immobile, l'équation I.25 s'écrit (selon la direction z) :

$$\frac{\partial(\varphi C_i)}{\partial t} = \varphi D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \varphi R \qquad \text{(I.27)}$$

Wangen & Munz (2004) utilisent cette équation afin d'expliquer la formation de veines de quartz dans le complexe de Modum (Norvège). Leur analyse leur a permis de montrer que la précipitation est le processus limitant des transferts, et que le taux de cimentation de la veine est d'environ 1 $m.Ma^{-1}$ à 220°C.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Partie II :
Etude des transferts de matière et de fluide dans la croûte continentale : exemple du Massif du Mont Blanc

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Cette partie aborde l'étude des transferts de matière à partir d'objets naturels mis en place dans le massif du Mont Blanc au cours de l'orogenèse alpine. Bien qu'hercynien le granite du Mont Blanc est uniquement affecté par la tectonique alpine, dont l'histoire P-T-t-σ est bien contrainte. La déformation alpine est localisée dans trois structures aisément identifiables: a) des *zones de cisaillement* qui localisent la déformation et qui témoignent de transferts de matière à différentes échelles, b) une *zone métasomatique* traduisant de très importants transferts de matière liés à une circulation de fluides, et c) des *épisyénites* (granite déquartzifié) qui traduisent des interactions fluide-roche liées à une déformation cassante. Les transformations minéralogiques et géochimiques dans ces structures sont importantes. La quantification des transferts de matière est possible en comparant la composition chimique des zones de cisaillement et des épisyénites à celle de leur protolithe (granite du Mont Blanc). Ce dernier peut être considéré comme chimiquement homogène à l'échelle du massif, ce qui permet d'une part de comparer les transferts de matière des zones de cisaillement, échantillons métasomatisés et épisyénites entre eux, et d'autre part de rechercher l'existence d'une variabilité géographique.

***Le granite du Mont Blanc est donc un laboratoire naturel idéal pour l'étude des systèmes en déséquilibre et des transferts de matière associés*. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article scientifique, qui a été placé en annexe pour plus de lisibilité (Annexe A). Dans le but de bien caractériser la diversité des échanges et des transferts de matière dans les différentes structures alpines du Mont Blanc, les résultats discutés dans cet article ont été intégrés en français dans ce mémoire et complétés par d'autres données minéralogiques et géochimiques.**

Le chapitre II.A présente rapidement le *contexte géologique* du massif du Mont Blanc en insistant sur le contexte structural et la présentation des objets qui témoignent de transferts de matière. Le chapitre II.B décrit les *caractéristiques minéralogiques* de ces objets. L'*étude géochimique* et les *bilans de matière* résultant des interactions fluide-roche sont détaillés dans le chapitre II.C. Enfin le chapitre II.D présente les résultats des *analyses isotopiques* qui permettent de caractériser *l'origine des fluides et l'échelle des circulations de fluides* dans l'ensemble du massif au cours de l'orogenèse. Ce chapitre est présenté sous forme d'un article (en anglais) en préparation. Le dernier chapitre (chapitre II.E) fait la *synthèse des échanges et des interactions fluide-roche* en replaçant les différents événements dans leur contexte tectonique. Les processus et moteurs des transferts seront discutés au cours de ce même chapitre.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

This second part of the manuscript deals with the study of mass transfer within natural structures developed in the Mont Blanc Massif during the alpine orogenesis. Although the Mont blanc granite is hercynian, it is only affected by the Alpine tectonic, which P-T-t-σ evolution is well constraint. The Alpine deformation is localised within three different structures: a) some *shear zones*, which localise the deformation and evidence mass transfer at several scales, b) a *metasomatic zone*, which evidence very important mass transfer resulting from reactive fluid flow, and c) some *episyenites* (dequartzified granite), which evidence mass transfer related in relation with brittle deformation. Mineralogical and geochemical changes are important in these structures. The quantification of mass transfer is possible by comparing the chemical composition of shear zones and episyenites with that of their protolith (Mont Blanc granite). The Mont Blanc granite can be considered as chemically homogeneous at the massif's scale, thus allowing comparison of mass transfer within shear zones, metasomatic samples and episyenites and determination of any geographical variability.

The Mont blanc granite is thus an ideal natural laboratory for the study of systems in disequilibirum and associated mass transfer. The main results of this study have been published (Rossi et al., 2005). This article is not included in the text of this manuscript but is put as appendice (Annexe A) to allow an easier lecture. The results discussed in the article have been inserted in French in the manuscript and completed with other mineralogical and geochemical data.

Chapter II.A presents briefly the geological context of the Mont Blanc massif, insisting on the structural context and the presentation of the alpine structures showing evidence of mass transfer. Chapter II.B describes the mineralogy of these structures. The geochemical study and mass balance calculations resulting from fluid-rock interaction are detailed in Chapter II.C. Chapter II.D presents the results of and isotopic study that allows determination of the fluid reservoir and the scale of fluid flow in the Mont Blanc massif during the Alpine orogeny. This chapter is presented in an article (in english) under preparation. The last chapter (chapter II.E) is a synthesis of all our results. It replaces the different phases of fluid-rock interactions evidenced in this study within the Alpine tectonic, and discuss the processes that participate to mass transfer.

II.A Contexte géologique du granite du Mont Blanc

II.A.1 Particularités pétro-géochimiques

Le massif du Mont Blanc est l'un des massifs cristallins externes des Alpes occidentales (figure II.1). Situé à la frontière entre la France, l'Italie et la Suisse, c'est le plus haut massif d'Europe avec le Mont Blanc culminant à 4808 m d'altitude. Le massif, de forme lenticulaire convexe, s'étend sur environ 55 km de long en direction NE-SO et sur une dizaine de kilomètres de large. Il est constitué de deux unités lithologiques principales :

1) un ensemble de roches métamorphiques (paragneiss, orthogneiss, migmatites et schistes cristallins) qui constituent la bordure occidentale et la pointe sud du massif (Baggio, 1958 ; Bellière, 1988 ; Bussy, 1990 ; Bonin *et al.*, 1993). Ces gneiss ont été datés à 453 ± 3 Ma par la méthode U-Pb sur zircons (Bussy & von Raumer, 1994).

2) le granite du Mont Blanc que nous allons étudier plus en détail et qui est daté à 300 ± 3 Ma (Bussy & von Raumer, 1994).

Le granite hercynien constitue une intrusion au sein des roches métamorphiques. Le contact intrusif entre le granite et les gneiss est préservé aux limites ouest et sud-ouest du granite. Il est visible entre les Grands Montets et le Plan de l'Aiguille sur la bordure ouest et se propage ensuite sous les glaces vers le sud-sud-est en direction du Mont Blanc, dont le sommet est par ailleurs constitué de roches métamorphiques. Le long de la bordure nord-ouest du massif, le contact gneiss-granite est plus ou moins parallèle à la bordure ouest du massif (N40). Il est caractérisé par une zone fortement déformée, mylonitique et sub-verticale, appelée la Faille de l'Angle (Bellière, 1988).

L'intrusion granitique est constituée de plusieurs faciès pétrographiques mis en évidence principalement dans le secteur nord (Marro, 1986 ; Bussy, 1990). Le *granite central* (porphyrique à biotite) représente le faciès prépondérant dans le massif. Il passe progressivement à un *granite de bordure* (équigranulaire, à grains plus fins) en allant vers la bordure nord-est (figure II.2). Dans la pointe nord du massif, Marro (1986) distingue différents faciès granitiques : un granite fin porphyrique similaire au granite central (« granite-porphyre »), un leucogranite équigranulaire et un leucogranite porphyrique. On trouve également localement des filons d'aplites, de lamprophyres et des enclaves microgrenues.

Malgré l'existence de ces faciès locaux, la majeure partie du massif granitique est constituée par le granite central, qui est un monzo- à syénogranite à biotite qui s'enrichit légèrement en quartz vers le granite de bordure. Cette évolution chimique traduit une différence de degré de cristallisation à partir d'un même magma (Bussy, 1990). La variabilité

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

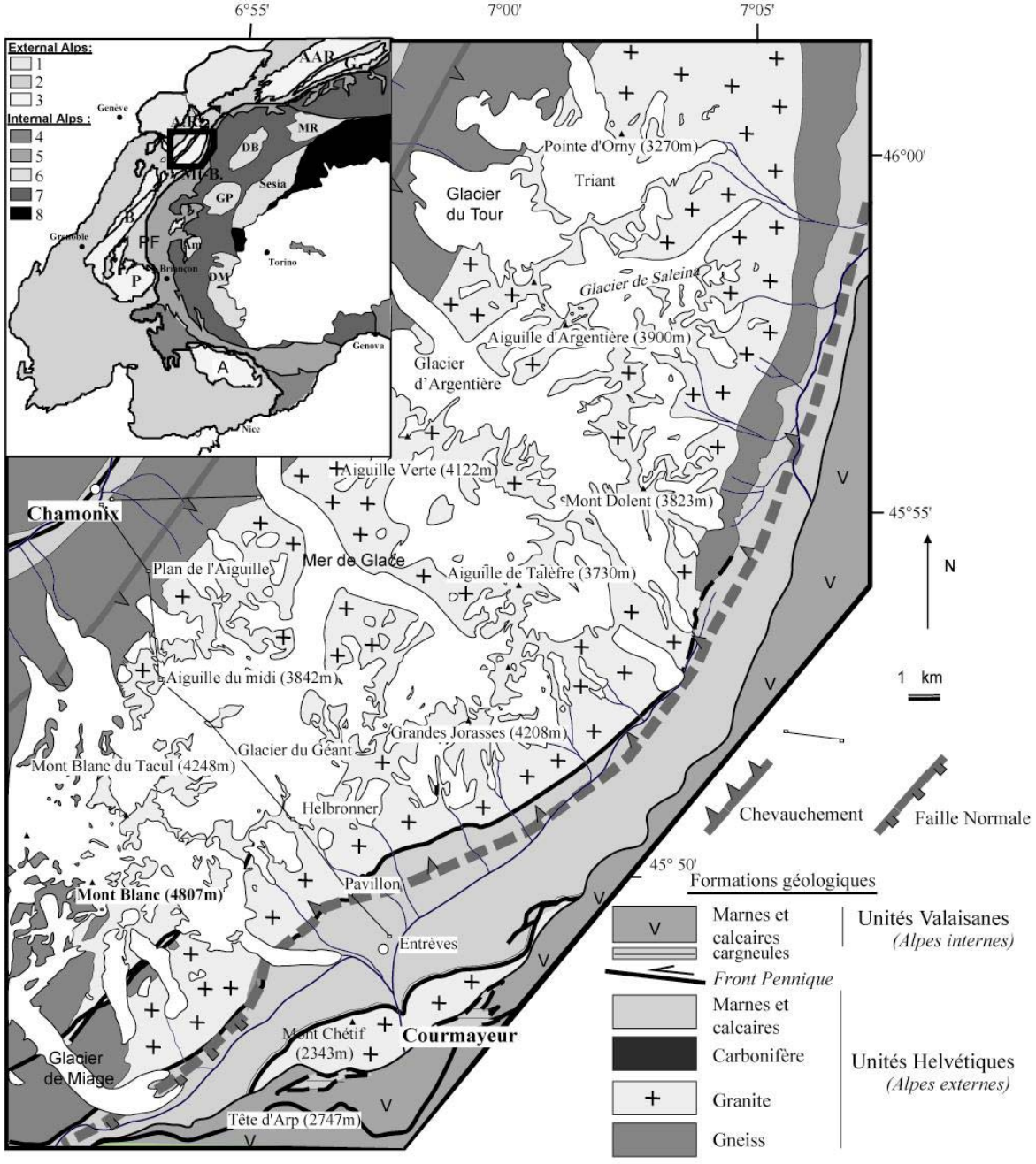


Figure II.1 : Carte géologique simplifiée du massif du Mont Blanc (modifiée d'après Baggio, 1958 et Bussy, 1990). En encart : carte géologique des Alpes occidentales. 1. nappes pré-Alpines; 2. zones Dauphinoise et Helvétique; 3. massifs cristallins externes ; 4. nappes de flysch ; 5. zone Briançonnaise ; 6. massifs cristallins internes ; 7. complexe des Schistes Lustrés ; 8. unités Autro-Alpines. Massifs Cristallins Externes : Arg, Argentera ; AR, Aiguilles Rouges ; Bel, Belledonne ; G, Gothard ; MtB, Mont Blanc ; P, Pelvoux. Massifs Cristallins Internes : Am, Ambin ; DB, Dent Blanche ; GP, Gran Paradiso ; MR, Monte Rosa.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

chimique au sein de ces deux types de granite reste cependant faible (tableau II.1) et est négligeable devant les variations chimiques qui résultent des interactions fluide-roche (chapitre II.C). La variabilité chimique du granite initial n'affectera donc guère les transformations chimiques liées aux interactions fluide-roche, de sorte qu'il est possible de comparer les objets témoignant de transferts de matière entre eux.

II.A.2 Aspects structuraux : les objets témoignant de transferts de matière

Outre les transformations minéralogiques qui affectent l'ensemble du massif du Mont Blanc, le granite présente des structures qui témoignent de la déformation survenue au cours de l'orogenèse alpine et des interactions fluide-roche associées. Malgré la présence d'une foliation peu marquée, le granite est dans son ensemble non déformé : la déformation est uniquement localisée le long de zones de cisaillements, de fractures et de veines.

II.A.2.a Les zones de cisaillement

Les zones de cisaillement du massif du Mont Blanc ont déjà été décrites dans des études antérieures (Antoine *et al*., 1975 ; Bertini *et al.*, 1985 ; Butler, 1985 ; Bellière, 1988). La description ci-dessous reprend quelques observations faites par ces auteurs, mais demeure cependant essentiellement basée sur les observations et mesures collectées lors des différentes campagnes de terrain effectuées au cours de cette thèse.

Les zones de cisaillement constituent un réseau anastomosé qui recoupe l'ensemble du massif. On distingue deux familles principales à l'échelle du massif, à jeu principal en faille inverse : l'une orientée N40-N60 avec une composante généralement dextre, et l'autre orientée N-S avec une composante généralement senestre (figures II.3). Bien que toutes les zones de cisaillement soient fortement verticalisées, celles d'orientation N40-N60 forment une structure en éventail à travers le massif : leurs pendages sont légèrement orientés vers le SE dans la partie NO du massif, ils se verticalisent au cœur du massif et s'orientent vers le NO en allant vers la bordure SE (Bertini *et al.*, 1985). Cette structure en éventail est caractéristique d'une extrusion verticale du massif le long de plans de chevauchements divergents (NO à la bordure NO, et SE à la bordure SE) qui font remonter le socle cristallin sur la couverture helvétique (figures II.4 & II.5 ; Antoine *et al*., 1975 ; Bertini *et al.*, 1985 ; Butler, 1985 ; Bellière, 1988). De ce fait, le massif se retrouve actuellement bordé par des terrains mésozoïques chevauchés par leur socle cristallin (zone de Chamonix coincée entre le massif de Mont Blanc et le massif des Aiguilles Rouges ; sédiments liasiques du Val Ferret

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

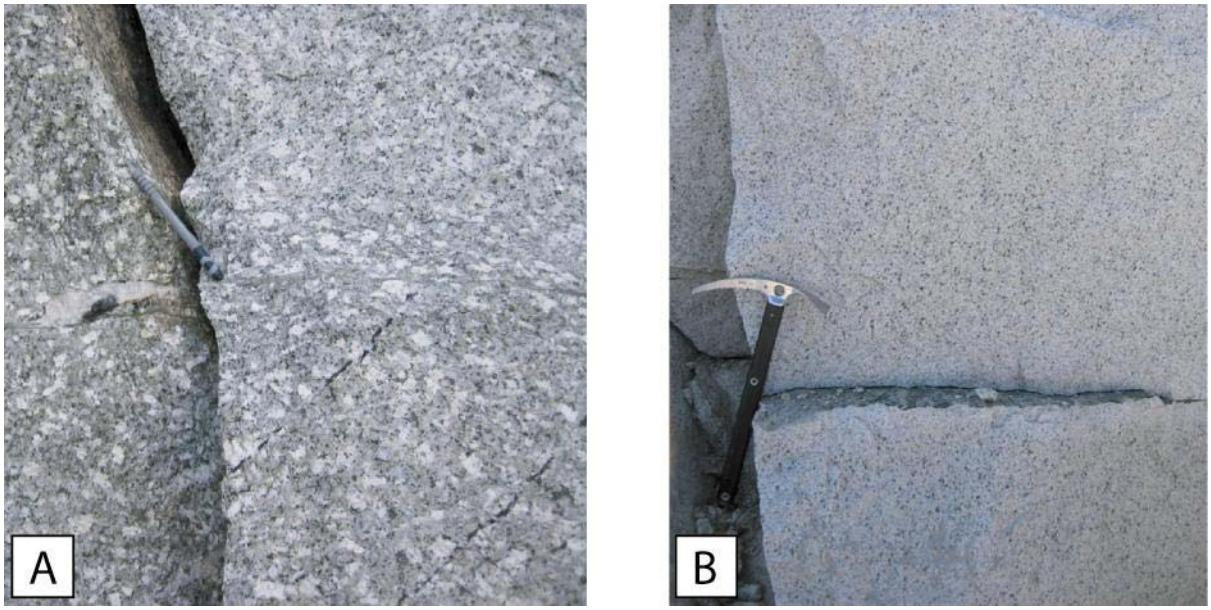


Figure II.2 : Le granite du Mont Blanc non déformé. A) granite porphyrique ; B) granite à grains fins.

Tableau II.1 : Composition chimique du granite du Mont Blanc.

Faciès	Granite central porphyrique		Granite de bordure fin		Granite porphyrique	
	(Marro, 1986; Bussy, 1990)		(Marro, 1986; Bussy, 1990)		cette étude	
Poids d'oxydes (pds%)	(moyenne, n = 46)	± 2σ	(moyenne, n = 10)	± 2σ	(moyenne, n = 15)	± 2σ
SiO2	72.45	0.98	74.22	0.98	73.13	1.78
TiO2	0.27	0.04	0.22	0.03	0.25	0.05
Al2O3	13.83	0.42	12.99	0.42	13.75	0.72
Fe2O3	1.86	0.69	1.71	0.43	1.96	0.49
FeO	0.39	0.20	0.22	0.09		
MnO	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01
MgO	0.48	0.11	0.45	0.10	0.63	0.23
CaO	1.31	0.23	1.23	0.21	0.90	0.42
Na2O	3.60	0.17	3.52	0.20	3.74	0.31
K2O	4.77	0.22	4.40	0.46	4.64	0.46
P2O5	0.09	0.01	0.10	0.14	0.08	0.02
H2O-	0.59		0.52			
Total	99.73		99.63		99.14	

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

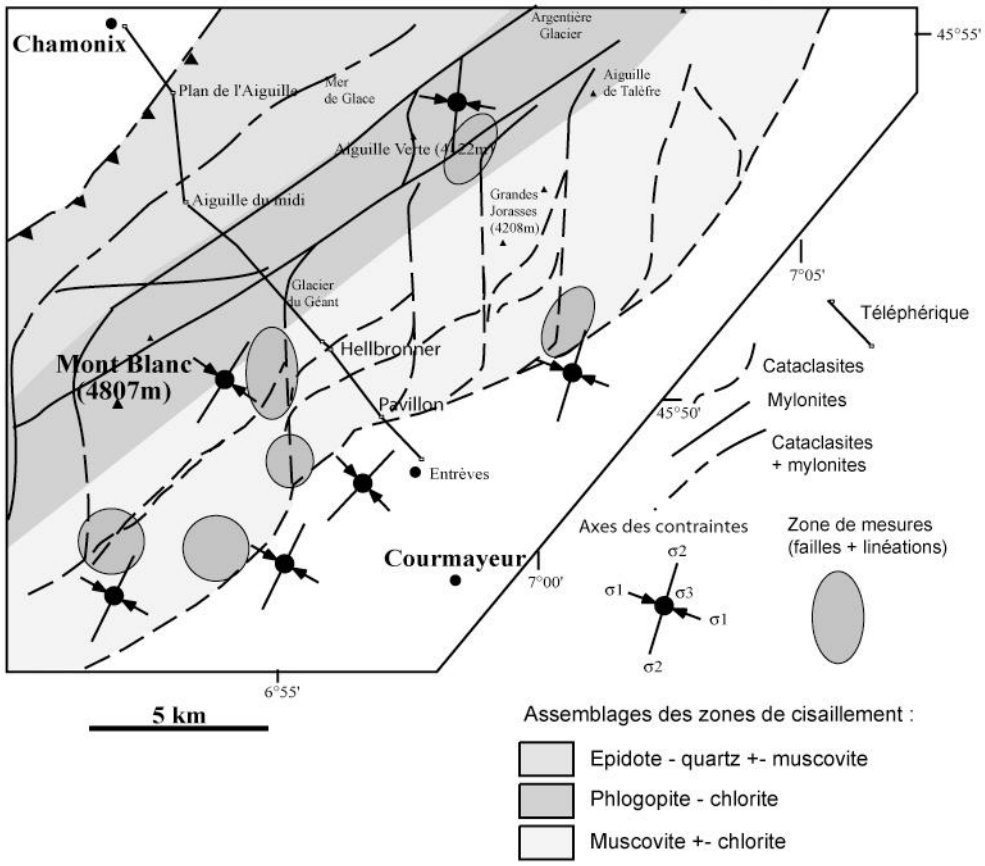


Figure II.3 : Carte métamorphique et structurale du massif du Mont Blanc. Les axes de contraintes sont définis dans chaque zone de mesure par la méthode d'Angelier (1990).

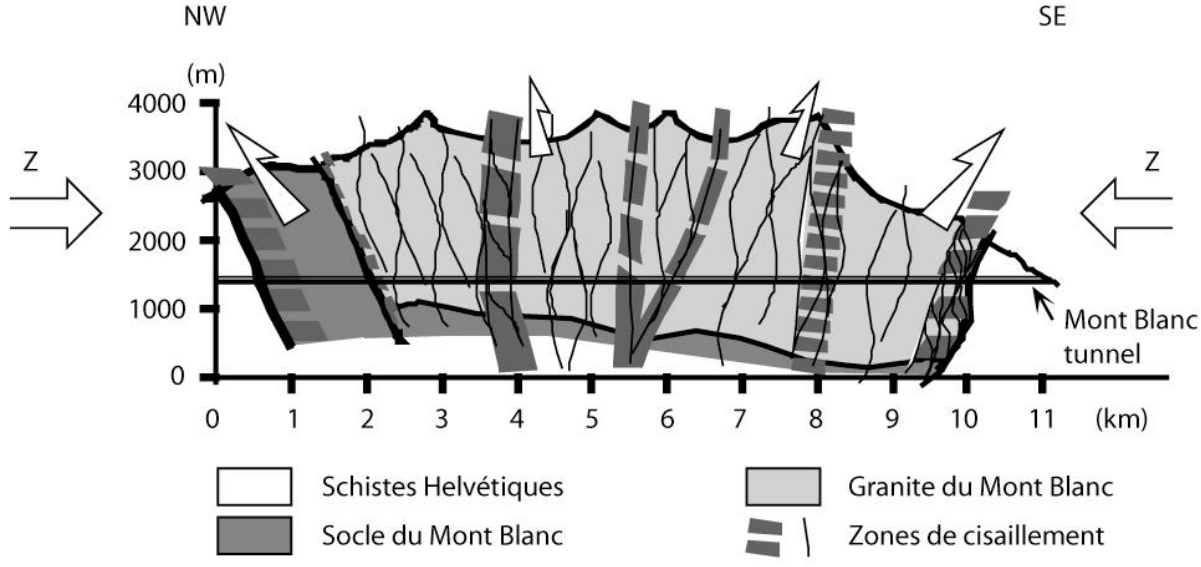


Figure II.4 : Schéma interprétatif de l'orientation des zones de cisaillement dans le massif du Mont Blanc. Le réseau de zones de cisaillement orienté N40-N60 forme une structure en éventail compatible avec un raccourcissement horizontal et une extrusion verticale du massif.

.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

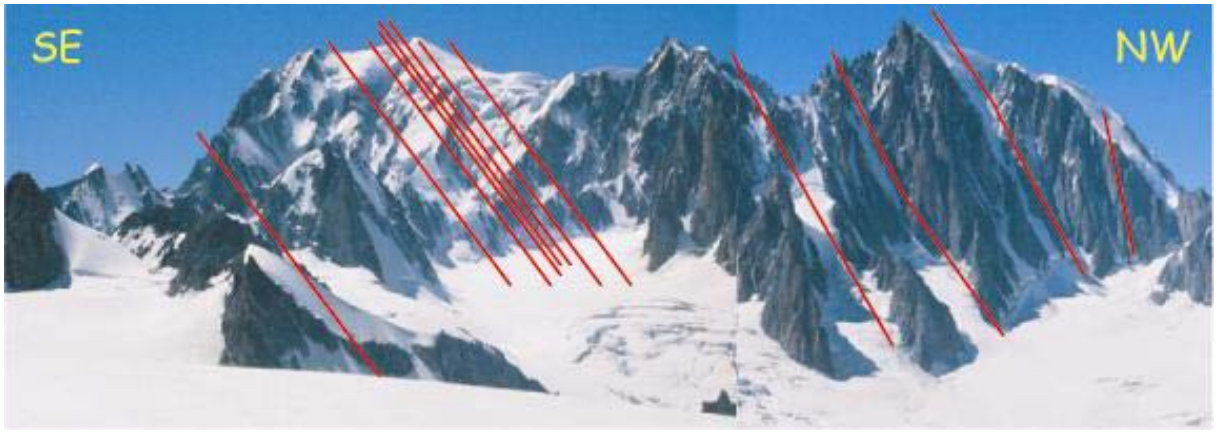


Figure II.5 : Photographie des sommets du Mont Blanc, du Mont Maudit et du Mont Blanc du Tacul, prise depuis le Galcier du Géant. Les droites en rouge représentent les principales zones de cisaillement qui recoupent ces sommets et qui forment les grands couloirs.

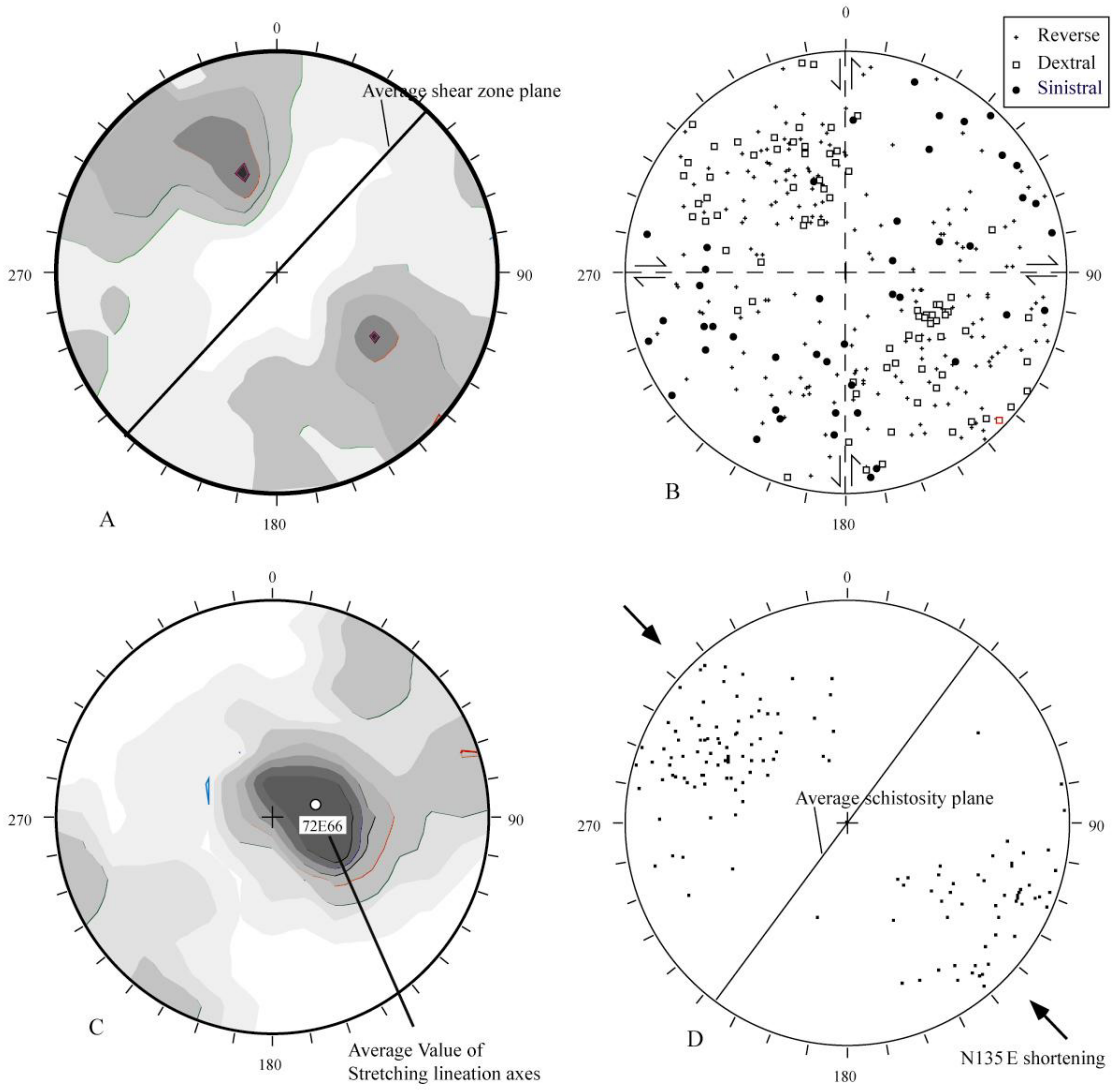


Figure II.6 : Stéréogrammes des données structurales des zones de cisaillement. A) densité des pôles des zones de cisaillement, B) densité des pôles des zones de cisaillement avec sens de glissement, C) densités des linéations, D) pôles des plans de schistosité.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

sur la bordure orientale). Cette structure en éventail est compatible avec l'extrusion verticale du massif sous un régime de compression horizontale (compression Alpine). Les linéations d'étirement sont identifiées par l'élongation des feldspaths et des enclaves microgrenues sombres dispersées dans le massif, et par la croissance de phyllosilicates (chlorite et mica blanc) orientés dans la schistosité et les zones de cisaillement. Ces linéations plongent en moyenne de 66° vers le NE (figure II.6C). La déformation alpine, qui se traduit entre autre par la formation des zones de cisaillement, affecte également l'ensemble du granite (apparition d'une schistosité d'orientation N40, figure II.6D). L'ensemble de ces données structurales (directions et pendages des zones de cisaillement, sens de glissement) est compatible avec un raccourcissement horizontal NO-SE (N135) et une extension verticale (figure II.6D).

Les zones de cisaillement sont de tailles variables (figure II.7). Certaines sont extrêmement localisées, d'échelle centimétrique à décimétrique, comme par exemple sur la bordure SE du massif dans les polis glaciaires du glacier de Toule (Guermani & Pennacchioni, 1998). D'autres, beaucoup plus larges (décamétriques) passent le long des couloirs aisément visibles dans le paysage (le granite non déformé constitue les piliers entre ces couloirs, figure II.5).

On trouve plusieurs types de zones de cisaillement dans le massif du Mont Blanc, allant de cataclasites et ultracataclasites à des mylonites et des ultramylonites. La déformation est généralement progressive depuis le granite non altéré vers le cœur de la zone de cisaillement (figure II.9). Celles-ci témoignent d'un fort raccourcissement qui se traduit par la fracturation ou la recristallisation dynamique des minéraux magmatiques, la mise en place d'une schistosité par orientation préférentielle des minéraux et la précipitation de minéraux métamorphiques le long de plans C-S. On distingue des zones de cisaillement à épidote, sur la bordure NO du massif, des zones à chlorite-phlogopite au cœur du massif, et des zones à chlorite-mica blanc du cœur à la bordure SE du massif (figures II.3 & II.8). De petites variabilités locales existent : on trouve localement des zones de cisaillement à mica blanc-actinote ou encore des zones de cisaillement riches en mica blanc-quartz dans la partie est du massif.

Quatre zones de cisaillement à micas blancs ont été datées par méthode Ar-Ar sur monograins de micas au cours de cette étude (figure II.10 ; Rolland *et al.*, *in prép.*). Trois d'entre elles sont situées sur la bordure est du massif du Mont Blanc (MB140, MB94, MB30), et la dernière (S68) provient de la limite ouest du massif à la jonction entre le massif du Mont Blanc et le massif des Aiguilles Rouges. Les trois échantillons de la bordure est du massif

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

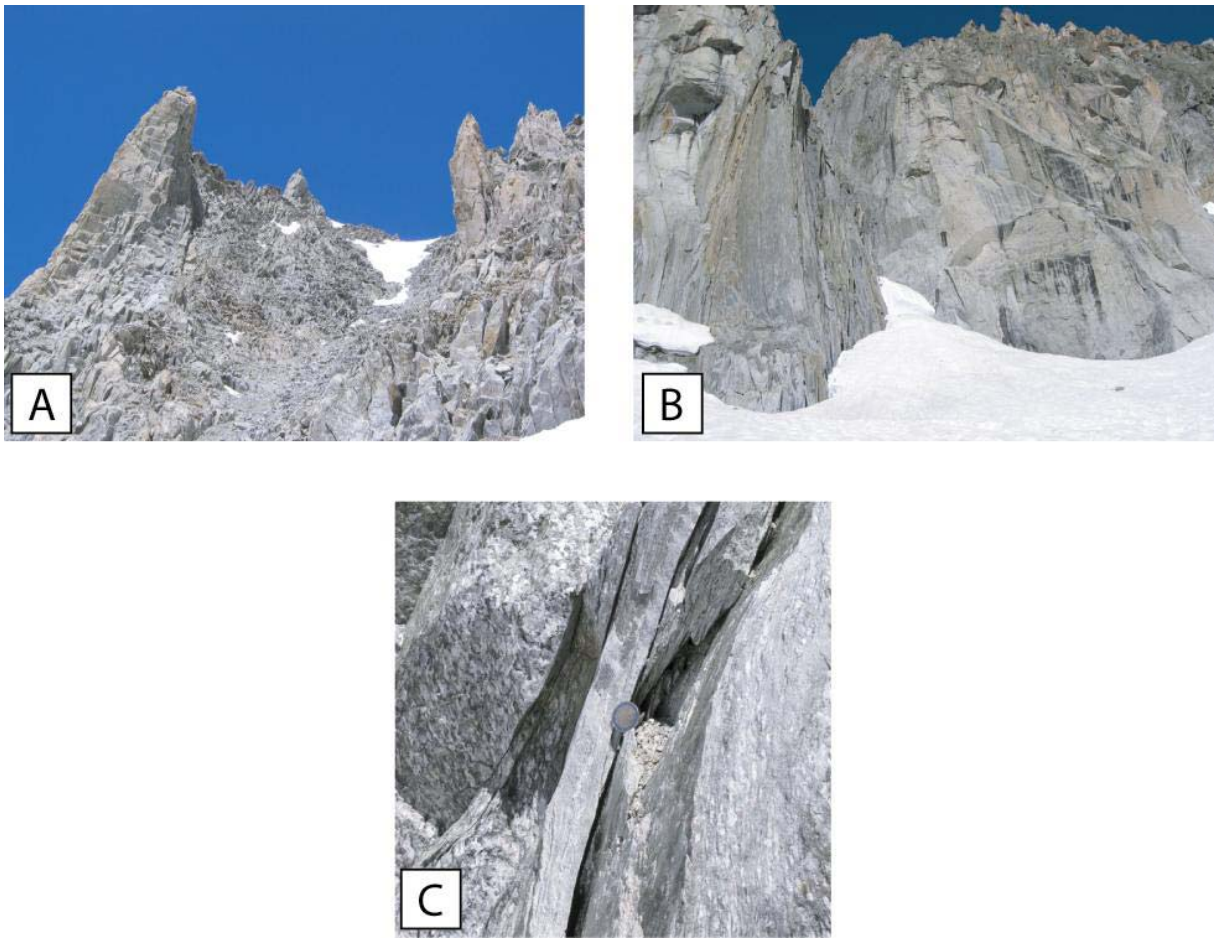


Figure II.7 : Différentes tailles de zones de cisaillement. A) Zone de cisaillement pluridécamétrique, B) zone de cisaillement décamétrique ; C) zone de cisaillement décimétrique.

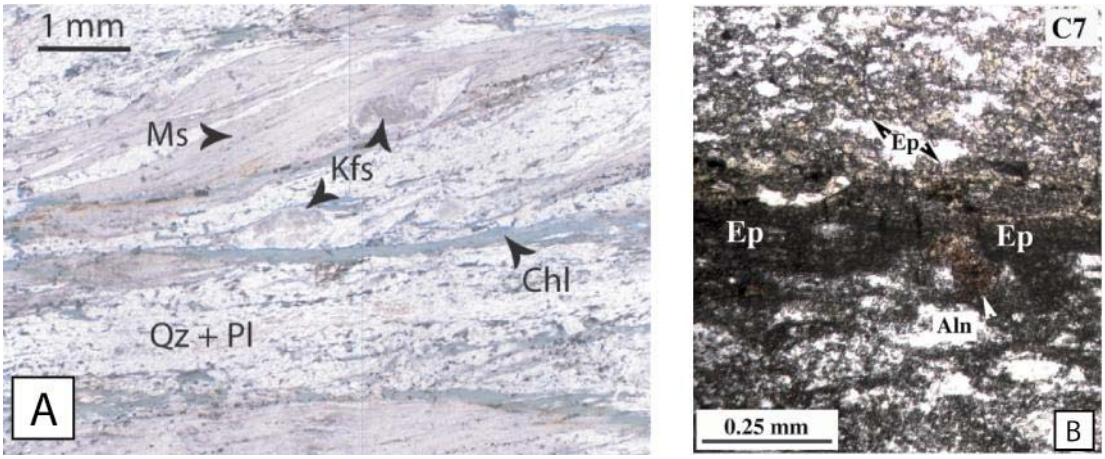


Figure II.8 : Photographies de lames minces en lumière polarisée non analysée des différents types de zones de cisaillement et de zones d'altération observée. A) zones de cisaillement à mica blanc + chlorite (parties centrales et orientales du massif). B) zones de cisaillement à épidote (uniquement dans la partie occidentale du massif).

.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

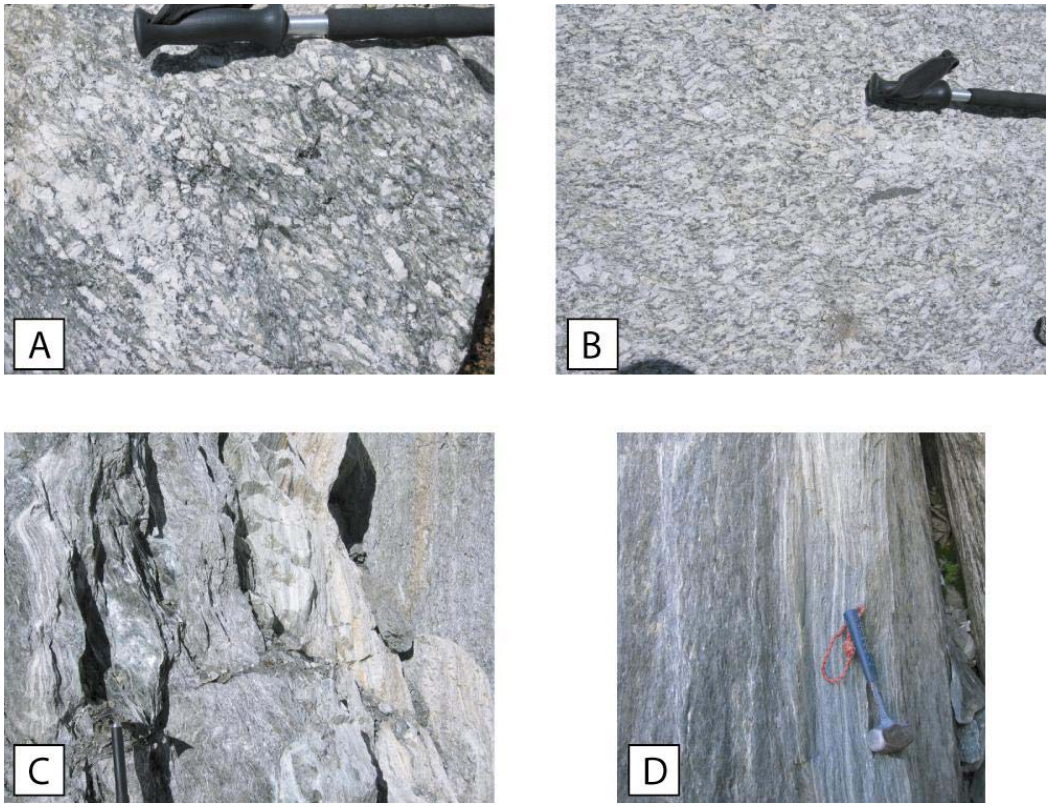


Figure II.9 : Les différents degrés de déformation du granite du Mont Blanc. A) granite « non déformé » avec une schistosité peu marquée. B) granite plus déformé dont la schistosité est bien marquée. C) mylonite. D) ultramylonite

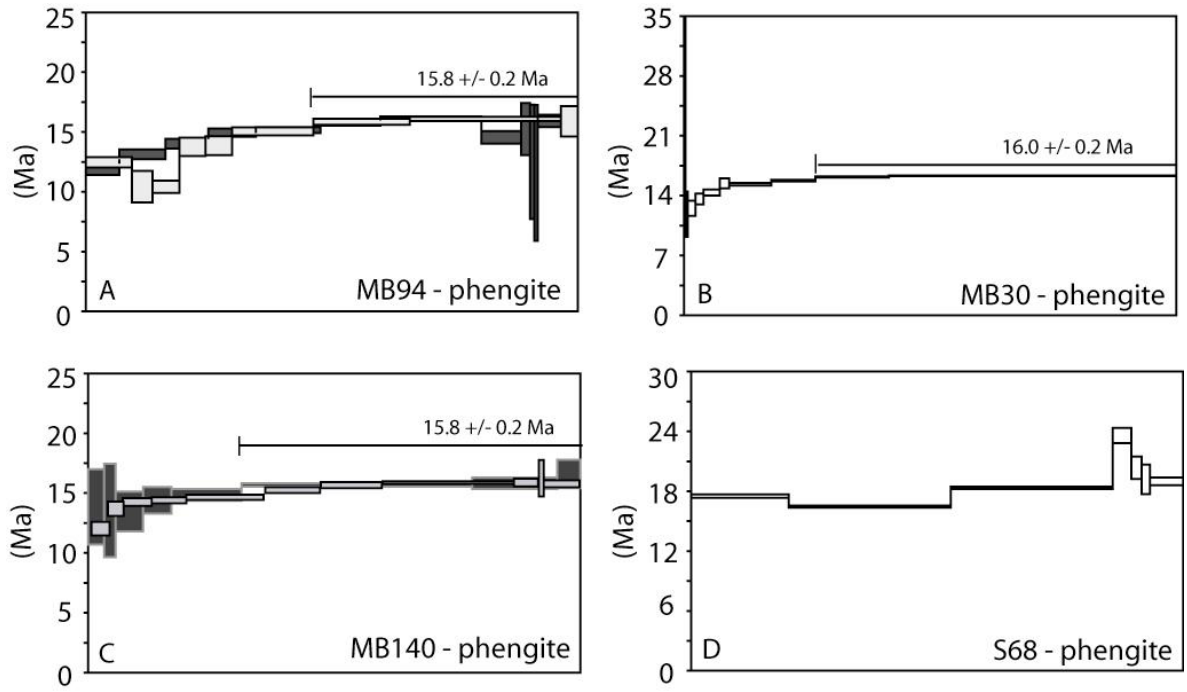


Figure II.10 : Spectres Ar-Ar de phengites de zones de cisaillement à mica blanc-chlorite. A) zone de cisaillement de la zone de Pavillon (bordure est du massif, MB94). B) zone de cisaillement du Val Ferret (bordure nord-est du massif, MB30). C) zone de cisaillement d'Helbronner (partie est du massif, MB140). D) zone de déformation à la jonction entre les Aiguilles Rouges et le massif du Mont Blanc (poste frontière de Vallorcine, S68).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

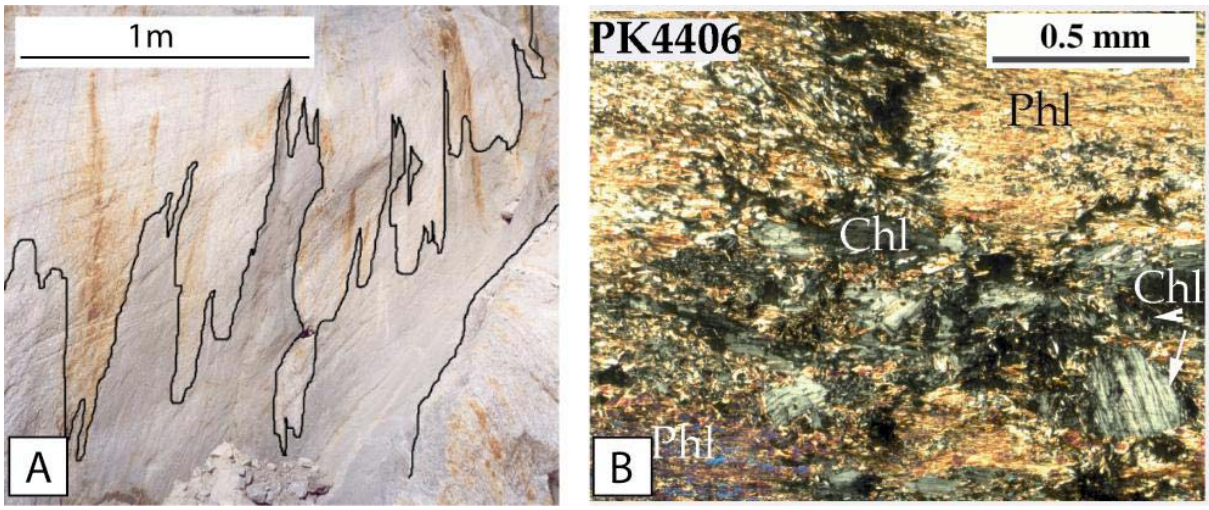


Figure II.11 : Photographies de la zone métasomatique observée le long du glacier de Leschaux. A) Vue d'un détail du front métasomatique à l'affleurement. B) photographie de lame mince en lumière polarisée analysée des échantillons déformés et altérés de la zone métasomatique.

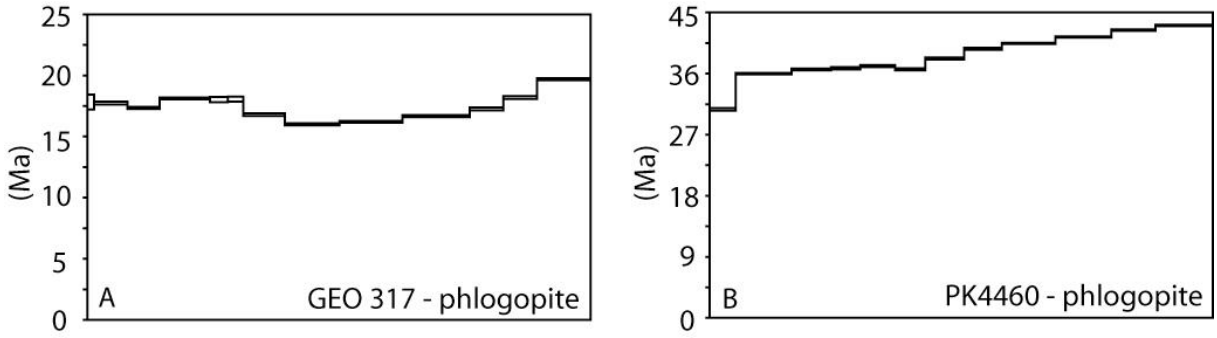


Figure II.12 : Spectres Ar-Ar d'échantillons métasomatisés du massif du Mont Blanc (tunnel du Mont Blanc).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

donnent des âges de 15.8-16.0 ± 0.2 Ma, confirmant ainsi l'origine alpine de ces zones de cisaillement (figure II.10A-C). Dans la partie ouest du massif (S68), le spectre Ar-Ar ne forme pas un plateau très bien défini mais couvre une gamme de 15 à 20 Ma, ce qui est sensiblement plus âgé que les zones de cisaillement de l'est (figure II.10D).

II.A.2.b Les zones métasomatiques

Le métasomatisme dans le massif du Mont Blanc n'avait jusqu'alors jamais été identifié. Il est uniquement visible à l'affleurement sur une centaine de mètres, le long du glacier de Leschaux au centre du massif. Ce front métasomatique présente des digitations indiquant une remontée depuis la profondeur des fluides métasomatiques qui s'infiltrent le long de fractures et de zones de cisaillement avant de pénétrer l'ensemble des roches traversées (figure II.11). Ce front métasomatique se superpose à plusieurs zones de cisaillement : la déformation est marquée par un fort raccourcissement en contexte ductile. Cette zone métasomatique témoigne d'une forte transformation des roches. En effet, l'aspect sombre visible sur le terrain traduit la précipitation massive de biotite magnésienne et dans une moindre mesure de chlorite aux dépens des minéraux magmatiques (chapitre II.B). On retrouve ce métasomatisme en profondeur au cœur du massif (tunnel du Mont Blanc, p.ex. échantillon PK4460).

Les échantillons prélevés dans la zone métasomatique montrent une orientation préférentielle subverticale des phyllosilicates, qui correspond à la direction supposée de circulation du fluide, mais également à un plan de schistosité cohérent avec celui observé dans les zones de cisaillement non affectées par le métasomatisme. Les transformations minéralogiques subies par le granite au niveau de cette zone traduisent donc une forte interaction fluide-roche au cours de la déformation.

Deux échantillons du tunnel du Mont Blanc dans la partie centrale du massif (GEO317 & PK4460) ont été datées par la méthode Ar-Ar sur monograin de phlogopite (Rolland *et al.*, *in prép.*). Les deux spectres correspondant à ces échantillons sont caractérisés par l'absence de plateaux et par l'apparition de marches d'escalier allant de 43 à 33 Ma pour PK4460 et de 20 à 15 Ma pour GEO317 (figure II.12). Il se pourrait donc que le métasomatisme soit antérieur à la mise en place des zones de cisaillement à mica blanc et que le système ait été rééquilibré entre 30 et 16 Ma.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.A.2.c Les épisyénites

Outre les zones de cisaillement, la déformation alpine se traduit également dans la partie SE et dans la partie centrale du massif par la formation de fractures et de veines sub-horizontales au sein du granite non déformé. Autour de ces fractures et veines, le granite est fortement altéré : le quartz et la biotite magmatiques sont partiellement voire totalement dissous sans que les épontes des veines ne soient déformées (la texture magmatique est préservée). Ainsi les vides laissés par la dissolution de ces minéraux sont à l'origine d'une porosité élevée qui confère au granite altéré un aspect alvéolaire (figure II.13). Cette porosité peut ensuite être partiellement comblée par la précipitation de minéraux secondaires (Poty, 1969 ; Poty *et al.*, 1974). Ces granites déquartzifiés sont communément appelés « épisyénites », car à l'issue de l'altération ils ont une composition de syénite (perte de quartz et enrichissement en minéraux alcalins). Les épisyénites du Mont Blanc n'avaient jusqu'alors été étudiées que par Poty (1969), Poty *et al.* (1974) et Leutwein *et al.* (1974).

Au cœur de ces épisyénites, on trouve généralement une veine caractérisée par un remplissage de quartz-albite-chlorite ± adulaire (minéralogie identique aux minéralisations secondaires observées dans la porosité des épisyénites). Ces veines bien ouvertes dans le granite non déformé et non altéré, se prolongent et se connectent aux zones de cisaillement : elles s'ouvrent sous l'atténuation progressive de l'aplatissement en s'éloignant des zones de cisaillement, sans jamais les recouper (figure II.14). Elles accommodent ainsi le raccourcissement horizontal et l'étirement vertical dans le granite peu déformé isolé entre les zones de cisaillement

Les épisyénites se développent donc au niveau des épontes de veines et de fractures horizontales connectées aux zones de cisaillement. Il semble que ces structures soient étroitement liées comme le montre les figures II.14 & II.15.

Bien qu'aucun échantillon d'épisyénite n'ait pu être daté au cours de cette étude, les remplissages de veines ont été datés à 15-18 Ma par Leutwein *et al.* (1974) par méthode Rb-Sr sur adulaire. Ces âges sont cohérents avec ceux obtenus par méthode Ar-Ar dans les zones de cisaillement à mica blanc. Les zones de cisaillement et les épisyénites sont donc des structures contemporaines qui apparaissent au cours de l'orogenèse alpine.

II.A.3 Les conditions métamorphiques

Le massif du Mont Blanc a été déformé et extrudé au cours de l'orogenèse alpine. Dans les gneiss encaissants, la déformation a été datée à 47 Ma par méthode Ar-Ar sur

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

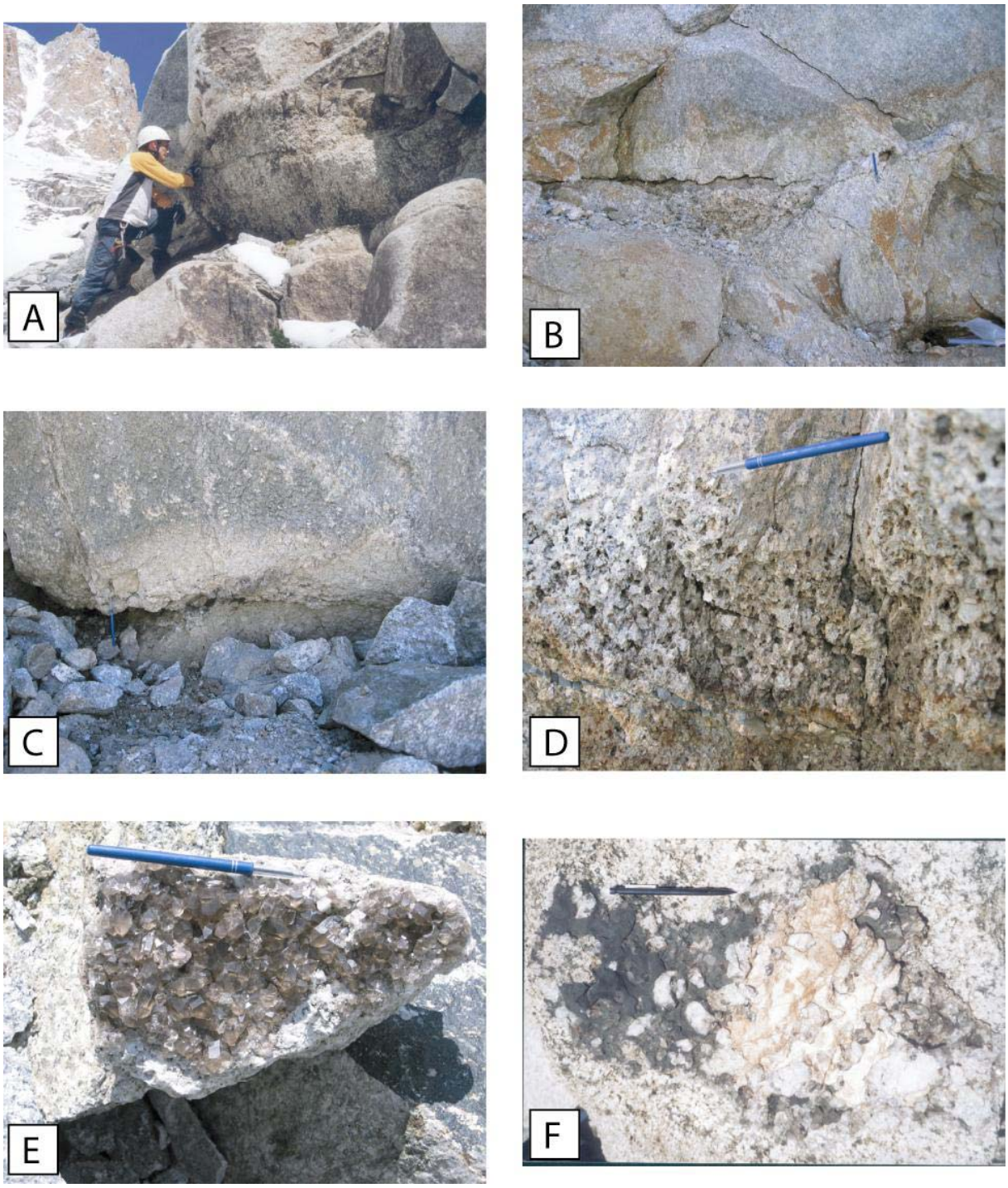


Figure II.13 : Photographies des épisyénites à différentes échelles. A) Lentille de granite épisyénitisé à la Pointe Inférieure des Améthystes. B) & C) Blanchiment du granite qui caractérise la présence d'épisyénites au pied de la Pointe Kurz : B) veine de quartz et C) veine ouverte à quartz. D) Détail d'une épisyénite de la Pointe Supérieure des Améthystes. Noter la forte porosité. E) Minéralisations dans une veine au cœur d'un épisyénite de la Pointe Supérieure des Améthystes (quartz améthystes + adulaire). F) Précipitation de quartz + chlorite + feldspaths + calcite dans une veine de Pavillon.

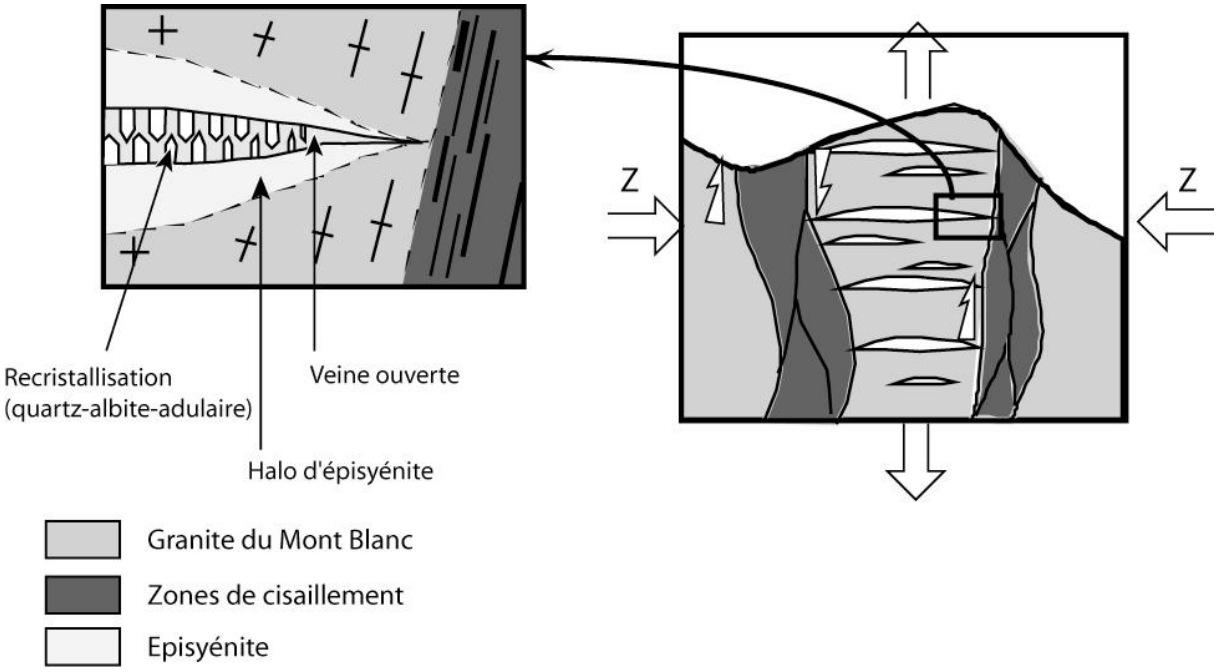


Figure II.14 : Schéma interprétatif des relations structurales entre zones de cisaillement, épisyénites et veines au sein du granite du Mont Blanc.

Figure II.15 : A) Distribution des épisyénites dans les Aiguilles Marbrées (bordure ouest du massif). B. Relations structurales entre les épisyénites et les zones de cisaillement au col du Géant. C) Détail du réseau d'épisyénites dans les Aiguilles Marbrées.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

paragonite (Marshall *et al.*, 1998). Dans le granite, des zones de cisaillement alpines précoces ont été datées à plus de 30 Ma par Baggio *et al.* (1967) avec la méthode Rb-Sr sur roche totale, alors que les zones de cisaillement plus tardives à mica blanc ont quant à elles étédatées à 15.8-16 Ma (cette étude, Rolland *et al.*, *en prép.*). Les épisyénites datées par Leutwein *et al.* (1974) sont également alpines (15-18 Ma). Plusieurs phases de déformation alpine sont donc enregistrées dans le massif du Mont Blanc, qui se superposent dans les gneiss encaissants aux déformations plus anciennes. Comme le granite est tardi-hercynien, les structures de déformation qui sont datées ici se sont mises en place au cours de l'orogenèse alpine et ne sont pas des structures héritées (hercyniennes) réactivées au cours de la déformation alpine comme ce peut être le cas dans les gneiss.

Les conditions P-T liées au métamorphisme alpin ont été estimées par diverses méthodes. Des pressions et températures de 150-400 MPa et 300-400°C ont été estimées par l'étude des inclusions fluides des minéraux des veines hydrothermales alpines, par la reconstruction d'isochores de l'assemblage quartz-chlorite-adulaire-albite et par la thermométrie Na/K sur feldspaths (Poty *et al.*, 1974 ; Fabre *et al.*, 2002). Rolland *et al.* (2003) ont estimé dans les zones de cisaillement un pic de métamorphisme de 450°C et 400-600 MPa par une approche basée sur les multi-équilibres (Vidal & Parra, 2000 ; Vidal *et al*., 2001). Les différentes approches utilisées montrent que le massif du Mont Blanc a été affecté par un métamorphisme de moyenne température et de moyenne pression de type schiste vert.

Ce métamorphisme a affecté l'ensemble du massif et se traduit par la cristallisation de minéraux métamorphiques caractéristiques du faciès schiste vert aux dépens des minéraux du granite : apparition d'épidote dans la partie nord-ouest du massif, de chlorite et de mica blanc dans le reste du massif (figure II.3). Au cours du métamorphisme, les biotites sont transformées en biotites vertes qui peuvent ensuite se chloritiser, et les plagioclases s'albitisent. Ces transformations sont les plus importantes dans les zones de cisaillement. Une étude plus détaillée de la minéralogie et de la pétrographie est présentée dans le chapitre II.B.

II.A.4 Atouts du massif du Mont Blanc pour l'étude des interactions fluide-roche

Les données géologiques connues sur le massif du Mont Blanc, ainsi que nos observations de terrain, indiquent que le massif du Mont Blanc présente des atouts majeurs pour l'étude des transferts de matière lors de la formation d'une chaîne de montagne (transferts liés à des interaction fluide-roche et/ou à la déformation).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

- Bien que la partie granitique du massif du Mont Blanc soit constituée de roches anciennes, elle n'est pas affectée par la déformation hercynienne et est donc appropriée pour l'étude de la déformation alpine. Seuls deux événements alpins ont été identifiés, aisément distinguables sur le terrain : un métasomatisme probablement précoce et la formation de zones de cisaillement à mica blanc associée à une déformation cassante.

- La déformation alpine est localisée dans trois structures aisément identifiables: a) les *zones de cisaillement*, qui localisent la déformation (aplatissement horizontal et étirement vertical) et qui témoignent de transferts de matière à différentes échelles, b) une *zone métasomatique* traduisant de très importants transferts de matière liés à une circulation de fluide, et c) les *épisyénites* qui traduisent une interaction fluide-roche liés à une déformation cassante (fracturation et ouverture d'une veine).

- Ces trois structures alpines sont étroitement liées à la déformation du massif et à des interactions entre une phase fluide et le granite encaissant. Le tableau II.2 compare la minéralogie générale des différentes structures alpines avec celle du granite. Il montre que les transformations minéralogiques (et par conséquent chimiques) résultant des interactions fluide-roche et de la déformation sont importantes. Il est possible d'estimer l'importance de ces interactions en comparant les compositions chimiques des roches déformées et/ou altérées avec celle du protolithe granitique (chapitre II.C).

- Comme le granite du Mont Blanc peut être considéré comme chimiquement homogène, il est possible d'effectuer ces comparaisons à l'échelle du massif, sans devoir se limiter à un affleurement ou à une zone donnée. De ce fait, on peut comparer la variabilité des interactions fluide-roche entre les différentes structures alpines, mais également en fonction de la position géographique, de la minéralogie de structures similaires, etc.

Les caractéristiques décrites ci-dessus font du massif du Mont Blanc un laboratoire naturel idéal et unique pour l'étude des systèmes en déséquilibre et des transferts de matière associés.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tableau II.2 : Comparaison de la minéralogie des différentes roches du massif du Mont Blanc.

	Granite	**Zone de cisaillement**	**Zone métasomatique**	**Episyénites**
Minéraux Magmatiques	Quartz	Quartz	Quartz	(Quartz)
	Feldspath potassique	Feldspath potassique	Feldspath potassique	Feldspath potassique
	Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase
	Biotite	Biotite		(Biotite)
	minéraux accéssoires	minéraux accéssoires		(minéraux accéssoires)
Minéraux métamorphiques & hydrothermaux	Biotite 1	Biotite 2	Phlogopite	Adulaire
	Biotite 2	Epidote	Chlorite	Albite
	Epidote	Chlorite		Quartz 2
	Chlorite	Mica blanc		Chlorite vermiculaire
	Mica blanc			

Sont indiqués entre parenthèses les minéraux partiellement voire totalement dissous au cours de l'épisyénitisation.

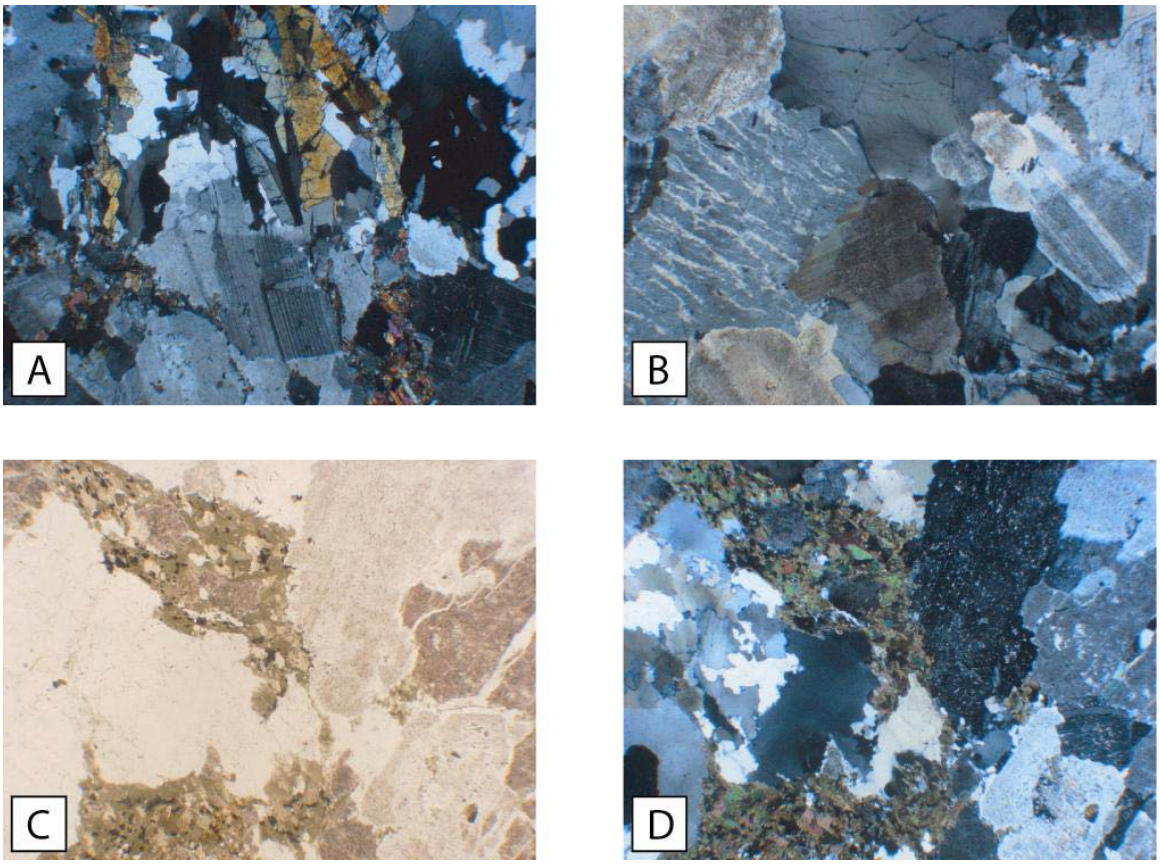


Figure II.16 : Photographies de lames minces de granite non déformé. A. granite riche en épidote de la bordure ouest du massif (lumière polarisée analysée, LPA). B. granite de la bordure est du massif (LPA). C. biotite verte et feldspaths altérés (lumière polarisée non analysée, LPNA). D. biotite verte et feldspaths altérés (LPA).

Tableau II.3 : Compositions des phyllosilicates du granite sain.

Minéral		Biotites			Chlorites			Micas Blancs	
Echantillon		MB02.14	MB02.55D		MB02.14	MB02.55D		MB02.14	MB02.55D
Poids d'oxydes (pds%)									
SiO2	%	35.89	34.88		25.32	24.53		48.65	49.34
TiO2	%	1.34	1.01		0.01	0.04		0.27	0.08
Al2O3	%	16.02	16.63		18.79	19.19		27.91	26.99
FeO	%	21.24	23.75		30.66	32.84		4.90	4.99
MnO	%	0.27	0.50		0.94	1.13		0.04	0.07
MgO	%	9.22	8.06		11.81	10.89		2.67	2.28
CaO	%	0.05	0.00		0.06	0.07		0.08	0.00
Na2O	%	0.03	0.06		0.02	0.02		0.09	0.17
K2O	%	10.12	9.42		0.05	0.01		10.62	10.49
Total	%	94.18	94.30		87.67	88.72		95.23	94.42
XMg		0.44	0.38		0.43	0.37		0.47	0.45
	%Si	76.43	73.41	%Sil	66.13	62.23	%Si	7.05	6.85
	%Al	18.81	24.08	%Al	25.93	34.14	%Al	64.51	59.67
	%diO	4.76	2.50	%diO	7.94	3.63	%Cel	28.45	33.48

%diO: teneur en phyllosilicate dioctaédrique
%Cel : teneur en céladonite
%Si: teneur en phyllosilicate siliceux
%Al: teneur en phyllosilicate alumineux

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.B Les interactions fluide-roche d'un point de vue pétrographique et minéralogique

Afin d'appréhender l'efficacité des transformations liées à la déformation et aux interactions fluide-roche, il est nécessaire d'étudier dans un premier temps la minéralogie des différentes structures alpines et de la comparer avec celle du protolithe granitique. Cette étude est basée sur l'observation de lames minces, l'étude des compositions chimiques des minéraux obtenues à la microsonde électronique, et les observations effectuées lors d'études antérieures par Poty (1969) et Bussy (1990).

II.B.1 Le protolithe granitique

Par la suite, les termes de « protolithe », « protolithe granitique » ou encore « granite sain » désigneront le granite du Mont Blanc, *non déformé et non altéré*, mais déjà affecté par le métamorphisme alpin. Il s'agit donc ici de l'état initial, avant que le granite ne soit déformé ou transformé par des interactions fluide-roche (transformations minéralogiques et chimiques majeures ; figure II.16).

Quartz. Bien que le granite sain ne soit que peu affecté par la déformation en comparaison aux zones de cisaillement, les minéraux magmatiques présentent à l'échelle du grain des caractéristiques qui témoignent d'une mise sous contrainte. Ainsi, le quartz, qui est le plus souvent interstitiel et qui peut atteindre de quelques millimètres à un centimètre de long, est légèrement déformé comme en témoigne l'apparition d'une extinction ondulante en lumière polarisée analysée (liée au déplacement des dislocations sous l'effet de la contrainte). Parfois, ces grands quartz sont partiellement voire totalement recristallisés et forment alors des plages de quartz granulé à grains fins isométriques ne présentant pas d'extinction roulante. Les grandes plages de quartz témoignent de la texture magmatique alors que les quartz granulés résultent de la déformation alpine et peuvent ainsi être considérés comme le résultat du métamorphisme.

Feldspath potassique. Il se présente essentiellement sous forme de porphyrocristaux rectangulaires pluricentimétriques maclés (macle de Carlsbad et parfois macle du microcline) qui ont été déformés. Dans l'ensemble ces feldspaths d'origine magmatique sont transformés en microcline (Poty, 1969 ; Bussy, 1990). Ils présentent presque toujours une phase sodique

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

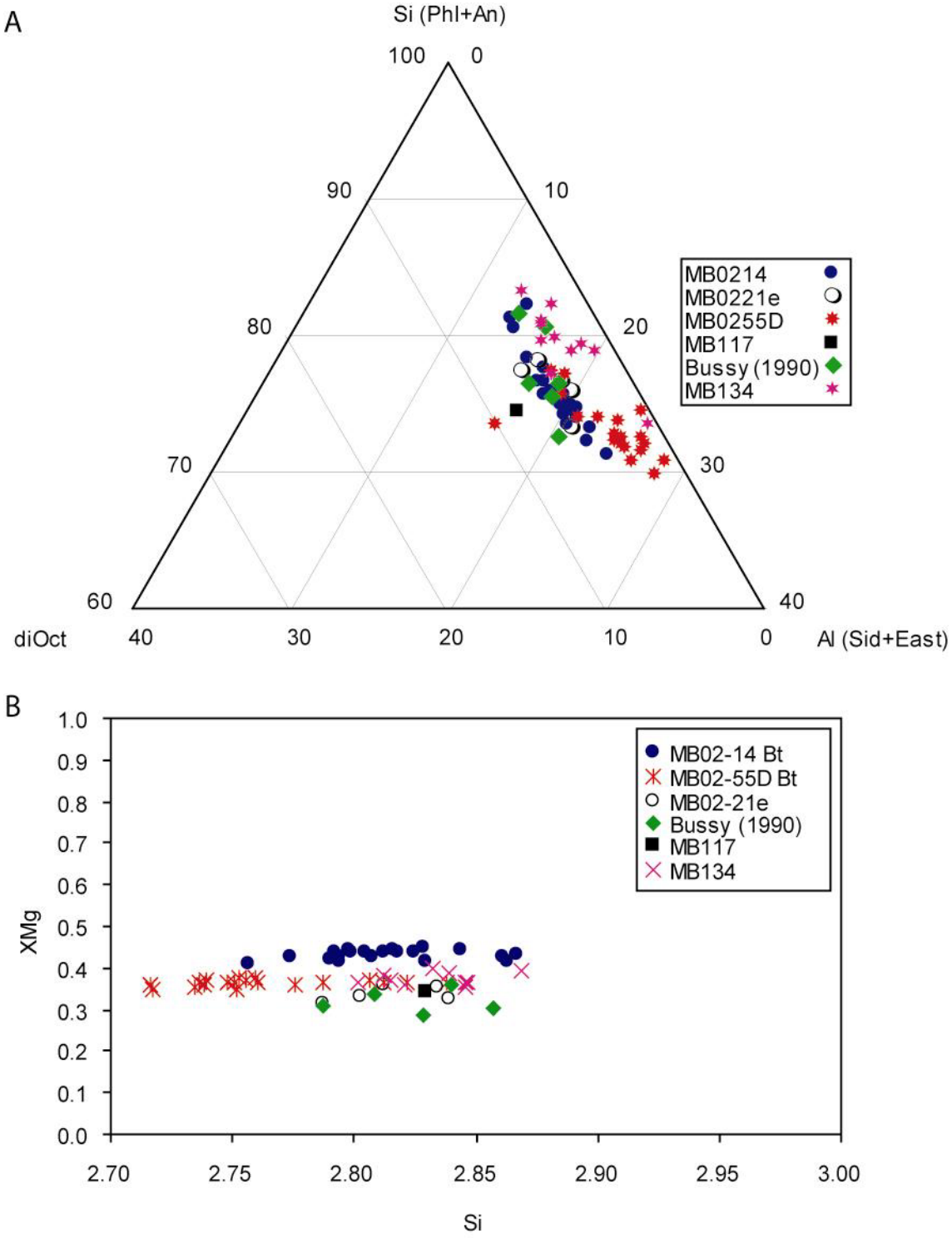


Figure II.17 : Composition des biotites du granite sain. A) Diagramme ternaire : X diOct : biotites di-octaédriques ; Phl + An : phlogopite + annite (biotites siliceuses) ; Sid + East : sidérophyllite + eastonite (biotites alumineuses). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

sodique sous forme de perthites en fuseau ou de veinules, ainsi que de nombreuses inclusions minérales (figure II.16B). Ces inclusions sont essentiellement constituées de biotite le plus souvent chloritisée, de plagioclase, d'autres grains de feldspath et de quartz.

Outre ces phénocristaux, le feldspath potassique se présente également sous forme de grains plus fins millimétriques dans la matrice granitique. Outre leur taille, ces minéraux ont les mêmes caractéristiques que les mégacristaux.

Les analyses compositionnelles effectuées à la microsonde donnent des compositions d'orthose de Or_{90-98} pour les phases potassiques. Des analyses globales effectuées par Poty (1969) montrent une composition de $Or_{69}Ab_{30}An_1$ pour les mégacristaux (phase potassique + perthites sodiques). Tous les feldspaths potassiques sont kaolinitisés à divers degrés et peuvent présenter des fractures.

Plagioclase. Le plagioclase se présente sous forme de cristaux plurimillimétriques, maclés (macle de l'albite et macle de Carlsbad). Les parties centrales de ces cristaux sont fortement altérées, saussuritisées et séricitisées, alors que les bordures sont non altérées mais présentent des fractures. Les couronnes périphériques analysées pour cette étude ont une composition d'albite quasiment pure. Cependant, Poty (1969) et Bussy (1990) ont relevé une zonation compositionnelle entre le cœur et la bordure des plagioclases, de An_{32} à An_0 avec une teneur de An_{22-20} courante. Tous les plagioclases magmatiques avaient donc une composition d'oligoclase avant d'être albitisés à l'échelle du massif au cours de l'orogenèse alpine.

Biotite. La biotite se présente sous trois formes différentes dans le granite sain. Les biotites magmatiques originelles sont des *biotites brunes*, sombres, qui contiennent de nombreuses inclusions d'apatite et de zircon (Bussy, 1990). Ces biotites sont très rares car elles ont été transformées en un second type de biotite et ne peuvent être visibles qu'au cœur de ces dernières. Les biotites originelles se sont transformées en *biotites vertes de grande taille*, qui ont les mêmes caractéristiques que les biotites brunes (inclusions minérales abondantes d'apatite et de zircon mais également de rutile et de sphène). Ces biotites sont considérées comme anciennes, bien qu'elles résultent de la transformation des biotites magmatiques (Poty, 1969 ; Bussy, 1990). Enfin, on trouve des *biotites vertes à grains fins* sans inclusions minérales qui remplacent les biotites vertes de première génération dans les zones légèrement déformées. Ces biotites sont constituées d'agrégats de grains fins non

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

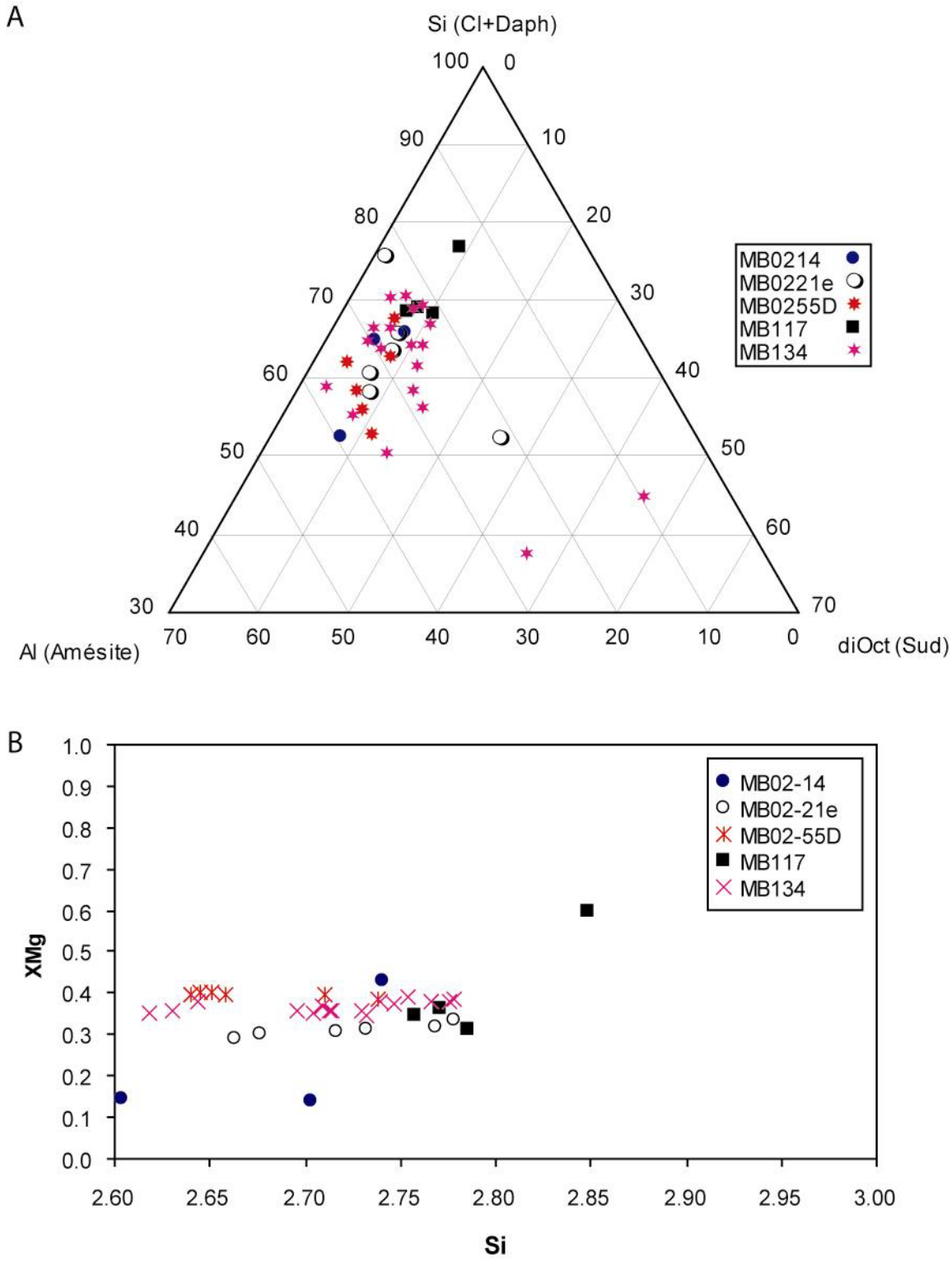


Figure II.18 : Composition des chlorites du granite sain. A) Diagramme ternaire : Amésite (chlorites alumineuses) ; Cl + Daphn : clinochlore + daphnite (chlorites siliceuses) ; Sud : sudoite (chlorites di-octaédriques). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

orientés ou alignés dans les plans de schistosité. Elles sont par ailleurs le plus souvent associées au quartz granulé. Ce sont donc des biotites alpines issues de la déstabilisation des biotites plus anciennes. D'après Bussy (1990), ces biotites alpines sont caractérisées par un perte de titane, qui est remplacé par du fer. Les analyses effectuées au cours de cette étude ne montrent cependant pas un tel comportement : les biotites vertes et les biotites granulées ont les mêmes compositions chimiques (tableau II.3). La composition chimique des biotites est relativement homogène à l'échelle du massif (échantillons MB02-14, MB02-21e, MB02-55D, MB117, Annexe 1). Les biotites sont constituées d'environ 75% de biotites siliceuses, de 15-20% de biotites alumineuses et de 0-5% de biotites di-octaédriques (figure II.17). Dans les échantillons non déformés et non altérés, X_{Mg} (Mg/(Mg+Fe)) est de l'ordre de 0.35-0.45. Les biotites sont donc sensiblement ferrifères.

Toutes ces biotites peuvent se déstabiliser à divers degrés en chlorite.

Minéraux secondaires. Outre les minéraux décrits précédemment qui constituent la majeure partie de la composition minéralogique du granite sain, on trouve de nombreux minéraux secondaires tels que des épidotes, de la chlorite, des micas blancs et de la calcite. Les épidotes sont de trois types : 1) la *zoïsite*, qui est un minéral d'altération des plagioclases, 2) la *pistachite*, qui est abondante notamment dans la partie ouest du massif et qui est probablement en grande partie d'origine alpine (Poty, 1969), et 3) l'*allanite*, qui est fréquente et qui se présente sous forme de cristaux automorphes brun rouge à proximité des biotites. La *chlorite* remplace souvent la biotite et peut également se déstabiliser en un mica incolore. Sa composition est de 60-70% de chlorites siliceuses (type clinochlore-daphnite), 25-35% de chlorites alumineuses (type amésite) et de 5-10% de chlorites di-octaédriques (type sudoite, figure II.18). La *séricite*, minéral d'altération des plagioclases, est la forme la plus fréquente de mica blanc dans le granite non déformé. Le mica blanc est essentiellement constitué de 60-70% de muscovite (mica blanc alumineux), de 30-35% de céladonite et de 0-10% de micas blancs siliceux (figure II.19). Les rapports X_{Mg} de la chlorite et du mica blanc sont comparables et de même ordre de grandeur que ceux de la biotite : $X_{Mg\text{-chlorite}} = 0.30\text{-}0.40$ et $X_{Mg\text{-mica blanc}} = 0.43\text{-}0.52$. Tous les phyllosilicates ont donc des X_{Mg} similaires. La *calcite* est peu abondante dans le granite sain, et est essentiellement présente dans les parties hautes du massif.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

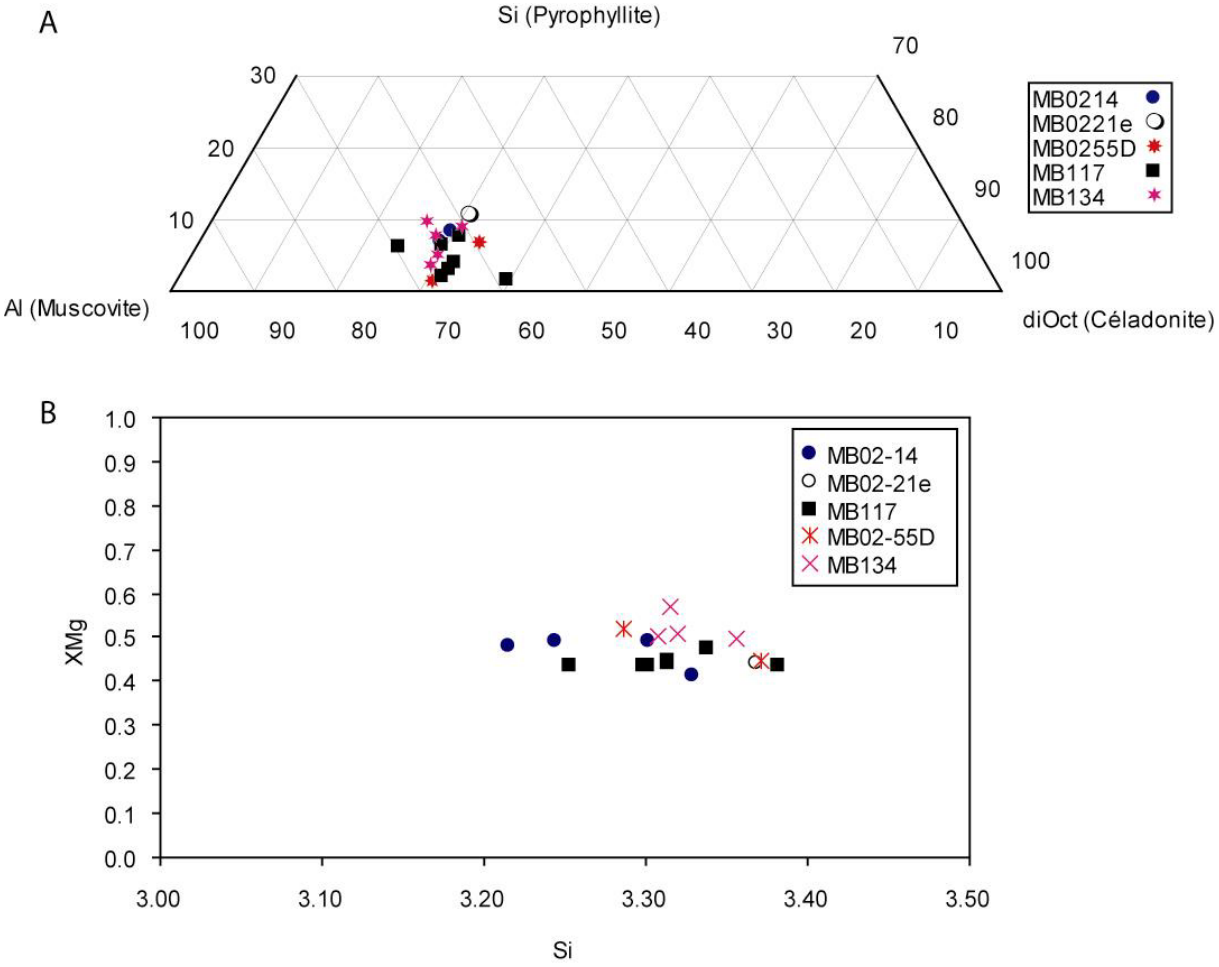


Figure II.19 : Composition des micas blancs du granite sain. A) Digramme ternaire : Muscovite (mica blanc alumineux) ; Pyrophyllite (mica blanc siliceux) ; Céladonite (mica blanc di-octaédrique). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

Minéraux accessoires. Le granite sain contient de nombreux minéraux accessoires tels que le *zircon*, le *sphène* le *rutile* et l'*apatite*. Ces minéraux sont essentiellement présents en association avec la biotite.

II.B.2 Les zones de cisaillement

Dans les zones de cisaillement, on retrouve les minéraux magmatiques, qui présentent ici des structures de déformation différentes de celles du protolithe grnaitique (figure II.20). La formation de minéraux métamorphiques a été favorisée dans les zones de cisaillement par la déformation et l'éventuelle infiltration de fluides. Les zones de cisaillement sont donc beaucoup plus riches en minéraux métamorphiques que le granite sain.

Quartz. Dans les zones de cisaillement, le quartz n'apparaît plus que sous forme de plages granulées, ce qui traduit une forte recristallisation dynamique des quartz magmatiques. Ces plages de grains fins (sans extinction roulante) forment des lentilles convexes orientées dans la schistosité (le plus souvent perpendiculairement à la direction de compression).

Feldspath potassique et plagioclase. Les feldspaths sont similaires à ceux du protolithe. Cependant, du fait de la déformation importante dans les zones de cisaillement, ces minéraux sont réorientés et souvent fracturés. Ainsi, les porphyrocristaux de feldspaths sont fréquemment tronçonnés (figure II.20D).

Biotite. La biotite ancienne est presque toujours remplacée par de la biotite alpine, métamorphique, qui se présente sous forme de cristaux bruns verts. La biotite souligne la schistosité et s'oriente le long de plans C-S. Elle peut se transformer partiellement en chlorite ou en mica blanc selon sa position dans le massif (en chlorite au cœur du massif, et en mica blanc vers la bordure est). La composition chimique de cette biotite est proche de celle de la biotite alpine présente dans le granite sain. Elle est caractérisée par un enrichissement en Mg et en Si et par une perte en Fe (tableau II.4). Même s'il existe des différences de composition entre les biotites présentes dans les zones de cisaillement, ces différences ne sont pas caractéristiques de la position géographique dans le massif. En effet la composition chimique de toutes ces biotites est comprise dans un intervalle de 70-90% de biotites siliceuses, de 10-25% de biotites alumineuses et de 2-10% de biotites di-octaédriques (figure II.21). Cependant, les X_{Mg} de ces biotites varient fortement avec la localisation. En effet, ce rapport augmente de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

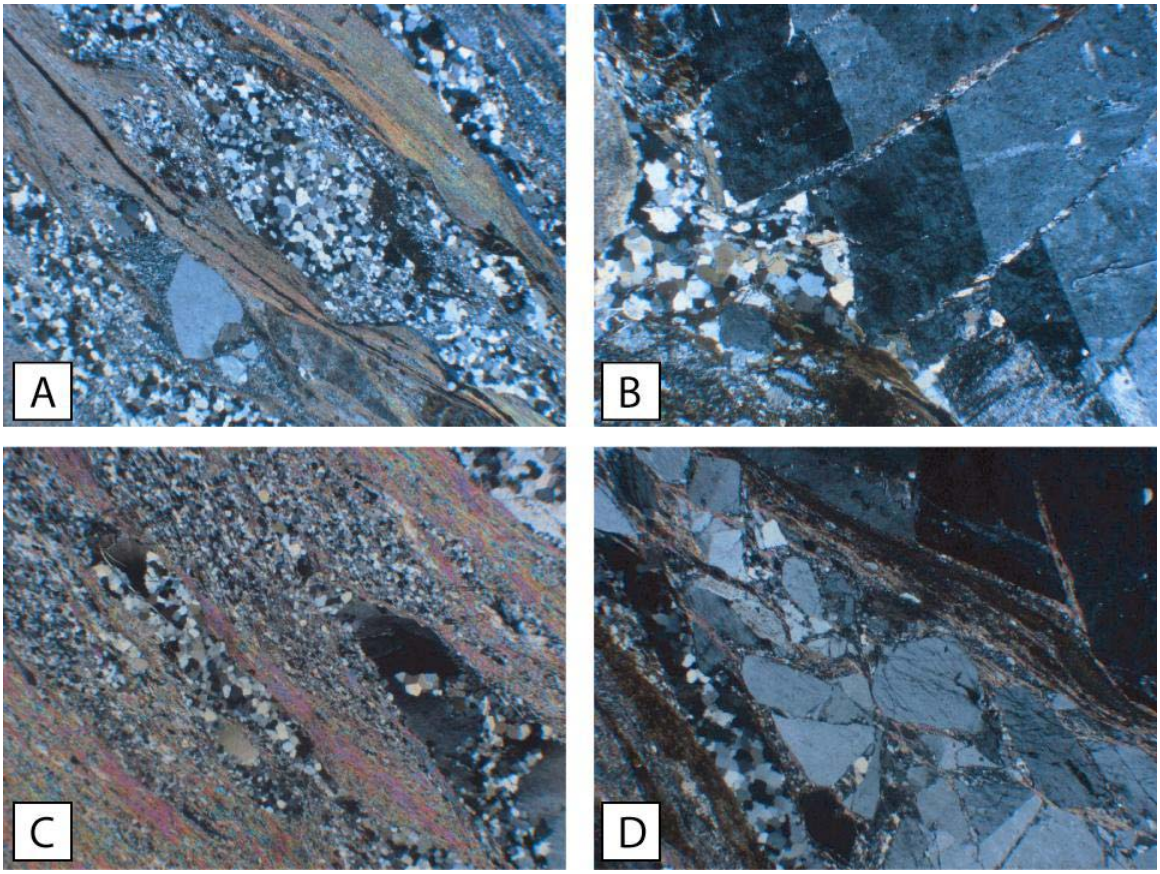


Figure II.20 : Photographies de lames minces de zones de cisaillement à mica blanc en lumière polarisée analysée. A) Bandes de cisaillement à mica blanc. B) Fracturation des feldspaths alcalins. C) Bande de cisaillement à mica blanc avec recristallisation dynamique du quartz. D) Fracturation des feldspaths et initiation d'une bande de cisaillement à mica blanc.

Tableau II.4 : Compositions des phyllosilicates des zones de cisaillement.

Minéral		Biotites			Chlorites				Micas Blancs			
Echantillon		MB140	MB122		MB140	MB122	C46		MB140	MB122	C46	
Poids d'oxydes (pds%)												
SiO2	%	37.52	36.75		26.26	27.28	24.28		48.14	49.33	47.56	
TiO2	%	0.97	1.68		0.09	0.06			0.09	0.09		
Al2O3	%	14.98	15.51		19.81	16.93	17.17		26.98	25.41	28.41	
FeO	%	18.74	19.38		23.09	26.17	37.54		3.98	3.78	5.31	
MnO	%	0.48	0.36		1.21	0.71	0.57		-	-	-	
MgO	%	11.73	9.84		16.82	15.27	7.31		2.83	3.15	1.66	
CaO	%	0.28	0.40		-	0.08	0.12		0.29	0.29	0.30	
Na2O	%	-	-		-	-	0.29		-	0.50	-	
K2O	%	9.43	8.89		0.15	0.05	0.07		10.73	10.10	10.75	
Total	%	94.13	92.81		87.43	86.55	87.35		93.04	92.65	93.99	
XMg		0.55	0.48		0.59	0.52	0.32		0.56	0.60	0.36	
	%Si	85.19	81.84	%Si	67.39	86.62	44.06	%Si	3.22	1.95	3.37	
	%Al	11.11	5.42	%Al	25.95	7.34	30.37	%Al	61.77	54.19	67.68	
	%diO	3.67	12.74	%diO	6.67	6.05	25.57	%Cel	35.01	43.86	28.95	

%diO: teneur en phyllosilicate dioctaédrique

%Si: teneur en phyllosilicate siliceux

%Al: teneur en phyllosilicate alumineux

%Cel : teneur en céladonite

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

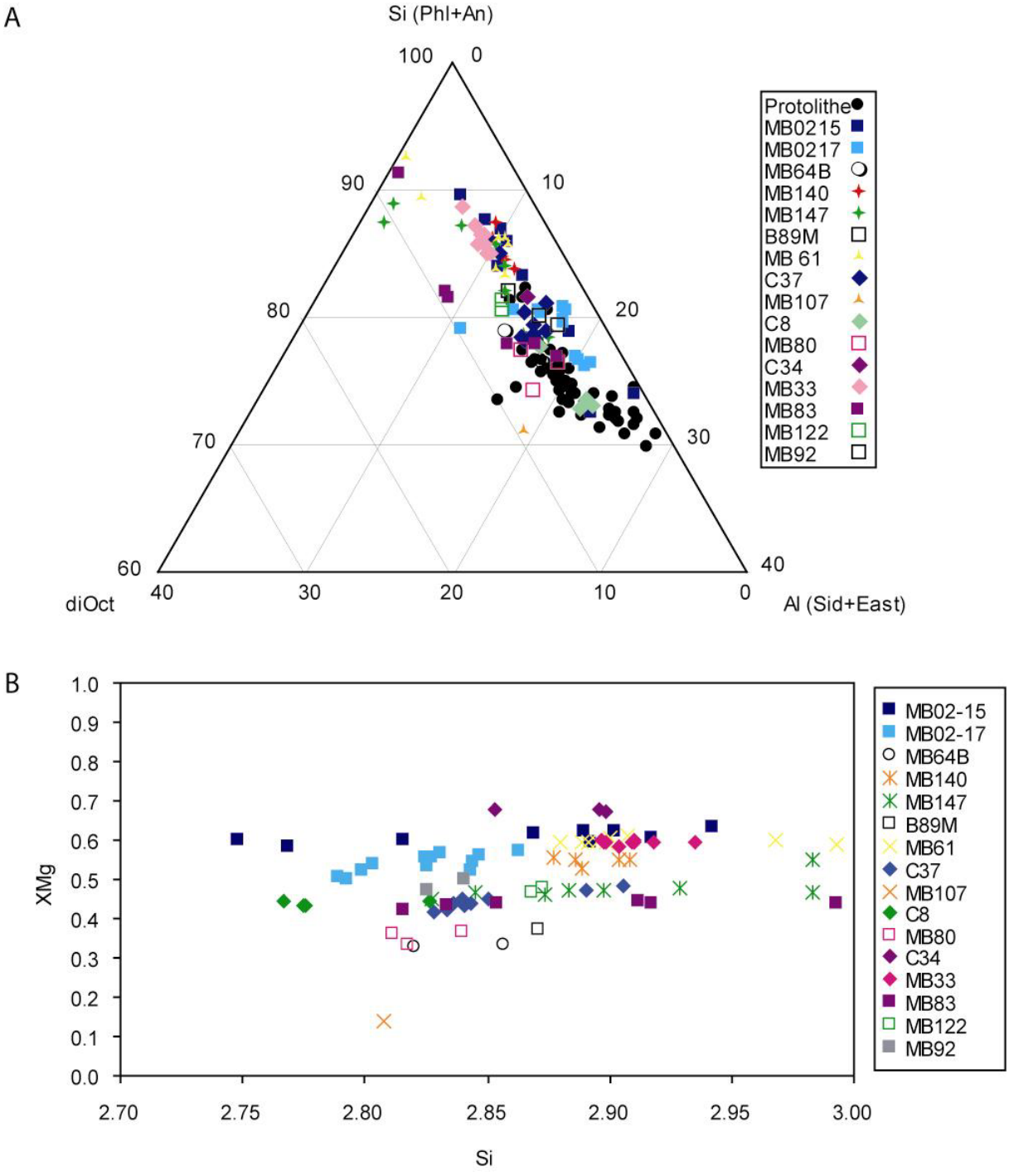


Figure II.21 : Composition des biotites des zones de cisaillement. A) Diagramme ternaire : X diOct : biotites di-octaédriques ; Phl + An : phlogopite + annite (biotites siliceuses) ; Sid + East : sidérophyllite + eastonite (biotites alumineuses). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

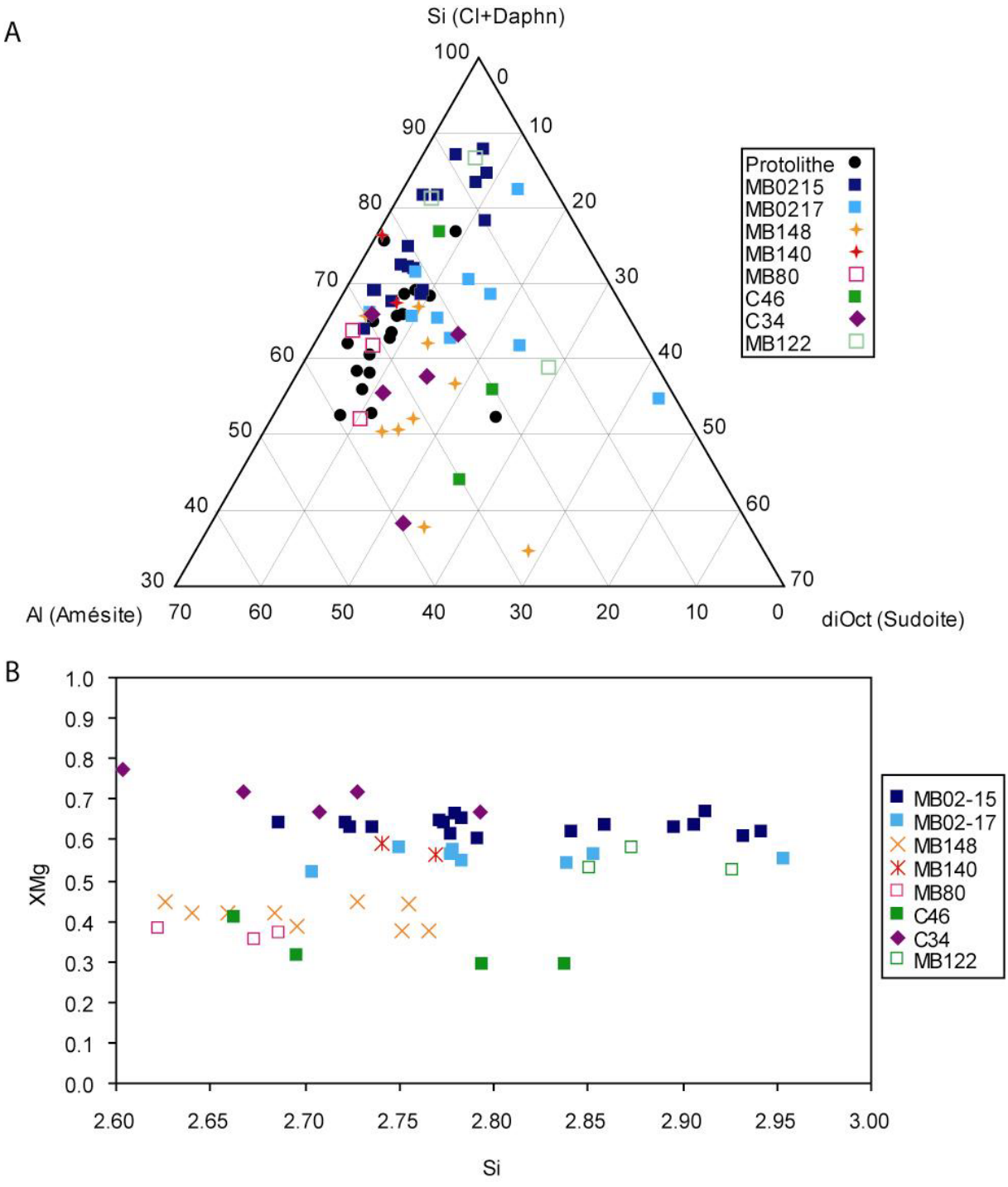


Figure II.22 : Composition des chlorites des zones de cisaillement. A) Diagramme ternaire : Amésite (chlorites alumineuses) ; Cl + Daphn : clinochlore + daphnite (chlorites siliceuses) ; Sud : sudoite (chlorites di-octaédriques). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

0.42-0.44 dans la partie ouest du massif jusqu'à environ 0.60 dans la partie centrale (Bassin d'Argentière), avant de diminuer de nouveau en approchant de la bordure est du massif (X_{Mg} = 0.45-0.55 dans la région de Helbronner, et X_{Mg} = 0.30-0.55 sur le flanc italien à proximité du contact est, figure II.24).

Dans la région où X_{Mg} est élevé, on note un enrichissement du X_{Mg} de la biotite depuis le granite sain vers la zone de cisaillement. En effet, le long d'un profil réalisé aux abords du refuge d'Argentière, on note une augmentation de X_{Mg} avec la déformation depuis 0.44 dans le granite sain (MB02.14) à 0.50 dans le granite déformé (MB02.17), jusqu'à 0.62 au cœur de la mylonite (MB02.15). Une évolution semblable est également observée pour les autres phyllosilicates (chlorite et mica blanc) comme on va le montrer ci-après.

Chlorite. La chlorite est essentiellement présente dans des zones de cisaillement de la partie centrale et de la partie est du massif. Elle apparaît généralement sous forme de larges plaquettes automorphes orientées qui soulignent les plans de schistosité. Leur composition chimique peut montrer des variations importantes selon les zones de cisaillement, mais cette variabilité n'est pas liée à la position géographique des zones de cisaillement. En effet, ces variations sont observées un peu partout dans le massif, alors que les compositions chimiques des chlorites restent globalement comprises dans une même gamme de composition à l'échelle du massif : 55-75% de chlorites siliceuses, 10-35% de chlorites alumineuses et 5-15% de chlorites di-octaédriques (figure II.22). On trouve dans la partie centrale du massif des chlorites pouvant atteindre 85% de chlorites siliceuses. Les rares chlorites observées dans la partie ouest du massif (analysées dans un échantillon unique, C46), montrent une variabilité extrême (de 15 à 75% de chlorites siliceuses, de 15 à 35% de chlorites alumineuses et de 10 à 50% de chlorites di-octaédriques). Comme pour la biotite, on observe une augmentation des X_{Mg} depuis les bordures vers le cœur du massif (X_{Mg} = 0.30-0.40 dans la bordure ouest, X_{Mg} = 0.50-0.70 au cœur du massif, X_{Mg} = 0.35-0.45 dans la partie est et X_{Mg} = 0.30-0.35 à proximité de la bordure est. Cependant dans certaines zones de cisaillement de l'est du massif, les chlorites ont des X_{Mg} compris entre 0.50 et 0.60. Dans la partie centrale du massif, on observe une augmentation du X_{Mg} vers le cœur des zones de cisaillement, comme nous l'avons déjà noté concernant la biotite. Ainsi, le long du profil réalisé au refuge d'Argentière, on note une augmentation du X_{Mg} de 0.43 dans le granite sain à 0.54 dans le granite déformé, jusqu'à 0.61 au cœur de la mylonite.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

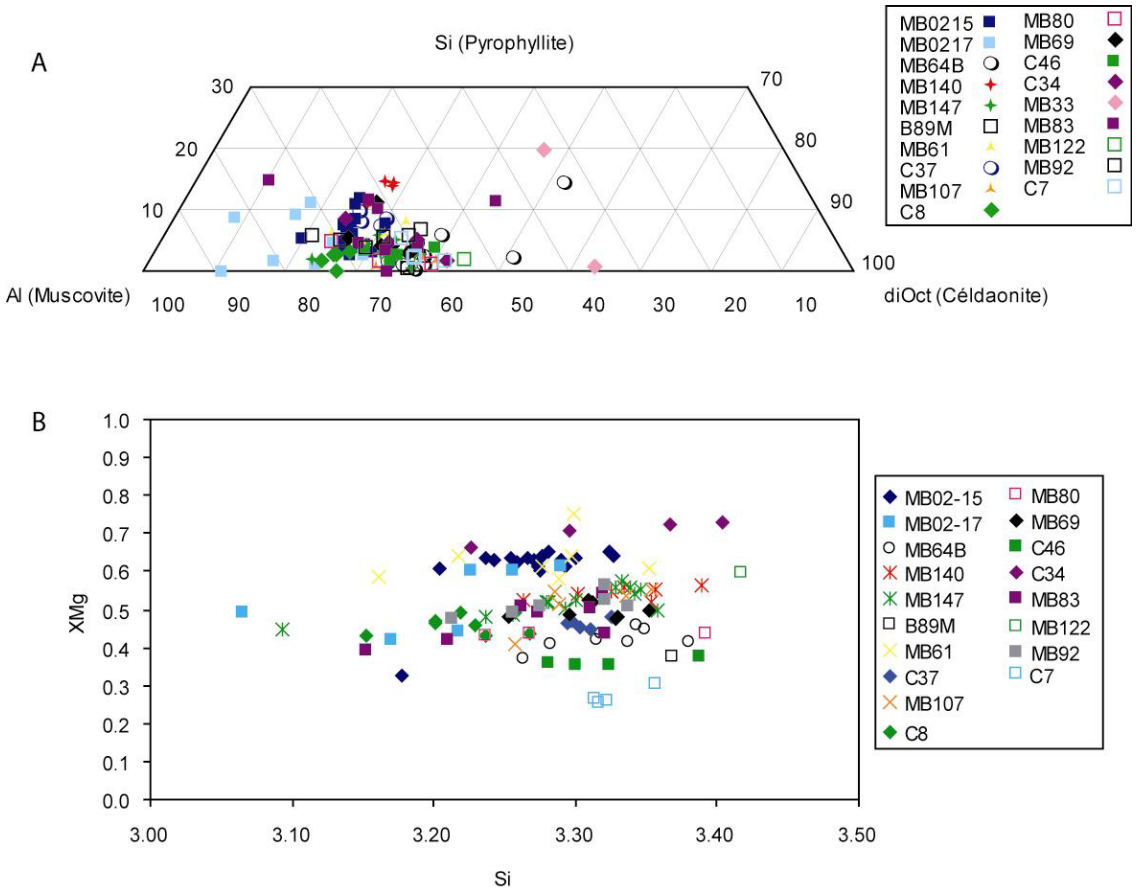


Figure II.23 : Composition des micas blancs des zones de cisaillement. A) Diagramme ternaire : Muscovite (mica blanc alumineux) ; Pyrophyllite (mica blanc siliceux) ; Céladonite (mica blanc di-octaédrique). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.)

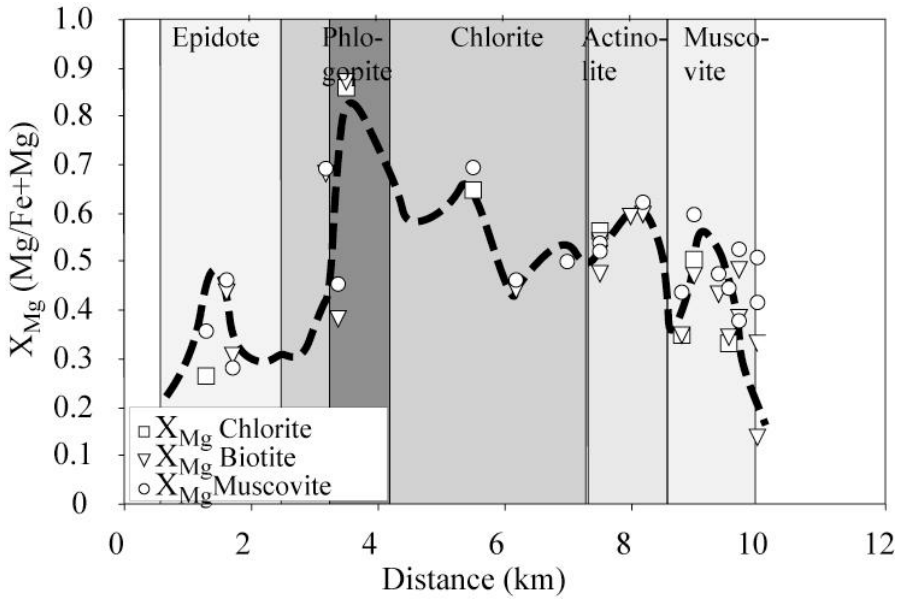


Figure II.24 : Variations des X_{Mg} des phyllosilicates des zones de cisaillement en fonction de leur position géographique (distance par rapport à la bordure ouest du massif). Noter l'enrichissement sensible du magnésium au cœur du massif. Toutes les données minéralogiques ne sont pas reportées sur cette figure, mais la tendance générale est représentée par la ligne pointillée.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Mica blanc. Le mica blanc métamorphique se trouve en abondance dans les zones de cisaillement de l'est et du nord-est du massif. Il est présent dans la schistosité sous forme de grandes plages constituées d'agrégats de fins cristaux, le plus souvent en association avec la chlorite. Le mica blanc présente des caractéristiques compositionnelles similaires à la biotite et la chlorite. En effet, sa composition chimique présente des variations entre différentes zones de cisaillement, mais dans l'ensemble tous les micas blancs sont compris entre 60-75% de muscovite, 0-10% de pyrophyllite (jusqu'à 15% dans la partie ouest du massif) et 25-35% de céladonite (les écarts pouvant être plus importants au niveau de la bordure est du massif ; figure II.23). Les mica blancs les plus siliceuses sont localisées dans la partie centrale du massif. Comme pour la chlorite, on observe une variabilité plus marquée en terme de X_{Mg}. Ainsi, X_{Mg} = 0.35-0.55 dans la partie ouest du massif, X_{Mg} = 0.45-0.65 dans la partie centrale (X_{Mg} variant selon le degré de déformation de 0.49 à 0.60 et 0.65), et X_{Mg} = 0.45-0.56 dans la partie est. Comme il a déjà été observé pour la chlorite, les échantillons les plus proches de la bordure est montrent une variabilité extrême entre des zones de cisaillement avec X_{Mg} = 0.25 et des zones de cisaillement avec X_{Mg} pouvant atteindre 0.60.

En résumé, l'étude détaillée de la composition chimique des phyllosilicates montre que ces minéraux ont des X_{Mg} équivalents au sein d'une même zone de cisaillement. Cette étude met également en évidence *l'existence d'une grande variabilité au niveau de la composition des zones de cisaillement*. Cette variabilité n'est globalement pas liée à la position géographique, puisque dans une région donnée on observe des zones de cisaillement pour lesquelles les phyllosilicates (biotites, chlorites et micas blancs) peuvent présenter des différences de composition importantes. Cependant, plus en détail, on remarque une *augmentation des X_{Mg} de ces phyllosilicates depuis les bords du massif vers la zone centrale*. Au niveau d'une zone de cisaillement à X_{Mg} élevé, on remarque que le *X_{Mg} diminue depuis le cœur de la zone de cisaillement vers le granite* : l'enrichissement en Mg est donc pénétrant et probablement lié à la circulation d'un fluide riche en Mg au cœur de la zone de cisaillement (cf. paragraphe II.B.3).

Epidote. Des épidotes de type *pistachite* précipitent en quantité dans les cataclasites de la bordure ouest du massif. Certaines se forment également en bordure des plagioclases.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.B.3 La zone métasomatique

L'étude détaillée de la composition des phyllosilicates met en évidence l'existence d'une circulation de fluides magnésiens au cœur du massif. Sur le versant nord du glacier de Leschaux, entre les échelles menant au refuge et la confluence du glacier de Pierre-Joseph, on observe clairement un front métasomatique qui, nous allons le montrer, est responsable des variations de X_{Mg} observées dans les zones de cisaillement au travers du massif (figure II.24). La minéralogie des roches de cette zone métasomatique a été fortement transformée. En effet, les minéraux magmatiques ne constituent plus qu'une faible proportion de la roche métasomatisée, dont la majeure partie est constituée de biotite magnésienne (figure II.25). Les compositions chimiques des différents phyllosilicates analysés sont reportées dans le tableau II.5. Les biotites sont constituées de 77-87% de biotites siliceuses, 8-12% de biotites alumineuses et 4-5% de biotites di-octaédriques (figure II.26). La composition des chlorites est de 65-80% de chlorites siliceuses, 15-20% de chlorites alumineuses et 3-10% de chlorites di-octaédriques (figure II.27). Les micas blancs sont rares, mais ceux observés ont une composition de 65-80% de muscovite, 15-23% de pyrophyllite et 3-23% de céladonite (figure II.28). Les phyllosilicates présents au niveau du front métasomatique ont donc des compositions différentes de ceux des autres zones de cisaillement. La différence la plus importante concerne le X_{Mg}. En effet, tous les phyllosilicates ont des X_{Mg} beaucoup plus élevés que dans les zones de cisaillement : $X_{Mg\text{-biotite}} = 0.64\text{-}0.68$ pour la biotite, $X_{Mg\text{-chlorite}} = 0.65\text{-}0.70$ pour la chlorite, et $X_{Mg\text{-mica blanc}} = 0.64\text{-}0.69$ pour le mica blanc. Nous avons pu avoir accès à des échantillons prélevés dans le tunnel du Mont Blanc au niveau de cette zone métasomatique (échantillon PK4660). La composition chimique du protolithe granitique étant relativement homogène à l'échelle du massif, ces variations en X_{Mg} ne résultent donc pas d'hétérogénéités préexistantes dans le granite, mais bien d'une forte activité métasomatique couplée au développement de zones de cisaillement (ici métasomatisme magnésien). Au cœur de cette zone métasomatique, les phyllosilicates sont beaucoup plus siliceux (jusqu'à 98% de biotites siliceuses et 70-90% de chlorites siliceuses) et surtout beaucoup plus magnésiens : $X_{Mg\text{-biotite}} = 0.87$ (proche du pôle phlogopite) et $X_{Mg\text{-chlorite}} = 0.86$ (proche du pôle clinochlore).

La partie centrale du massif du Mont Blanc est donc affectée par un métasomatisme magnésien qui résulte de l'infiltration de fluides magnésiens dans des zones de cisaillement. Les fluides magnésiens remontent depuis la profondeur du massif en s'infiltrant tout d'abord dans les zones de cisaillement avant de pénétrer plus progressivement les roches

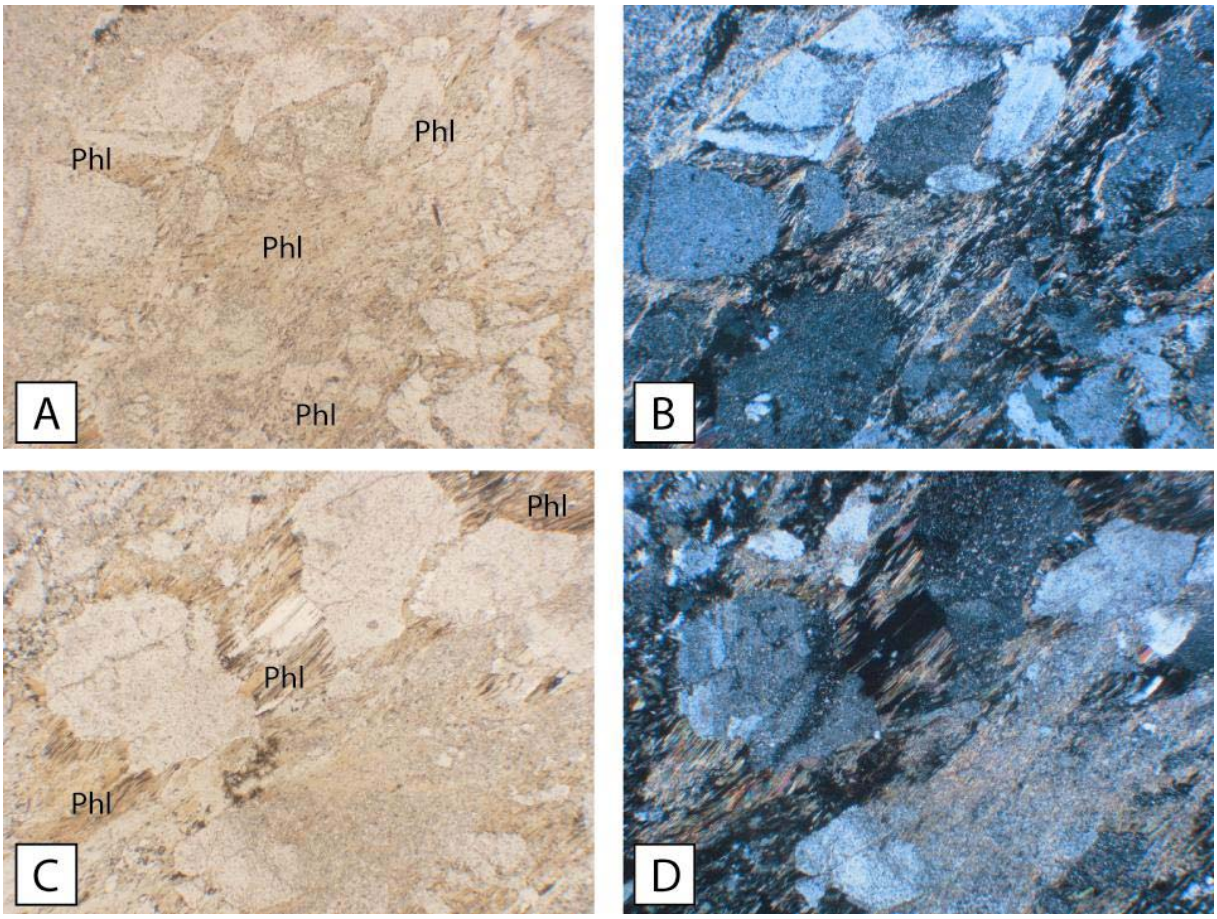


Figure II.25 : Photographies de lames minces de roches métasomatisées de Leschaux. Noter l'abondance de phlogopite. A gauche photographies en lumière polarisée non analysée, à droite photographie en lumière polarisée analysée.

Tableau II.5 : Compositions des phyllosilicates métasomatiques.

Minéral		Biotites				Chlorites					Micas Blancs	
Echantillon		MB03-23	MB03-28	PK4660		MB03-23	MB03-28	PK4660	PK4661		MB03-23	MB03-28
Poids d'oxydes (pds%)												
SiO2	%	39.47	38.68	41.09		27.93	27.32	29.70	29.69		42.90	46.78
TiO2	%	1.68	1.44	0.30		0.02	0.10		0.08		0.72	0.70
Al2O3	%	16.73	15.75	13.40		20.30	20.48	19.02	18.97		22.84	26.27
FeO	%	12.95	13.64	5.74		17.24	17.63	7.57	7.83		8.39	7.08
MnO	%	0.17	0.19	-		0.27	0.29	0.12	0.21		0.03	0.08
MgO	%	14.17	14.93	22.48		20.71	19.96	28.18	27.98		9.47	7.06
CaO	%	0.05	0.04	0.27		0.06	0.06	0.06	0.15		0.16	0.05
Na2O	%	0.02	0.06	-		0.01	0.01				0.06	0.12
K2O	%	10.59	10.10	9.45		0.04	0.12	0.41	0.24		9.95	9.72
Total	%	95.83	94.85	92.73		86.60	85.97	85.06	85.15		94.55	97.89
XMg		0.66	0.66	0.87		0.68	0.67	0.86	0.96		0.67	0.64
	%Si	82.45	83.41	97.88	%Si	77.96	74.87	69.50	89.03	%Si	15.45	23.22
	%Al	10.50	11.96	0.57	%Al	15.39	18.55	11.27	6.84	%Al	81.20	72.27
	%diO	7.05	4.63	1.55	%diO	6.65	6.58	19.24	4.13	%Cel	3.35	4.52

%diO: teneur en phyllosilicate dioctaédrique

%Si: teneur en phyllosilicate siliceux

%Al: teneur en phyllosilicate alumineux

%Cel : teneur en céladonite

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

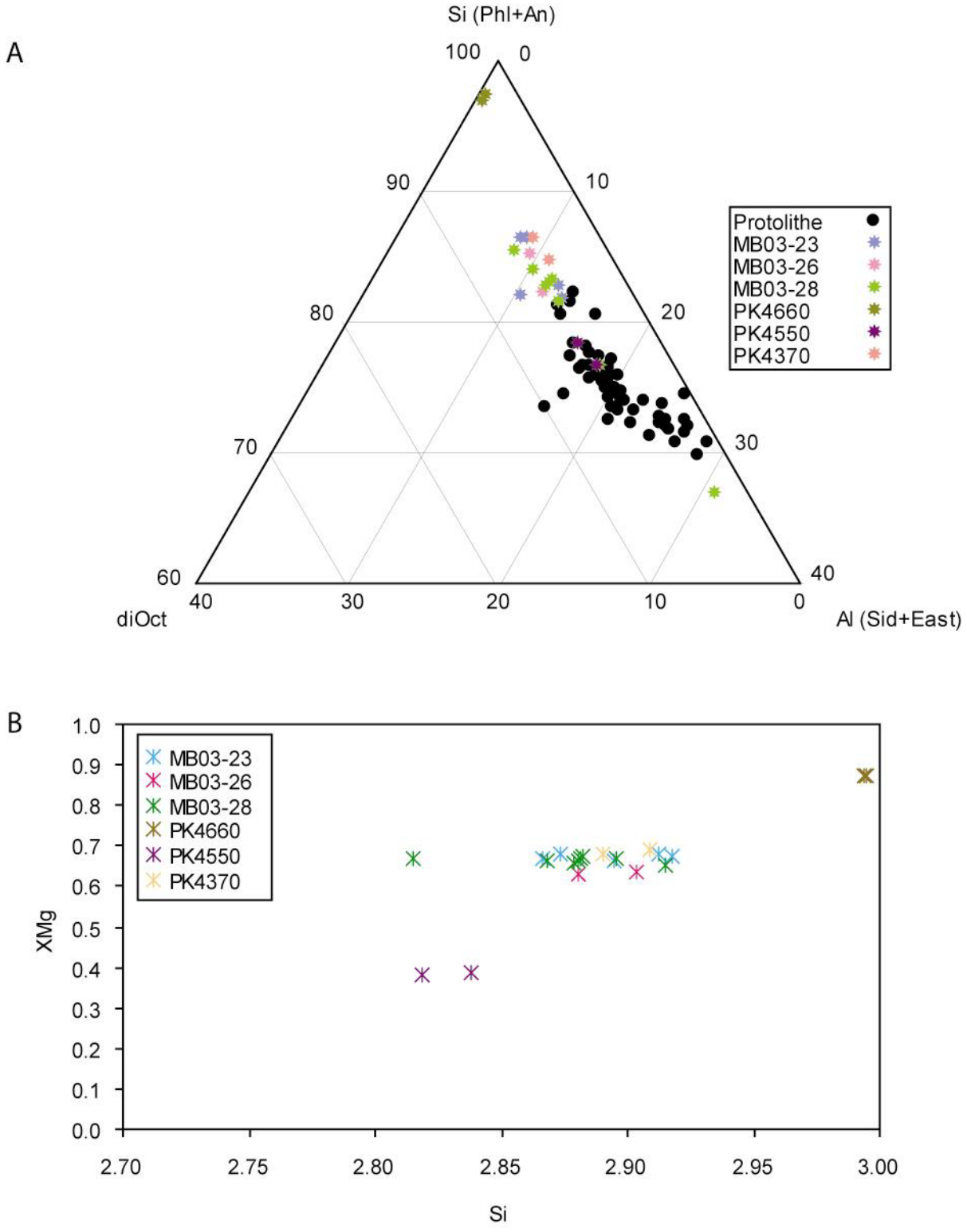


Figure II.26 : Composition des biotites de la zone métasomatique. A) Diagramme ternaire : X diOct : biotites di-octaédriques ; Phl + An : phlogopite + annite (biotites siliceuses) ; Sid + East : sidérophyllite + eastonite (biotites alumineuses). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

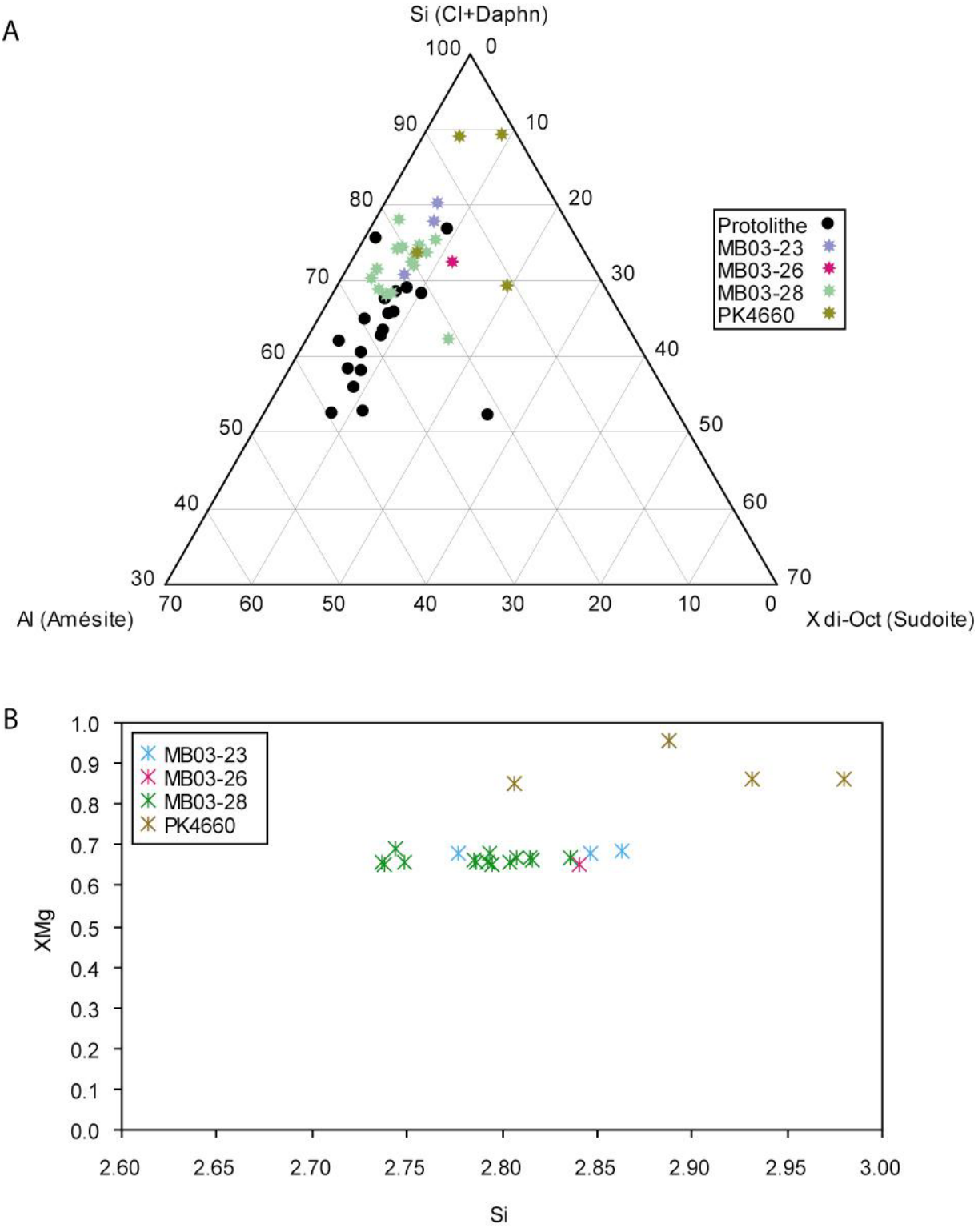


Figure II.27 : Composition des chlorites de la zone métasomatique. A) Diagramme ternaire : Amésite (chlorites alumineuses) ; Cl + Daphn : clinochlore + daphnite (chlorites siliceuses) ; Sud : sudoite (chlorites di-octaédriques). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

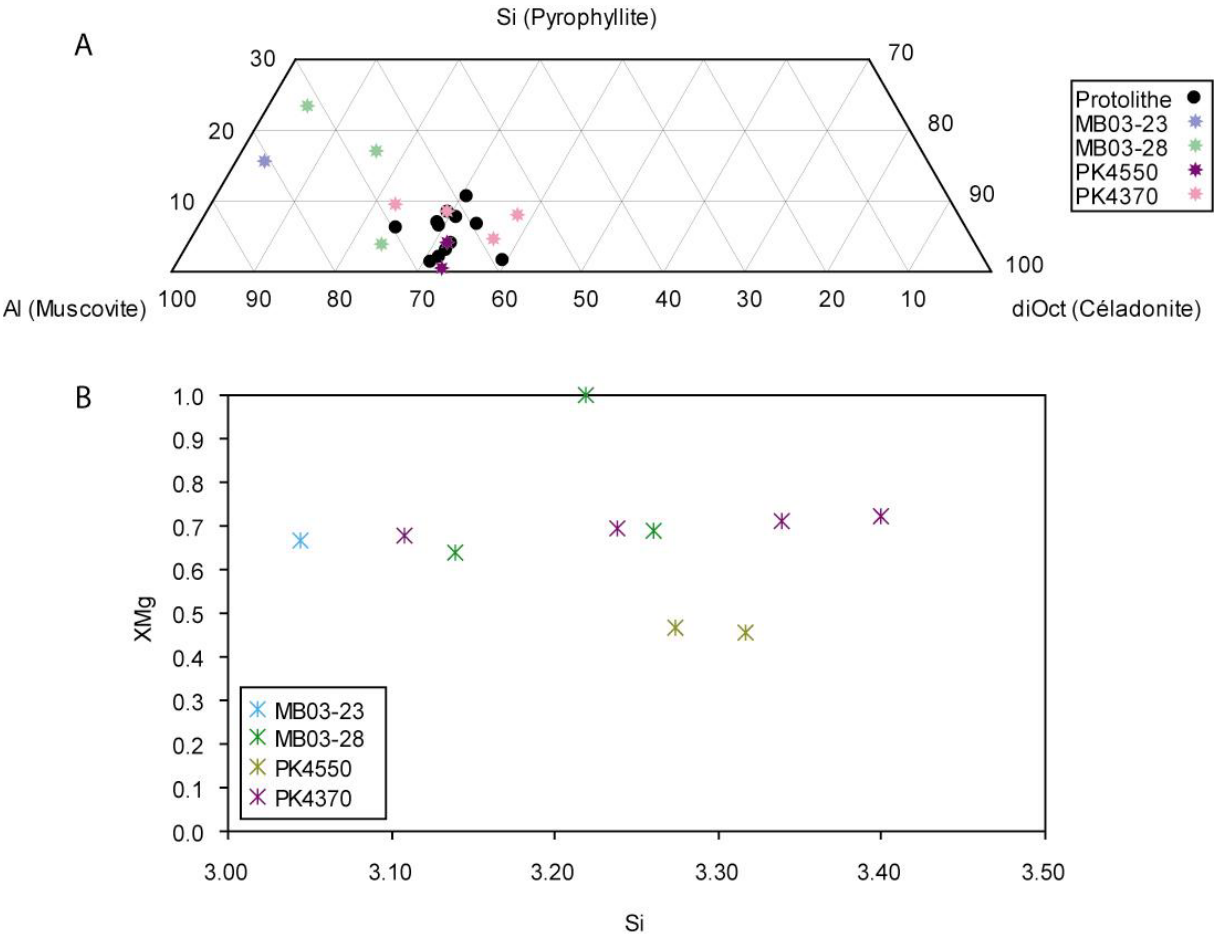


Figure II.28 : Composition des micas blancs de la zone métasomatique. A. Diagramme ternaire : Muscovite (mica blanc alumineux) ; Pyrophyllite (mica blanc siliceux) ; Céladonite (mica blanc di-octaédrique). B. Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

Tableau II.6 : Compositions des phyllosilicates des épisyénites.

Minéral		Biotites		Chlorites		
Echantillon		MB02.55D		MB02.55Aa verm.	MB02.55Aa verm. oxydé	MB02.55D
Poids d'oxydes (pds%)						
SiO2	%	34.88		23.61	23.80	24.53
TiO2	%	1.01		0.02	0.02	0.04
Al2O3	%	16.63		18.47	18.30	19.19
FeO	%	23.75		29.04	26.88	32.84
MnO	%	0.50		0.74	0.69	1.13
MgO	%	8.06		10.97	10.18	10.89
CaO	%	0.00		0.02	0.11	0.07
Na2O	%	0.06		0.00	0.30	0.02
K2O	%	9.42		0.02	0.11	0.01
Total	%	94.30		82.90	80.41	88.72
XMg		0.38		0.40	0.47	0.37
	%Si	73.41	%Si	67.77	43.16	62.23
	%Al	24.08	%Al	28.65	25.86	34.14
	%diO	2.50	%diO	3.58	30.98	3.63

%diO: teneur en phyllosilicate dioctaédrique

%Si: teneur en phyllosilicate siliceux

%Al: teneur en phyllosilicate alumineux

verm.: Vermiculaire

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

environnantes (cf. profil MB02-15, MB02-17 et MB02-14). Cette infiltration se traduit par une transformation progressive des roches traversées par le fluide. On observe donc tout d'abord une augmentation de la teneur en Mg des mylonites (MB02-15) et des roches adjacentes (MB02-17), puis la transformation totale des roches par précipitation massive de biotite magnésienne (p.ex., MB03-23) qui s'enrichit toujours en Mg pour devenir du phlogopite quasiment pur (PK4660).

II.B.4 Les épisyénites

II.B.4.a Minéralogie des épisyénites les plus fréquentes

Les épisyénites se forment par altération du granite sain aux épontes de veines horizontales. En terme de minéralogie, les épisyénites sont caractérisées par la dissolution du quartz et de la biotite, suivie de la précipitation de minéraux secondaires dans la porosité créée par la disparition des minéraux magmatiques. Les minéraux néoformés sont similaires à ceux qui précipitent dans les cavités et veines situées au cœur des épisyénites. Cependant, malgré les transformations minéralogiques, la texture magmatique est préservée : les minéraux dissous ne sont pas remplacés, mais laissent seulement des vides (porosité).

Quartz. Dans les épisyénites, le quartz se présente sous deux formes : le quartz magmatique et le quartz néoformé. Dans la partie épisyénitisée, le quartz est généralement granulé, ce qui favorise sa dissolution (figure II.29A). Il peut être amené à disparaître de la roche si le degré d'épisyénitisation (i.e., d'altération) est très avancé. Plus le quartz est dissous, plus la porosité est importante. Du quartz secondaire précipite plus tardivement dans la porosité. Ces quartz néoformés sont automorphes et le plus souvent bi-pyramidés. Ceux-ci aussi peuvent se faire dissoudre légèrement comme le cristal en figure II.30A.

Feldspath potassique et plagioclase. Du fait de la dissolution du quartz et de la biotite, la structure des épisyénites repose sur un squelette de feldspaths potassiques et de plagioclases magmatiques. Ces minéraux étant ceux du granite sain, ils ont les mêmes caractéristiques que ceux décrits dans le paragraphe II.B.1. Les feldspaths potassiques des épisyénites sont donc maclés, perthitiques et illitisés ; le réseau d'illite suivant celui des perthites. Les cœurs des plagioclases sont quant à eux extrêmement altérés en séricite et sont entourés d'une couronne d'albite non altérée. L'observation des épisyénites au MEB (microscope électronique à balayage) montre que les perthites des feldspaths potassiques constituent un réseau poreux

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

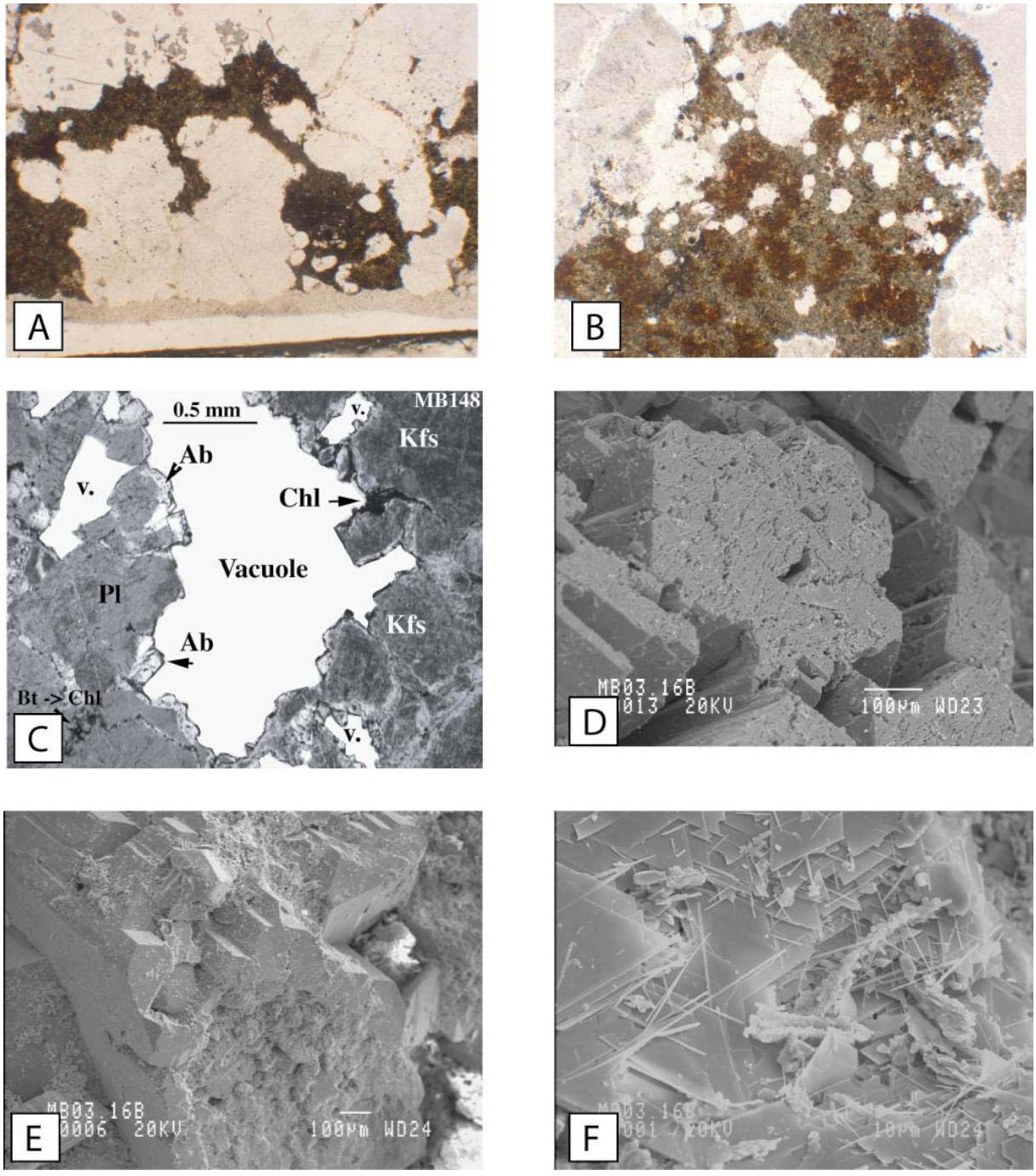


Figure II.29 : Minéraux magmatiques altérés dans les épisyénites (photos MEB et lame mince). A) quartz lobé en cours de dissolution. B) remplissage de la porosité par des chlorite vermiculaire et des quartz secondaires. C) Photographie de lame mince d'une épisyénite d'Helbronner : KFs : feldspath potassique ; Bt : biotite ; Ab : albite ; chl : chlorite ; v. : porosité. D) feldspath alcalin fortement poreux au niveau des perthites. E) plagioclase altéré. F) biotite en cours de dissolution (altération en baguettes de rutile).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

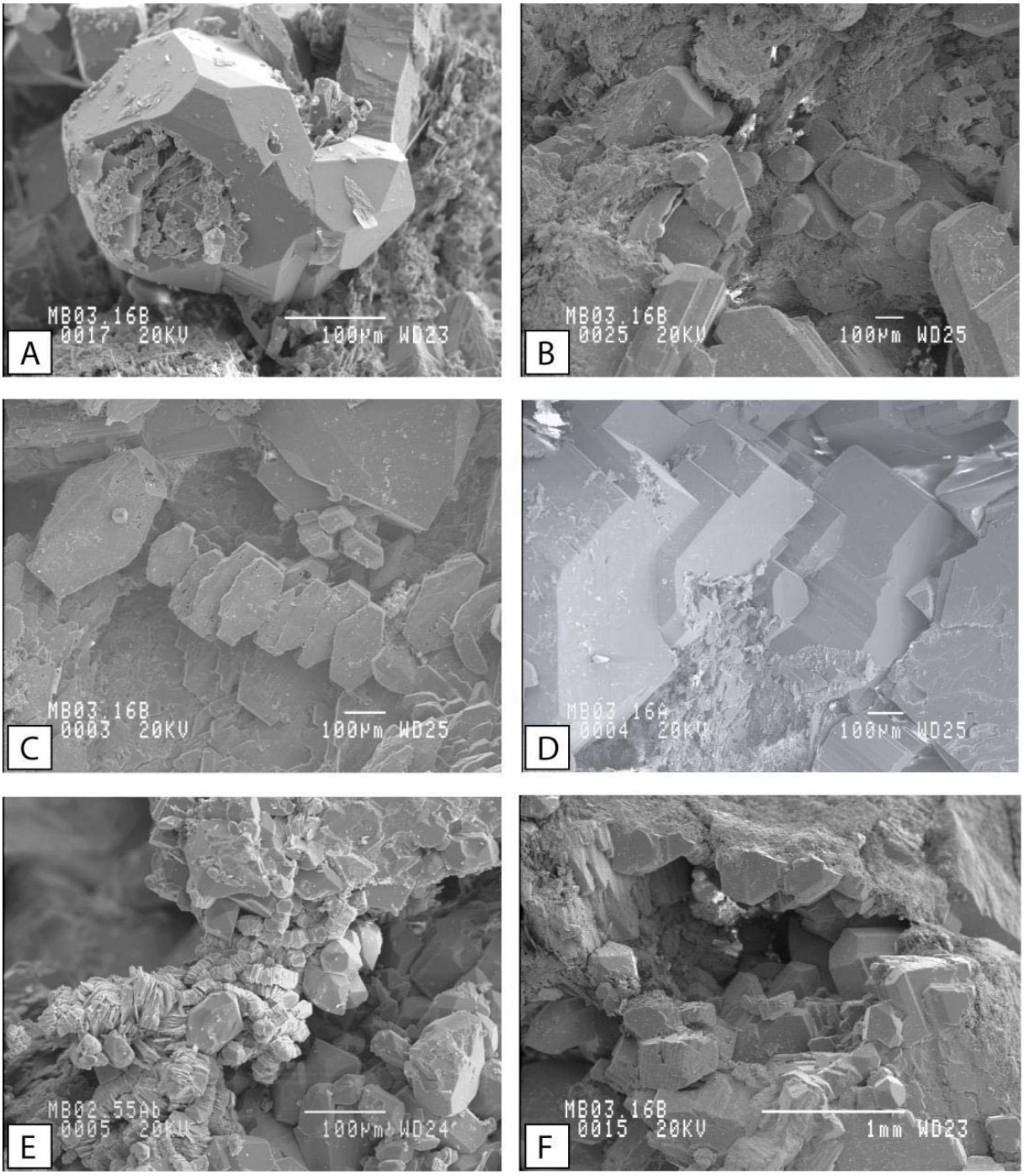


Figure II.30 : Cristallisation secondaire dans la porosité des épisyénites (photos MEB). A) quartz secondaire partiellement dissout. B) quartz bi-pyramidés et albites dans un pore. C) chapelet d'adulaire. D) cristaux d'albite qui croissent à partir des plagioclases magmatiques. E) chlorite vermiculaire dans un pore. F) vue d'ensemble d'un pore en bordure duquel des feldspaths croissent à partir des minéraux magmatiques.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

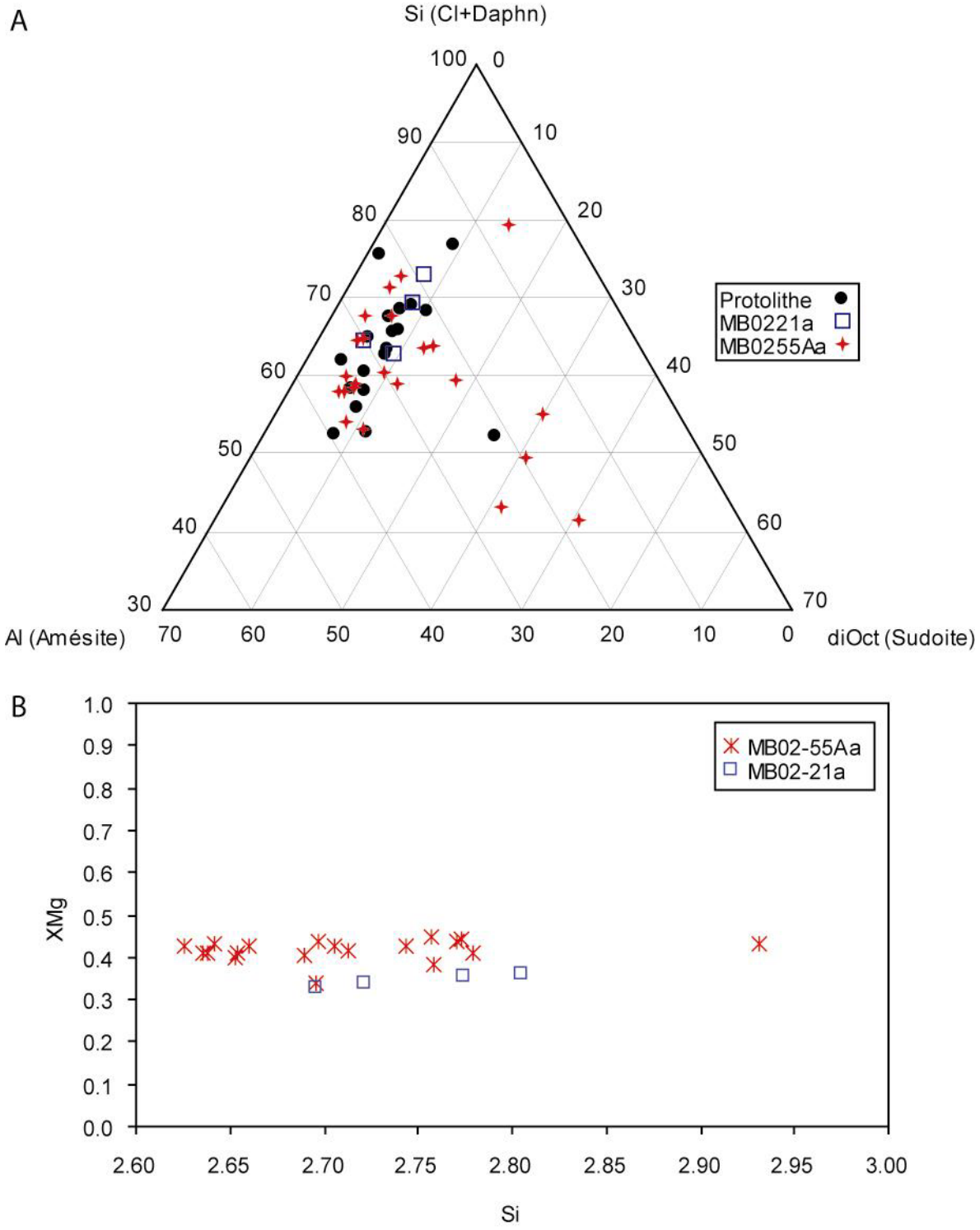


Figure II.31 : Composition des chlorites des épisyénites. A) Diagramme ternaire : Amésite (chlorites alumineuses) ; Cl + Daphn : clinochlore + daphnite (chlorites siliceuses) ; Sud : sudoite (chlorites di-octaédriques). B) Diagramme X_{Mg} en fonction de la teneur en silice (pfu.).

(figure II.29B). Il n'est donc pas étonnant de voir les produits d'altération des feldspaths essentiellement situés au niveau des perthites, car ces dernières constituent un véritable chenal perméable à travers le granite. De même on observe clairement au MEB la structure des plagioclases, avec un cœur fortement altéré et une couronne non altérée mais pouvant être fissurée, qui favorise ainsi le passage de fluides d'altération vers le cœur des cristaux (figure II.29C).

Les feldspaths sont également souvent présents dans la porosité des épisyénites sous forme de minéraux néoformés. On trouve ainsi de l'adulaire et de l'albite qui croissent à partir du squelette de minéraux magmatiques (figures II.30C & D).

Biotite. Comme le quartz, la biotite est progressivement dissoute lorsque le degré d'épisyénitisation augmente (figure II.29F). L'étude systématique d'épisyénites semble indiquer que la biotite se dissout avant le quartz. Dans les épisyénites, on ne trouve donc de la biotite que dans les zones les moins altérées. Celle-ci n'est alors plus présente sous forme de grands minéraux comme dans le granite sain, mais uniquement sous forme de fins lambeaux le plus souvent chloritisés. L'analyse compositionnelle de ces restes de biotites montre que ces lambeaux ont exactement la même composition que les biotites du protolithe granitique : 75-80% de biotites siliceuses, 20-25% de biotites alumineuses, 0-5% de biotites di-octaérdiques, $X_{Mg} = 0.44$ (tableau II.6).

Chlorite. La chlorite peut provenir de la déstabilisation des restes de biotites, mais elle est essentiellement présente dans la porosité des épisyénites sous forme de chlorite vermiculaire néoformée (figure II.29E & II.30E). Celle-ci peut parfois totalement combler les pores. En macroscopie, on distingue deux types de chlorites vermiculaires qui coexistent dans les mêmes pores : l'une, bien verte, correspond à la chlorite néoformée, et la seconde, plus brune, semble se former par l'altération de la chlorite verte (analyses chimiques reportées dans le tableau II.6). D'un point de vue compositionnel, ces deux types de chlorites sont différentes. Les chlorites vertes ont des compositions proches des chlorites du granite sain (55-70% de chlorites siliceuses, 25-35% de chlorites alumineuses et 5-15% de chlorites di-octaédriques) alors que les chlorites brunes sont plus riches en chlorites di-octaédriques (figure II.31). Les X_{Mg} de toutes ces chlorites sont voisins et compris entre 0.40 et 0.45. Notons que ces compositions sont similaires à celles des chlorites du granite sain et de certaines zones de cisaillement.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Mica blanc. Les épisyénites que nous avons observées sont pour la plupart situées dans les parties centrale et est du massif du Mont Blanc, où les zones de cisaillement sont riches en micas blancs. Ces derniers n'ont cependant pas été identifiés dans les épisyénites étudiées. Les micas blancs sont en effet uniquement présents sous forme de produit d'altération des plagioclases (séricite) comme c'est le cas dans le granite sain.

Minéraux secondaires. Les minéraux accessoires du granite sont eux aussi dissous par les processus d'épisyénitisation. Cependant, on trouve parfois, mais non systématiquement, de la calcite au cœur des veines. Celle-ci cristallise en dernier dans les veines, après le quartz, l'albite, l'adulaire et la chlorite.

II.B.4.b Les différents types d'épisyénites

Toutes les épisyénites que nous avons étudiées sont associées aux mêmes transformations minéralogiques. Cependant, Poty (1969) distingue dans les cavités situées au cœur des épisyénites six associations minéralogiques différentes qui sont associées à des altérations différentes du granite encaissant. Les différentes associations mises en évidence par Poty sont décrites rapidement ci-dessous à titre d'information.

1) <u>association 1 : épidote + quartz enfumé + orthose adulaire</u>

Poty a observé cette association dans une épisyénite du Bassin d'Argentière au niveau de l'Arête Charlet-Straton. Ici, le granite épisyénitisé n'est pas directement en contact avec les épontes des veines, même s'il est présent dans la région où on trouve ces associations. D'après Poty la silice qui précipite sous forme de quartz dans la veine provient du granite sain encaissant, qui est non altéré et qui ne présente aucune différence minéralogique majeure avec le protolithe granitique, si ce n'est une légère diminution de la teneur en zoïsite.

2) <u>association 2 : épidote + quartz enfumé + orthose adulaire + ripidolite + calcite (+ fluorine)</u>

Cette association correspond aux épisyénites que nous avons étudiées et dont nous allons détailler la géochimie plus loin. Il s'agit ici de l'association la plus fréquente dans les cavités du massif du Mont Blanc. Poty l'a étudié de près au niveau des Séracs de Talèfre. Autour de ces veines, l'épisyénite est bien développée. Les transformations minéralogiques ont été décrites dans le paragraphe II.B.4.a.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

3) association 3 : (épidote + quartz enfumé + orthose adulaire) + fluorine

Cette association a été observée au niveau du Glacier du Chardonnet. Le volume de granite altéré au contact de ces veines est très important (plusieurs m^3). Le quartz est ici peu lessivé, si bien que la porosité résulte essentiellement de la dissolution de la biotite, dont les restes sont déferritisés (origine du fluor).

4) association 4 : quartz enfumé + albite + ankérite

Cette association est présente uniquement dans les cavités situées entre 3200 m et 3300 m d'altitude dans le bassin du Glacier du Tour Noir. Ici le granite encaissant est très fissuré. C'est le granite le plus altéré parmi les épisyénites: la biotite est transformée en mica blanc et en oxydes, et les épidotes ont disparu. Le microcline est altéré et contient de nombreuses cavités ce qui n'était jamais le cas jusqu'alors. De l'albite précipite en grands cristaux. Le mica blanc est très abondant notamment dans les fractures où il précipite avec des carbonates.

5) association 5 : quartz enfumé + quartz améthyste

Comme l'association 4, cette nouvelle association est elle aussi rare dans le massif et n'a été observée par Poty qu'au niveau des Pointes des Améthystes. La forme de la zone d'altération autour des cavités est différente des autres. Ici, l'altération se fait essentiellement le long d'un réseau de fractures verticales. Le granite altéré est ici de couleur violacée, en raison de la précipitation de mica blanc, d'oxydes de fer et de carbonates (ankérites décomposées en calcite). Outre ces précipitations, le granite altéré ressemble aux épisyénites les plus courantes, et se caractérise par la dissolution du quartz, la disparition de la biotite et l'altération des feldspaths.

6) association 6 : quartz enfumé + albite + mica blanc

Cette dernière association a été observée dans la face nord des Courtes (versant sud du Bassin d'Argentière). Le quartz est ici présent sous forme de gros cristaux qui corrodent les plagioclases. Ceux-ci ne sont plus saussuritisés mais entourés de mica blancs néoformés. Les feldspaths potassiques sont également altérés et riches en inclusions fluides. Ici aussi, la biotite et l'épidote ont disparu.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

A l'exception de l'association 2 qui est très courante dans l'ensemble du massif, les autres associations décrites par Poty (1969) n'ont été identifiées qu'en certains sites bien localisés. Les différences entre ces épisyénites proviennent donc sans doute de phénomènes particuliers, mais qui n'affectent pas l'ensemble du massif. Nous ne nous intéresserons donc pas à ces épisyénites, et allons uniquement étudier par la suite celles qui correspondent à l'association 2 dont la minéralogie a été décrite précédemment.

II.B.5 Synthèse sur les transferts de matière vus par les transformations minéralogiques

Les zones de cisaillement, les épisyénites et les roches métasomatisées sont le siège de transformations minéralogiques importantes (tableau II.2) qui résultent de l'effet couplé de la déformation (contexte tectonique en compression) et de la présence de fluides (interactions fluide-roche).

Dans la partie centrale du massif, l'enrichissement en Mg des phyllosilicates, couplé à la précipitation massive de biotite magnésienne en arrière d'un front d'altération (figure II.25) témoigne de la circulation d'un fluide magnésien à travers l'ensemble du massif. L'influence de ce métasomatisme est également visible en amont du front d'altération, comme le montre la sensible augmentation des X_{Mg} des phyllosilicates depuis le granite non déformé vers le cœur de certaines zones de cisaillement (échantillons MB02-14, MB02-17 et MB02-15). Ces fluides magnésiens sont canalisés dans des zones de cisaillement anciennes avant d'envahir le granite non déformé de manière plus diffuse et pénétrative.

Les autres zones de cisaillement ont une minéralogie équivalente à celle du granite sain (compositions similaires), mais sont caractérisées par la précipitation abondante de minéraux métamorphiques alpins (mica blanc, chlorite, épidote). Si cette précipitation est issue d'apports de matière par infiltration de fluides, leur composition chimique doit être très différente des fluides magnésiens mis en évidence au centre du massif.

Les épisyénites sont caractérisées par la dissolution du quartz et de la biotite et par la précipitation d'albite, d'adulaire, de quartz et de chlorite dans la veine et la porosité. La quantité de matière qui précipite dans les veines est équivalente à la quantité de matière dissoute au niveau des épontes. La formation des épisyénites pourrait donc se faire en système clos à l'échelle décamètrique, par diffusion des éléments dissous dans une phase fluide immobile (hypothèse déjà avancée par Poty, 1969).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

L'étude minéralogique des zones de cisaillement, des épiysénites et des échantillons métasomatiques permet de définir deux systèmes d'interactions fluide-roche :

- des **interactions en systèmes ouverts** (zones de cisaillement et zone métasomatique), avec apports et départs de matière par *circulation de fluides*. Deux fluides différents sont identifiés : un *fluide magnésien* dans les zones métasomatiques et un *fluide non-magnésien* dans les zones de cisaillement.

- des **interactions en systèmes clos** (épisyénites + veines) où les transferts sont liés à la *diffusion* d'espèces dissoutes dans le granite sain vers le cœur des veines où elles précipitent.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.C Transferts de matière et bilans de masse

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'existence de transferts de matière à différentes échelles aussi bien en systèmes ouverts que clos. Pour quantifier l'importance de ces transferts, il suffit de comparer la composition chimique des roches altérées ou déformées avec celle du protolithe granitique (partie II.C.2). Cependant, avant de détailler les bilans de matière de quelques-unes de ces structures, regardons la variabilité des compositions chimiques des différentes structures alpines.

II.C.1 Comportement des éléments majeurs dans les structures alpines à l'échelle du massif

Pour avoir une idée du comportement général des éléments chimiques dans les structures alpines, le plus simple est de représenter les teneurs en oxydes des différents échantillons dans des diagrammes de Harker (oxydes vs. SiO_2, figure II.32). Sur la figure II.32, sont représentés tous les échantillons analysés (épisyénites, zones de cisaillement et échantillons témoignant du métasomatisme magnésien). Le granite sain contient entre 70 et 77 pds% SiO_2, avec une moyenne de 72.45 pds% SiO_2 (moyenne de Bussy, 1990, représenté par une croix sur la figure II.32). De nombreux échantillons provenant des diverses structures d'altération et de déformation alpine sont regroupés autour des valeurs du granite sain. Cependant, de manière générale, les échantillons des différentes structures alpines témoignent d'une grande variabilité de composition (variabilité supérieure à celle du granite sain) : la teneur en SiO_2 étant comprise entre 37 et 85 pds% SiO_2.

La silice compose la majeure partie des roches granitiques, si bien qu'une variation des teneurs en silice (en poids d'oxydes) engendre une variation des teneurs des autres oxydes. Sur la figure II.32, la droite en traits pointillés représente l'enrichissement (appauvrissement) apparent des oxydes lié à un appauvrissement (enrichissement) de SiO_2 calculé à partir de la composition moyenne des granites non déformés et non altérés analysés par Bussy (1990). La droite en trait plein représente un modèle identique en prenant comme roche référence l'échantillon MB02-55D (granite sain d'Helbronner) qui vient de la bordure est du massif et qui est donc légèrement enrichi en SiO_2 par rapport à la moyenne de Bussy. Les échantillons alignés le long de ces droites de fractionnement témoignent donc soit d'apport ou de départ de silice, soit de variations internes de compositions du protolithe granitique. Les échantillons dont les points divergent par rapport aux droites de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

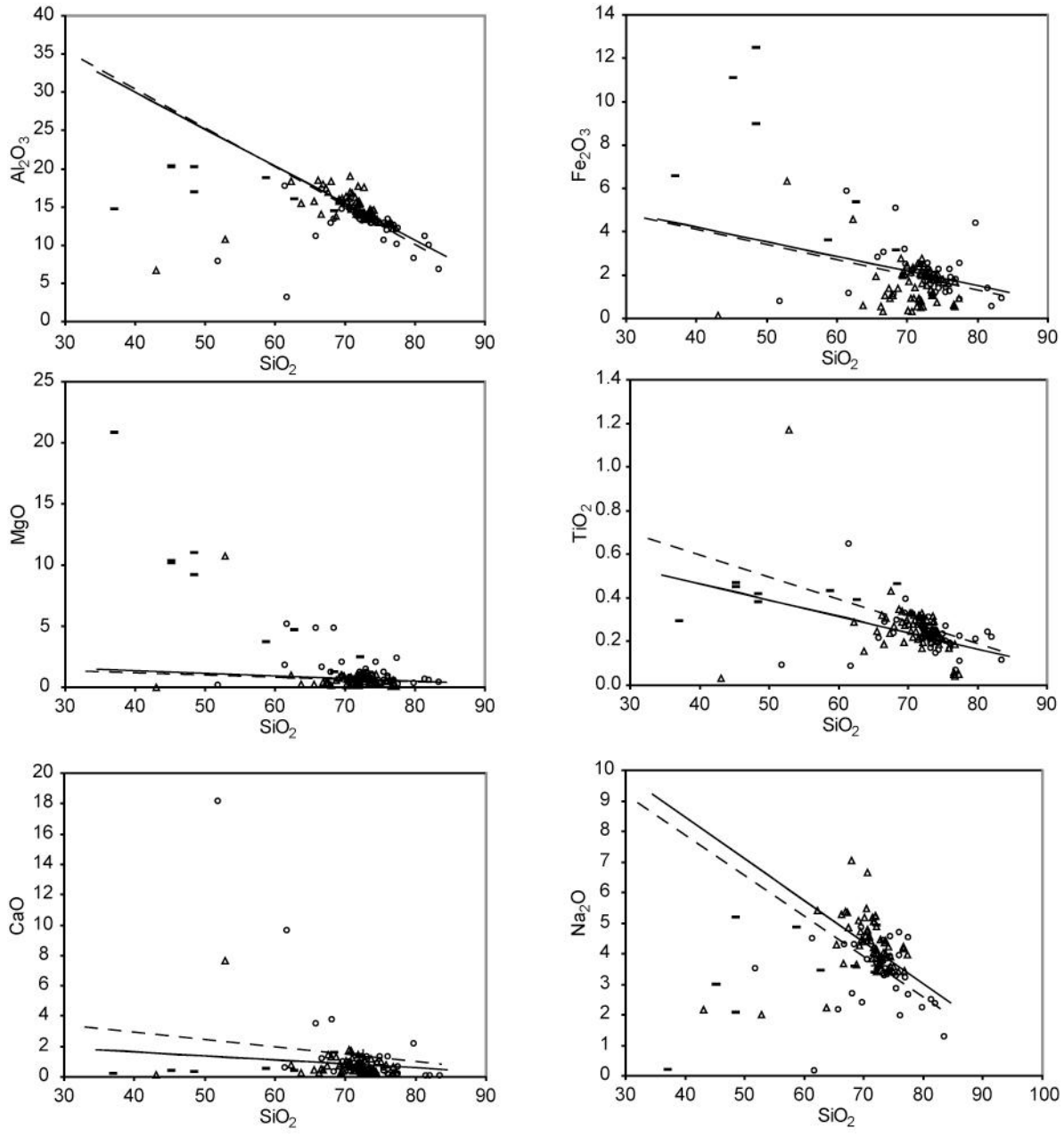


Figure II.32 : Diagrammes de Harker de tous les échantillons analysés (zones de cisaillement, échantillons métasomatisés, épisyénites).

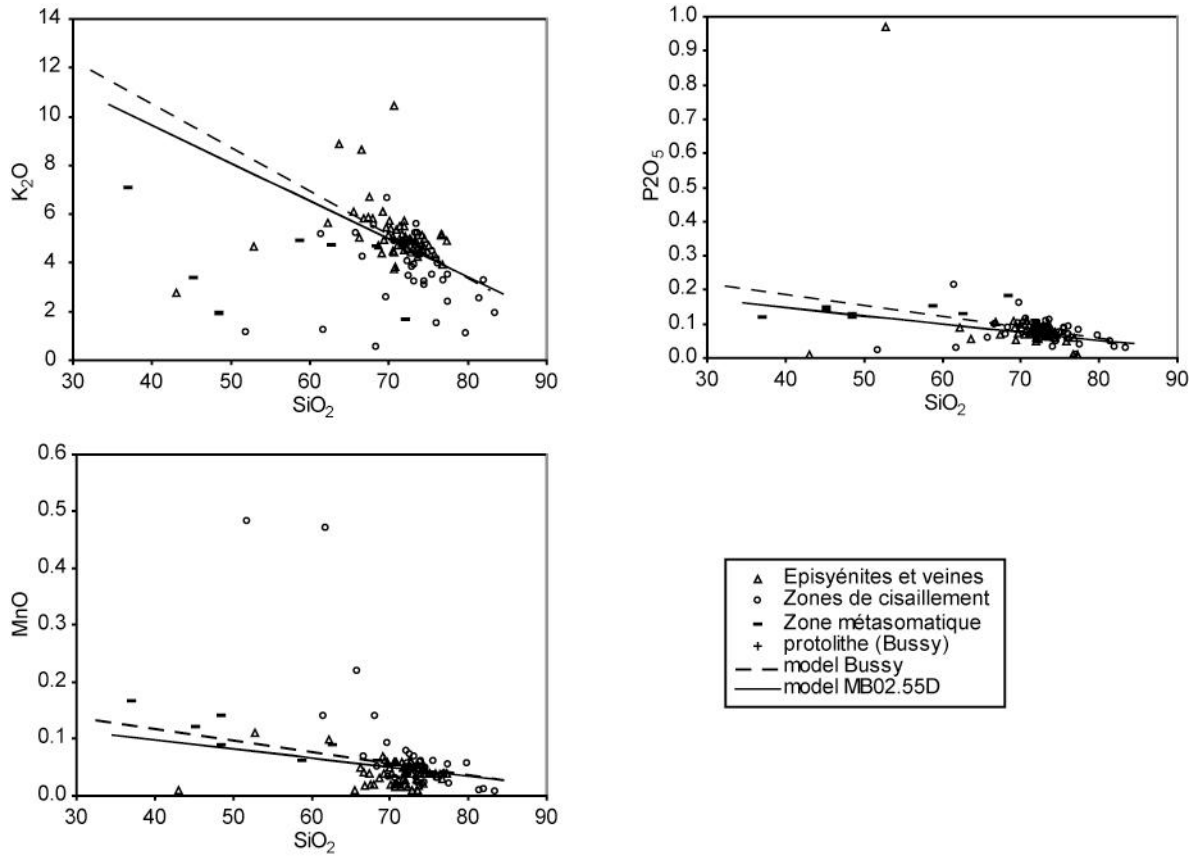


Figure II.32 (suite) : Diagrammes de Harker de tous les échantillons analysés (zones de cisaillement, échantillons métasomatisés, épisyénites).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

fractionnement témoignent quant eux obligatoirement de l'influence de la déformation et d'interactions fluide-roche.

II.C.1.a Composition chimique des zones de cisaillement

Pour plus de lisibilité, la figure II.33 représente uniquement les diagrammes de Harker des zones de cisaillement. Les zones de cisaillement présentent une variabilité de composition chimique importante et supérieure à celle des granites non déformés : les teneurs en SiO_2 varient de 50 à 85 pds% SiO_2 et celles des autres oxydes sont très variables comme le montre la dispersion des points sur les figures II.32 et II.33. Cette variabilité dépend probablement de la minéralogie des zones de cisaillement.

Seules deux zones de cisaillement à épidote ont été analysées, ce qui ne permet pas d'avoir une bonne représentativité statistique de leur composition chimique. Les teneurs en silice de ces deux échantillons bien que comprises dans l'intervalle des échantillons du granite sain (74 et 76 pds% SiO_2) sont cependant légèrement enrichies en silice par rapport à la moyenne des granites sains. Les teneurs en Al_2O_3, MgO, ± TiO_2, ± P_2O_5 s'alignent avec les droites modèles suggèrant que ces oxydes sont relativement immobiles. Les deux zones de cisaillement à épidote sont enrichies en Na_2O et appauvries en K_2O et MnO. Malgré ces similitudes, les comportements en CaO et Fe_2O_3 des deux échantillons analysés diffèrent : l'un est enrichi et l'autre est appauvri en ces éléments.

Les zones de cisaillement à mica blanc-chlorite sont prédominantes dans le massif, de sorte que la plupart des échantillons analysés (environ une trentaine) sont caractérisés par un assemblage à mica blanc-chlorite. Les données chimiques de ces zones de cisaillement sont très dispersées une fois reportées dans les diagrammes de Harker (figure II.33), ce qui traduit une grande variabilité compositionnelle. Cependant, il ne semble pas y avoir de lien entre la dispersion des données et la position géographique des zones de cisaillement. Bien que la composition en SiO_2 d'un grand nombre de zones de cisaillement à chlorite-mica blanc soit comprise dans l'intervalle des compositions du granite sain, certaines sont fortement appauvries en silice (jusqu'à 50 pds% SiO_2) et d'autres sont au contraire enrichies en silice (jusqu'à 85 pds% SiO_2). A quelques exceptions près, les teneurs de ces zones de cisaillement en Al_2O_3 s'alignent le long des tendances liées aux variations en SiO_2, ce qui suggère que l'aluminium peut être considéré comme immobile. Seul MgO est enrichi dans toutes

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

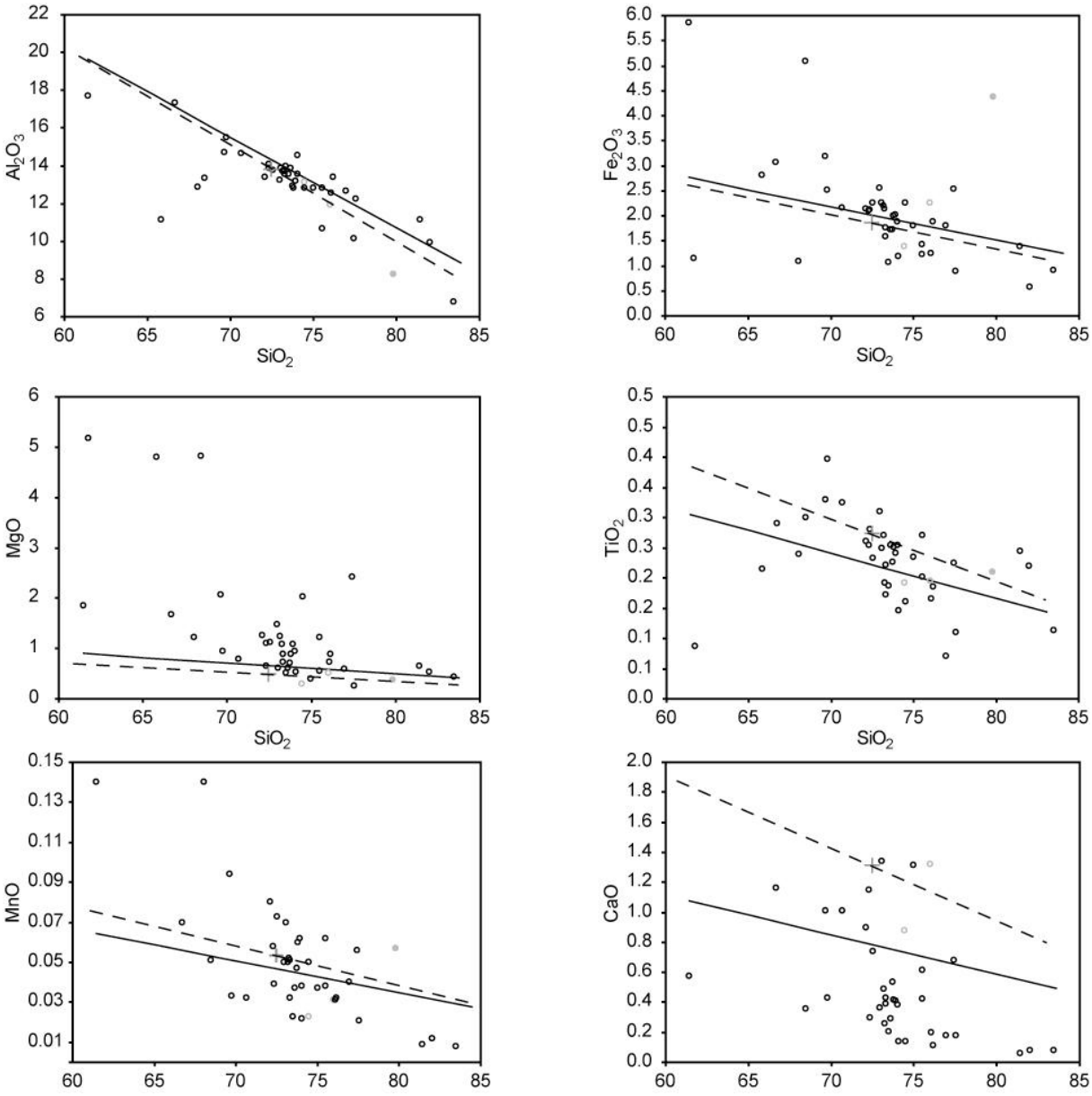


Figure II.33 : Diagrammes de Harker des zones de cisaillement.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

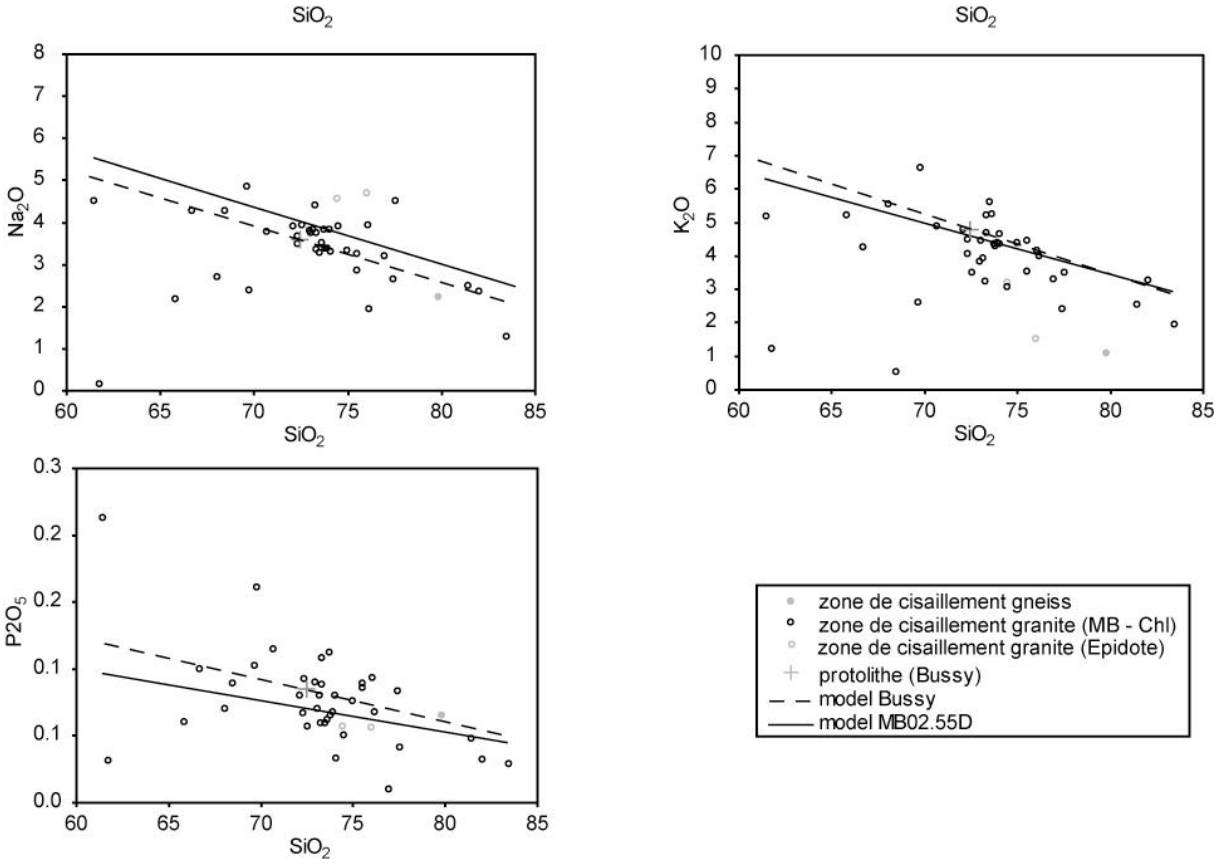


Figure II.33 (suite) : Diagrammes de Harker des zones de cisaillement. MB : micas blancs ; Chl : chlorite.

les zones de cisaillement. Bien que les autres oxydes aient un comportement variable, plus de la moitié des zones de cisaillement étudiées sont appauvries en CaO, K_2O.

Les zones de cisaillement à chlorite-mica blanc sont aussi bien enrichies qu'appauvries en silice. Malgré cette variabilité importante, elles sont généralement toutes caractérisées par un **enrichissement en MgO** et un **possible appauvrissement en alcalins**.

II.C.1.b Composition chimique des roches métasomatisés

Les compositions chimiques des échantillons provenant de la zone métasomatique située au centre du massif du Mont Blanc sont très différentes de celles du protolithe granitique et des autres zones de cisaillement : *les roches métasomatisées sont toutes significativement appauvries en silice* (37-72 pds% SiO_2, figure II.34) et montrent des tendances très marquées. Tous les oxydes de ces échantillons divergent le plus souvent fortement des droites liées aux variations de la teneur en silice, ce qui implique que tous les éléments ont une mobilité importante (mobilité qui est plus marquée que dans les zones de cisaillement). De manière générale, *MgO et Fe_2O_3 sont fortement enrichis*, MnO est sensiblement enrichi et *Al_2O_3, CaO, Na_2O et K_2O sont appauvris*. TiO_2 et P_2O_5 montrent quand à eux un comportement variable. La figure II.35 montre qu'à l'exception de l'échantillon PK4660, il existe une excellente corrélation entre les teneurs en MgO et en Fe_2O_3. Ces deux éléments présentent donc les mêmes mobilités et précipitent dans les mêmes minéraux.

Les variations très importantes observées dans ces échantillons ne sont pas uniquement expliqués par les variations de teneur en silice, mais impliquent un lessivage et des apports de matière significatifs par le biais d'une circulation de fluides.

Les compositions chimiques de ces échantillons confirment donc l'existence d'un **métasomatisme ferromagnésien**, et par conséquent d'**un système ouvert à l'échelle régionale**.

II.C.1.c Composition chimique des épisyénites

Les éléments chimiques associés à la dissolution des minéraux magmatiques au cours de l'épisyénitisation sont remobilisés et participent à la précipitation des phases secondaires observées dans la porosité et la veine située au cœur des épisyénites. L'analyse des données

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

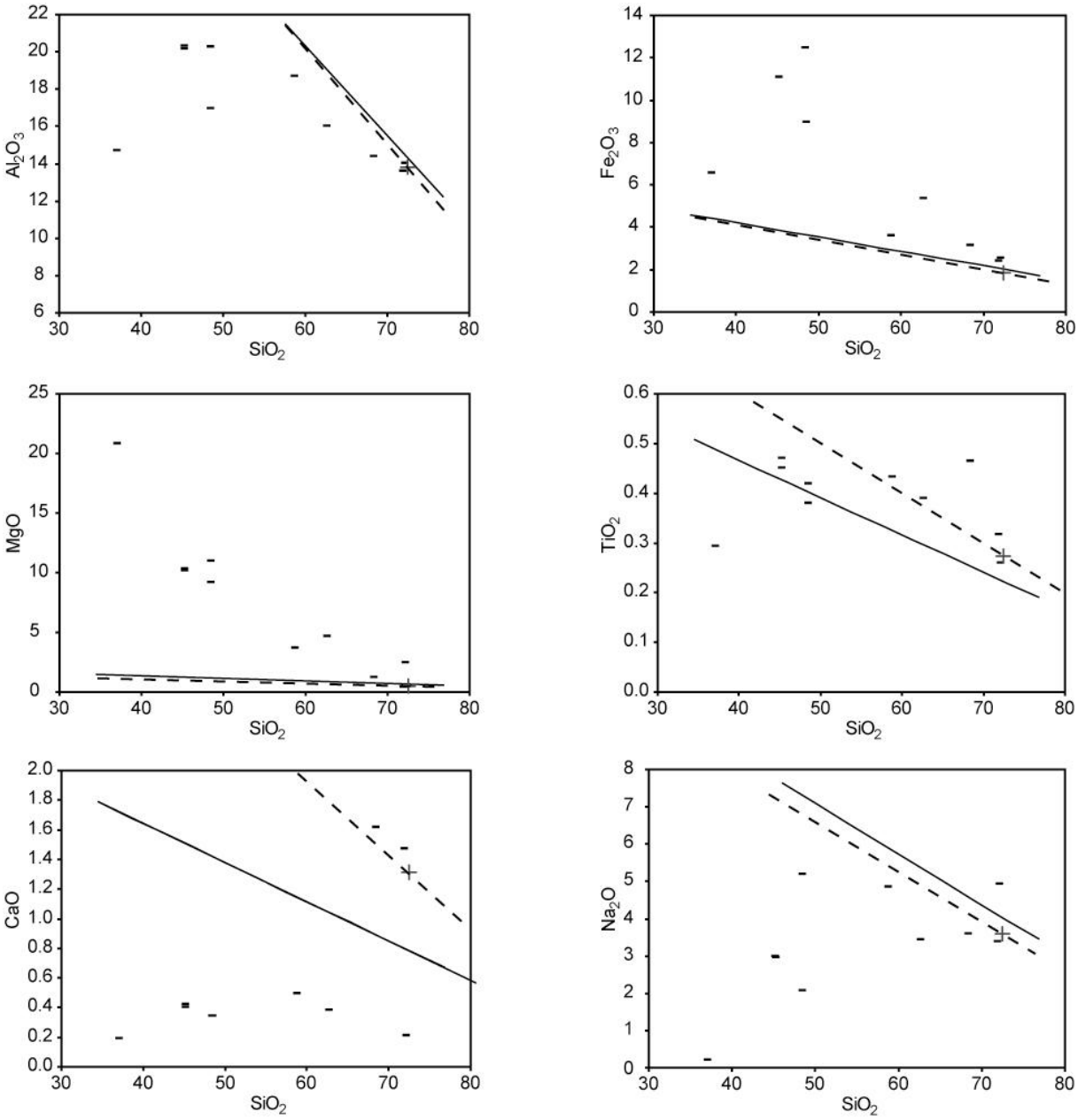


Figure II.34 : Diagrammes de Harker des échantillons de la zone métasomatique.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

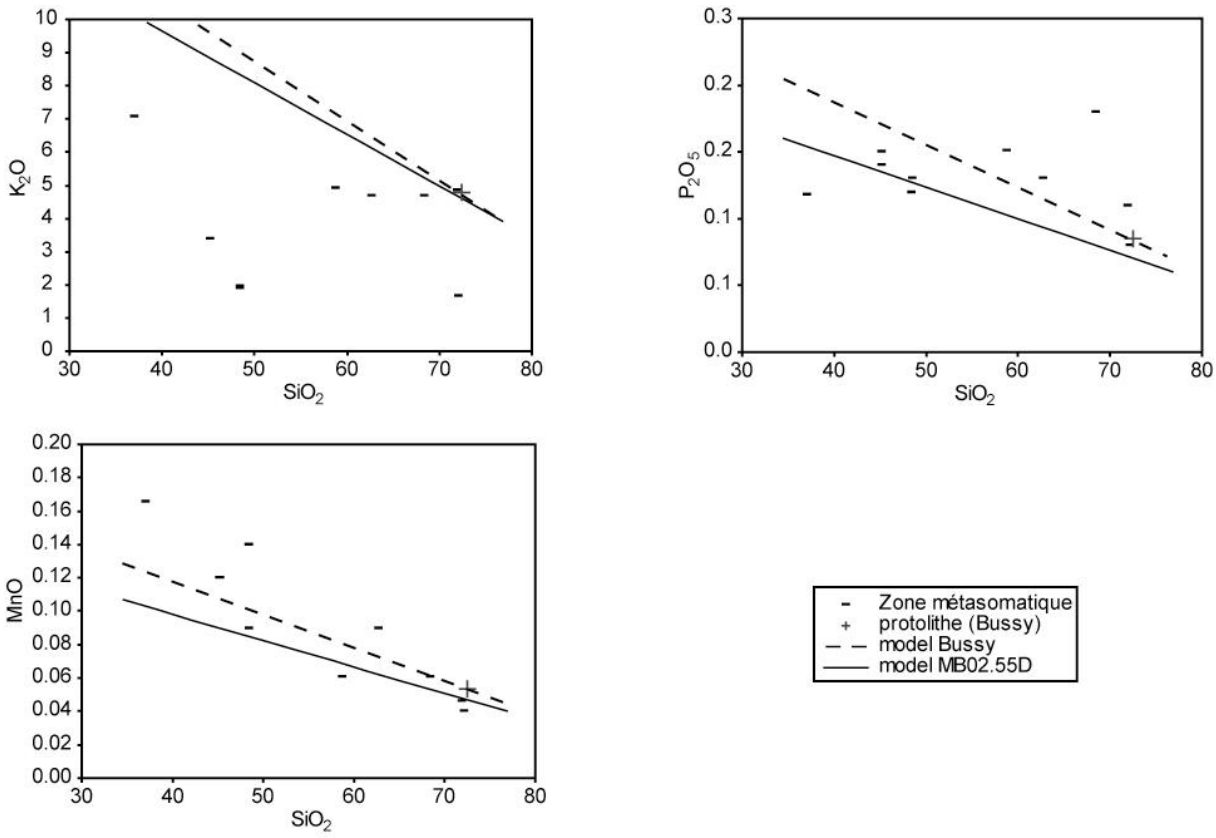


Figure II.34 (suite) : Diagrammes de Harker des échantillons de la zone métasomatique.

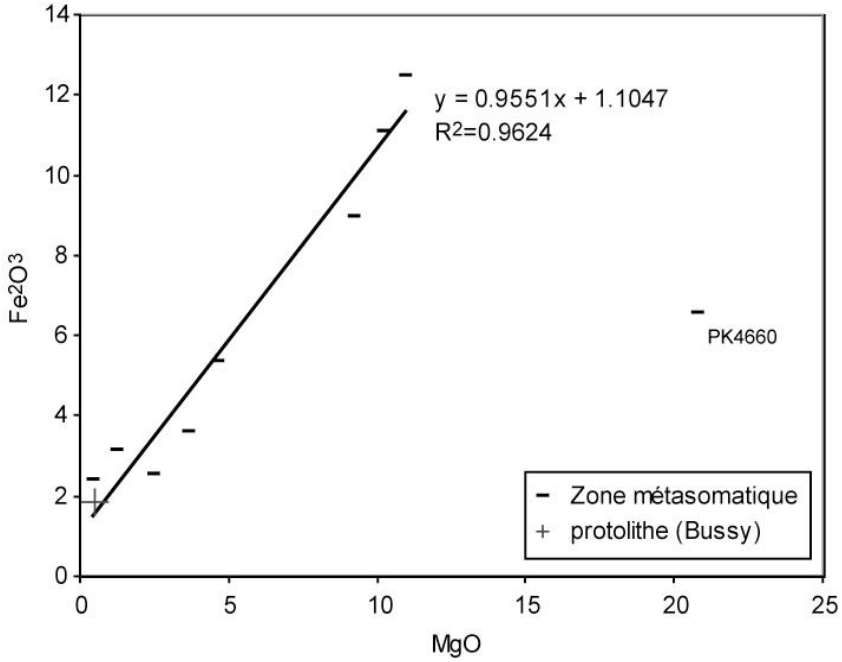


Figure II.35 : Diagramme MgO vs Fe_2O_3 des échantillons métasomatisés. Noter la relation linéaire entre ces deux éléments (hormis l'échantillon PK4660).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

géochimiques ne renseigne que sur les transferts de matière globaux sans pouvoir distinguer les transferts liés à la dissolution de ceux liés à la précipitation. Il faut donc être prudent lors de l'interprétation des variations de compositions chimiques et toujours effectuer des contrôles avec les données minéralogiques.

Les compositions chimiques des épisyenites étudiées au cours de cette thèse ainsi que celles étudiées par Poty (1969) sont reportées dans des diagrammes de Harker sur la figure II.36. Neuf profils ont été réalisés à travers les épisyénites depuis le granite sain vers la veine (maximum d'altération). La variabilité de composition des épisyénites est beaucoup moins importante que celle observée dans les zones de cisaillement et les échantillons métasomatiques, suggérant que les éléments sont beaucoup moins mobiles dans les épisyénites que dans les autres structures alpines.

Notons que quelle que soit la composition chimique du granite de départ, les épisyénites sont toutes caractérisées par **l'absence d'enrichissement systématique** en certains éléments, et par l' **immobilité** ou la **perte de la plupart des éléments chimiques.**

En effet, à l'exception de certaines données de Poty (1969), $Al_2O_3 \pm Na_2O \pm K_2O \pm$ MnO s'alignent le long des droites liées aux variations de la teneur en silice et sont donc considérés comme immobiles dans la plupart des épisyénites. Celles-ci sont systématiquement appauvries en Fe_2O_3 alors que les autres éléments (MgO, CaO, TiO_2 et P_2O_5) ont des comportements variables. Les différences observées entre les épisyénites sont liées à des quantités variables de minéraux secondaires ayant précipité dans la porosité.

Les différences observées entre les données de cette étude et celles de Poty (1969) résultent probablement du fait que Poty a étudié des épisyénites de plusieurs types, alors que toutes nos données sont issues d'un même type d'épisyénites (association 2 de Poty, 1969).

Pour illustrer les pertes et gains le long d'un profil depuis le granite sain vers le cœur de l'épisyénite et la veine, prenons exemple sur l'échantillon MB02-55 qui a été prélevé au col du Géant sur la bordure est du massif. Parmi tous les échantillons analysés, ce profil est caractérisé par une diminution maximale de la teneur en silice depuis le granite sain (MB02-55D) vers le cœur de l'épisyénite (MB02-55Aa), et par des variations très marquées des teneurs en autres éléments sur les diagrammes de Harker (triangles violets, figure II.36).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

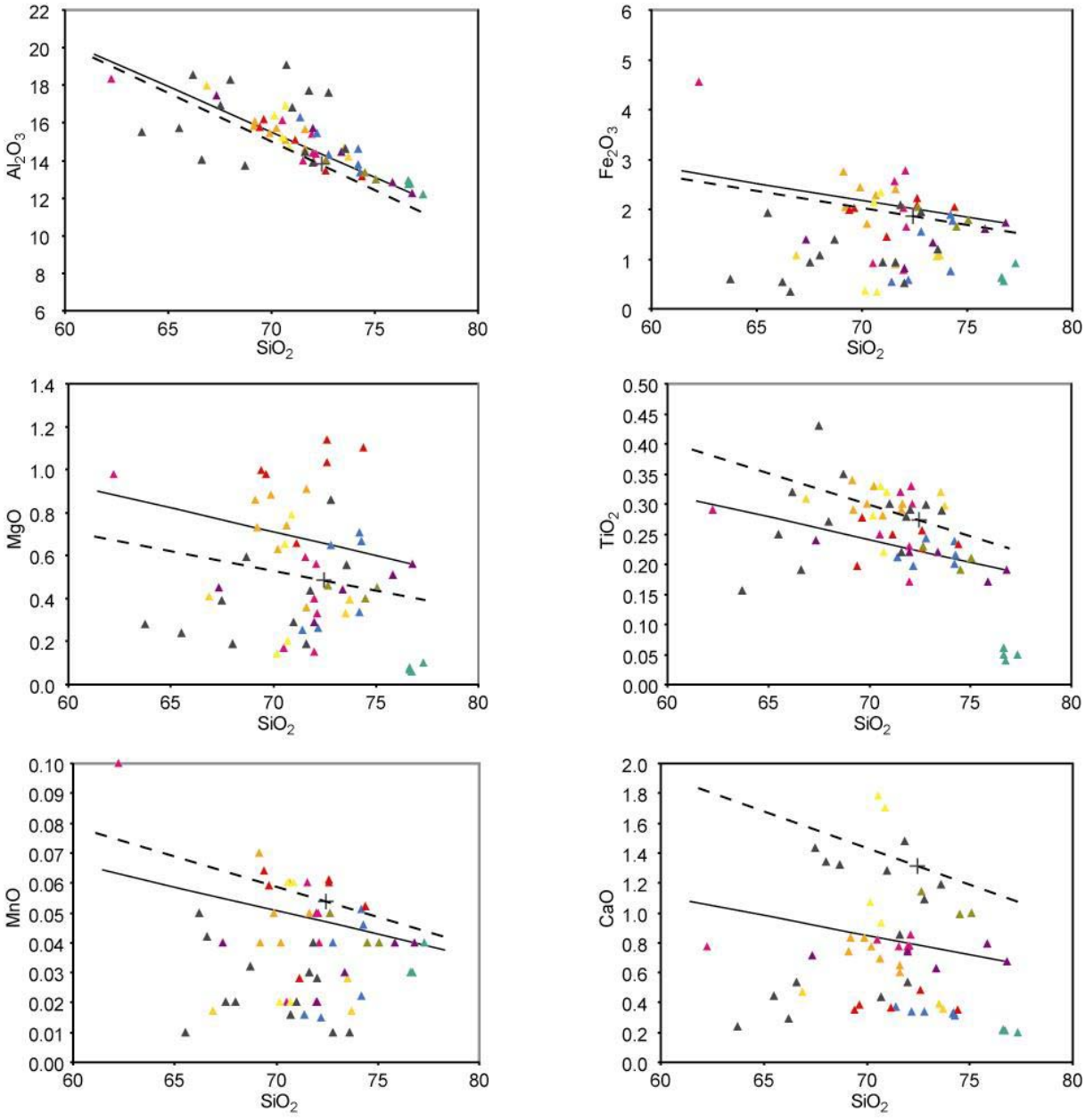


Figure II.36 : Diagrammes de Harker des épisyénites. Chaque couleur correspond à un profil réalisé à travers une épisyénite depuis le granite sain vers le cœur de l'épisyénite. Pour chaque profil, l'échantillon le moins altéré (granite sain) contient le plus de silice, et l'échantillon le plus altéré en contient le moins.

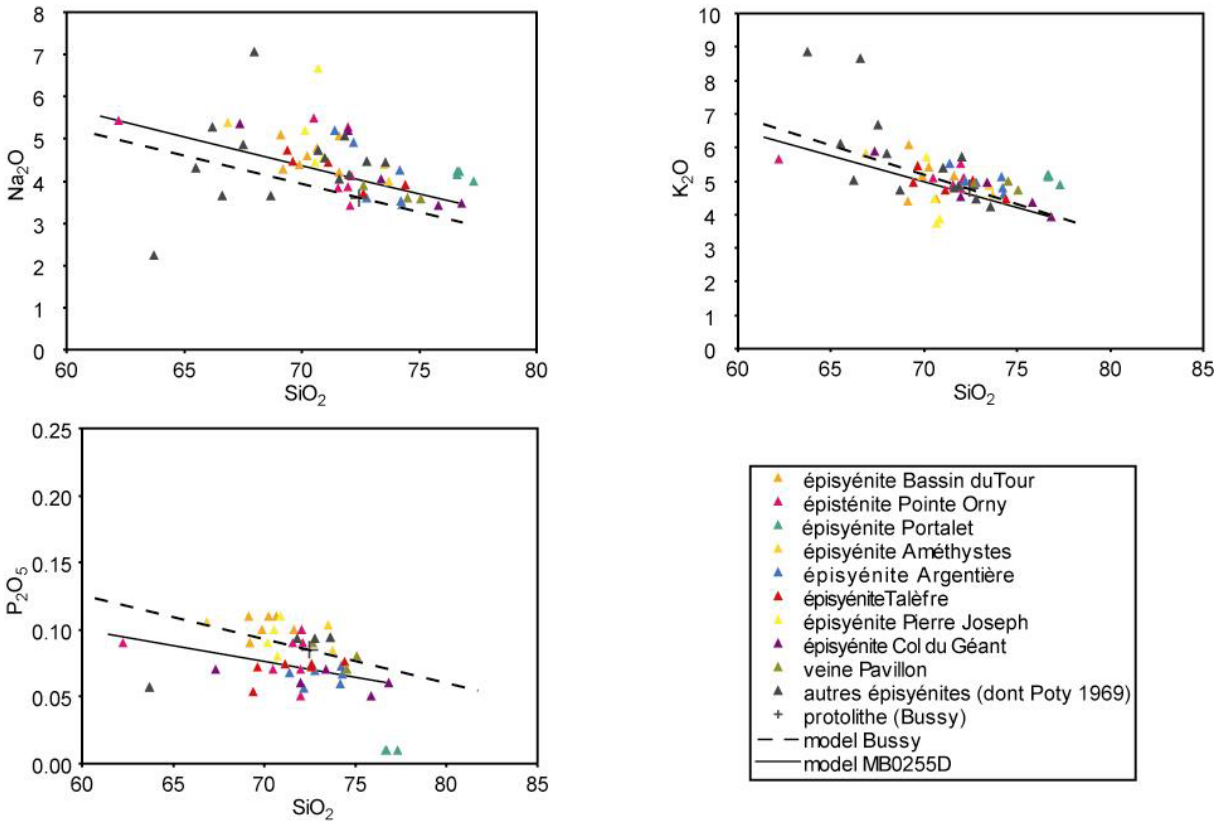


Figure II.36 (suite) : Diagrammes de Harker des épisyénites. Chaque couleur correspond à un profil réalisé à travers une épisyénite depuis le granite sain vers le cœur de l'épisyénite. Pour chaque profil, l'échantillon le moins altéré (granite sain) contient le plus de silice, et l'échantillon le plus altéré en contient le moins.

Tableau II.7 : Mobilité des éléments majeurs dans les structures alpines du massif du Mont Blanc

	Zone de cisaillement	Zone métasomatique	Episyénites
Gains apparents	MgO, Fe_2O_{3m} Na_2O, CaO	MgO Fe_2O_{3m}, K_2O	K_2O, Na_2O
Pertes apparentes	K_2O	CaO, SiO_2 Na_2O	CaO, MgO SiO_2, Fe_2O_{3m}

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

$Al_2O_3 + TiO_2 + K_2O \pm CaO \pm P_2O_5$ suivent parfaitement la tendance issue de la perte de silice depuis le protolithe granitique (granite le plus éloigné du cœur de l'épisyénite, ici MB02-55D) et sont donc considérés comme immobiles. Fe_2O_3 et MgO s'appauvrissent de plus en plus avec l'augmentation de l'altération. Cependant, on observe souvent un arrêt des appauvrissements voire même un léger ré-enrichissement au cœur de l'épisyénite. Cette augmentation de la teneur en éléments ferromagnésiens est liée à la précipitation de chlorite vermiculaire dans la porosité à proximité de la veine. Na_2O qui semble très peu mobile est légèrement enrichi dans l'échantillon le plus altéré. Cet enrichissement soudain est associé à la précipitation d'albite dans la porosité (figure II.30).

Les épisyénites sont caractérisées par l'**absence d'enrichissement**, par l'**immobilité de $Al_2O_3 \pm Na_2O \pm K_2O \pm MnO$** et par la **perte systématique de $SiO_2 + Fe_2O_3 \pm MgO$.**

II.C.1.d Synthèse sur la mobilité des éléments chimiques dans les structures alpines

Le tableau II.7 représente les comportements des oxydes dans les différentes roches déformées et altérées du massif du Mont Blanc. Il est important de constater que les zones de cisaillement, la zone métasomatique et les épisyénites ont chacune des caractéristiques qui leurs sont propres en terme de mobilité des éléments.

- les zones de cisaillement sont caractérisées par un *enrichissement en MgO* et un *appauvrissement en alcalins*
- les échantillons métasomatisés sont marqués par un *très fort enrichissement en ferromagnésiens* et un *appauvrissement en alcalins et en aluminium*
- les épisyénites montrent des mobilités opposées avec un *lessivage massif de silice et d'éléments ferromagnésiens*. Ces pertes peuvent néanmoins être atténuées par la précipitation dans la porosité de nouvelles phases qui remobilisent ces éléments mis en solution.

L'étude des diagrammes de Harker permet d'avoir une idée globale des pertes et gains en éléments dans les structures déformées et altérées. Cependant l'interprétation peut être légèrement faussée car on s'intéresse au comportement global des différents échantillons analysés sans les comparer à leur protolithe. Pour aller plus loin dans l'analyse des transferts, et surtout afin de quantifier les transferts de matière dans ces roches, il faut comparer la

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

composition chimique de chaque roche à son protolithe pour pouvoir effectuer des bilans de matière (variations absolues et relatives de chaque constituant par rapport à son protolithe).

II.C.2 Bilans de masse des structures alpines associées à la déformation et à l'altération du granite

Plusieurs méthodes existent pour étudier les transferts de matière liés à la déformation des roches ou à des interactions fluide-roche. Toutes ces méthodes sont développées sur les mêmes bases : la comparaison des roches transformées et de la roche de départ associée.

Certaines de ces méthodes sont basées sur la comparaison de la minéralogie des roches déformées et de leur équivalent non déformé (p.ex., Gratier, 1993, Potdevin & Caron, 1986) afin de déterminer les changements de volume (et par conséquent les variations de masse si les densités des deux roches sont connues) liées aux transformations subies par la roche. La quantification est basée sur la distinction entre minéraux solubles qui subissent donc des pertes et des minéraux insolubles qui sont enrichis de manière passive.

D'autres méthodes utilisent les données géochimiques au lieu des données minéralogiques. Ainsi Gresens (1967) propose une représentation de la mobilité des constituants chimiques (oxydes ou éléments) en représentant graphiquement les variations des éléments chimiques en fonction des variations de volume engendrées par la transformation. Sur le même principe, Grant (1986) propose un autre type de représentation graphique des données qu'il appelle « isocones » : les isocones comparent directement sur un diagramme la roche altérée (en ordonnées) avec une roche référence (en abscisse). Potdevin & Marquer (1987) et Marquer (1989) proposent de représenter selon le même principe que Gresens, les variations relatives des éléments chimiques, ce qui permet de comparer sur un même diagramme la mobilité de tous les constituants.

Dans les granitoïdes, les bilans géochimiques constituent l'outil idéal pour estimer des bilans de matière. Les granitoïdes contiennent en effet trop peu de minéraux insolubles pour permettre de réaliser des bilans minéralogiques (Marquer, 1989). Afin de quantifier les transferts de matière (pertes et gains) mis en évidence par les diagrammes de Harker (figure II.32) et d'estimer les variations de volume associées à ces transferts, nous avons donc choisi d'utiliser l'approche de Gresens (Gresens, 1967 ; Potdevin & Marquer, 1987).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.C.2.a Principe de l'approche de Gresens

Le principe de l'approche de Gresens est simple et basé sur la comparaison des analyses chimiques de la roche déformée ou altérée et de la roche initiale. Gresens (1967) propose la relation suivante pour obtenir les variations de masse du constituant considéré (dm_i):

$$dm_i = F_v.F_d.C_i - C_i^0 \qquad \text{(II.1)}$$

avec F_v le facteur de volume défini par Gresens (1967 ; $F_v = V/V_0$ avec V la volume du granite transformé et V_0 celui du protolithe), F_d le facteur de densité défini par $F_d = d/d_0$ où d est la densité du granite transformé et d_0 celle du protolithe ; C_i et C_i^0 les teneurs du constituant i considéré dans le granite altéré et dans le protolithe. Le produit $F_v.F_d$ est caractéristique de la roche transformée. Il est déterminé par l'étude des éléments immobiles. En effet, si j est immobile, alors $dm_j = 0$ et $F_v.F_d = C_j^0/C_j$. Si les densités des deux roches sont connues, alors le facteur de volume correspondant aux pertes/gains de matière associées à la déformation ou à l'altération peut être déterminé.

L'équation (II.1) permet une représentation linéaire des variations absolues de chaque constituant i dans un diagramme dm_i versus $F_v.F_d$ (figure II.37A). Les constituants immobiles sont identifiés aisément car les droites correspondantes dans le diagramme dm_i versus $F_v.F_d$ se coupent en un même point en $dm_i = 0$, permettant également de connaître le facteur $F_v.F_d$. Dans l'exemple présenté ici, A et B sont inertes et montrent un $F_v.F_d = 0.5$. Ces résultats doivent cependant être contrôlés par des observations minéralogiques et structurales. Cette représentation permet donc de déterminer le rapport $F_v.F_d$ et donc de connaître les variations réelles de tous les constituants. Cependant, tous les éléments n'ayant pas la même abondance, les droites correspondantes peuvent être très dispersées rendant la lecture de ce type de diagramme parfois non aisée.

La représentation des variations relatives dm_i/C_i^0 versus $F_v.F_d$ permet d'une part de s'affranchir des problèmes d'abondance des constituants et d'autre part d'identifier plus aisément la mobilité des éléments (figure II.37B). L'équation correspondante aux droites représentées préalablement est donc :

$$\frac{dm_i}{C_i^0} = F_v.F_d.\frac{C_i}{C_i^0} - 1 \qquad \text{(II.2)}$$

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

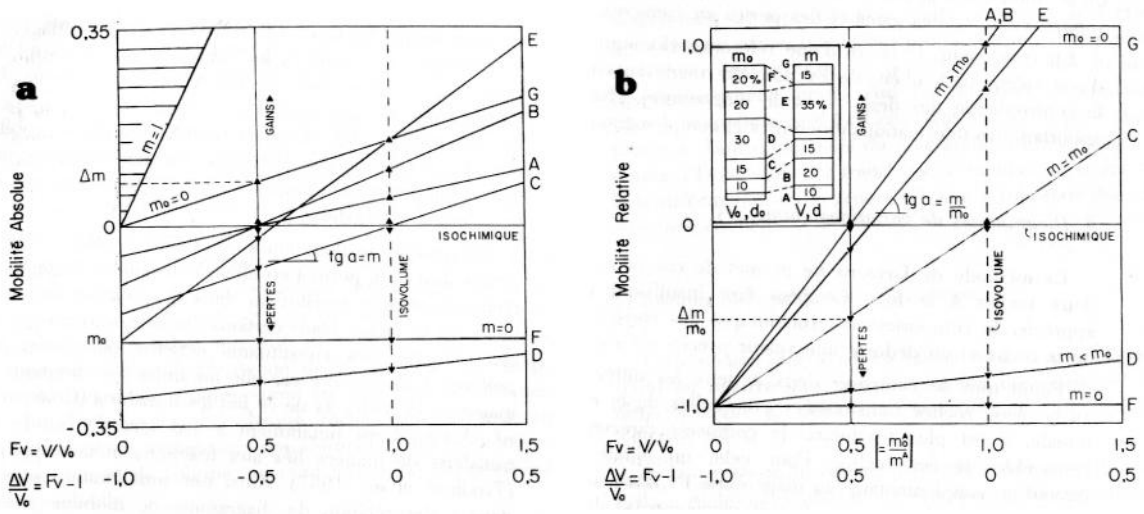


Figure II.37 : Diagrammes de mobilité. a) *diagramme de mobilité absolue*. Les variations de masse de chaque constituant (Δm) sont reportées en fonction du facteur de volume Fv (équation II.1). La variation de masse de chaque constituant est représentée par une droite dont la pente est proportionnelle a sa teneur dans la roche finale et dont l'intersection avec l'axe des ordonnées est égale à sa teneur dans la roche initiale. b) *diagramme de mobilité relative*. Les variations relatives de masse de chaque constituant ($\Delta m/m_0$) sont reportées en fonction du facteur de volume (équation II.2). Les droites caractéristiques de chaque constituant montrent des pentes proportionnelles au rapport de sa teneur initiale et finale. Elles concourent toutes au point 0, 1. Dans les deux diagrammes, l'intersection d'une droite avec l'axe des abscisses donne la valeur du facteur de volume pour laquelle le constituant apparaît insoluble. Les interactions avec une droite à facteur de volume fixé, donnent les gains ou le spertes relatives ou absolues de chaque constituant pour une variation de volume donnée de la roche (triangles noirs). (d'après Potdevin & Marquer, 1987).

Tableau II.8 : Compositions chimiques des zones de cisaillement étudiées et de leur protolithe.

		appauvrie	enrichies		isochimique				Références		
Source		B-89M	MB-69	MB127	MB140	MB-147	MB122	MB-80	MB-117	MB03-12Dc	MB-150
Localité		Pav.	Talèfre	Pav.	Helb.	Helb.	Pav.	Pav.	Pav.	Talèfre	Helb.
Référence		MB117	MB03-12Dc	MB117	MB150	MB150	MB117	MB117			
Minéraux		MS-Ttn	Qtz-Ms	Ms-Ttn	Act-Ms	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Qtz-Ms			
SiO2	%	61.46	83.48	82.03	69.64	72.54	76.07	77.54	74.91	74.40	72.77
TiO2	%	0.65	0.11	0.22	0.33	0.23	0.17	0.11	0.17	0.23	0.25
Al2O3	%	17.70	6.77	9.95	14.69	13.74	12.55	12.26	13.29	13.13	13.33
Fe2O3m	%	5.86	0.91	0.57	3.20	2.26	1.24	0.88	1.44	2.03	2.06
MnO	%	0.14	0.01	0.01	0.09	0.07	0.03	0.02	0.05	0.05	0.05
MgO	%	1.84	0.44	0.54	2.07	1.13	0.72	0.25	0.32	1.10	0.84
CaO	%	0.58	0.08	0.08	1.01	0.74	0.20	0.18	0.97	0.35	1.16
Na2O	%	4.50	1.29	2.36	4.86	3.92	3.92	4.52	3.49	3.91	3.57
K2O	%	5.18	1.93	3.26	2.60	3.49	4.15	3.50	4.74	4.46	4.16
P2O5	%	0.21	0.03	0.03	0.10	0.06	0.09	0.04	0.06	0.08	0.06
SO3	%	0.06	0.05	0.03	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.03	0.05
LOI	%	1.33	0.95	1.06	1.36	1.32	0.75	0.50	0.54	0.24	1.25
Total	%	99.49	96.06	100.14	100.00	99.56	99.92	99.86	100.03	101.89	99.55

Pav.: Pavillon; Helb.: Helbronner

Les zones de cisaillement sont séparées en fonction du comportement de la silice (zones de cisaillement enrichies ou appauvries en silice, ou comportement isochimique).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

L'ensemble des droites de constituants se recoupent donc en $dm_i / C_i^0 = -1$ et $F_v.F_d = 0$. Avec ce type de représentation, Si les transferts sont isovolumiques, les éléments immobiles ont une pente égale à 1, les éléments enrichis (apports) ont une pente > 1 et les éléments appauvris (pertes) ont une pente < 1. La superposition de plusieurs droites peut soit signifier que ces éléments sont immobiles, soit qu'ils ont le même comportement et qu'ils varient dans les mêmes proportions. La représentation des variations relatives des constituants est donc riche en informations et plus lisible que la représentation des variations absolues. Cependant, seul le diagramme de Gresens (mobilité absolue) permet de mettre en évidence l'importance réelle de chaque constituant ainsi que les variations de masse totale. Par la suite, les bilans de masse seront donc représentés par ces deux types de diagrammes. Les diagrammes de Gresens et les variations de masses associées sont reportés en annexe E pour tous les échantillons déformés et altérés analysés (les compositions chimiques des différentes roches étant reportées en annexe D).

L'utilisation de l'approche de Gresens nécessite de déterminer au préalable les éléments immobiles dans le système étudié. L'aluminium et le titane sont souvent considérés comme inertes dans des systèmes déformés ou soumis à des interactions fluide-roche (p.ex., Gresens, 1967 ; Kerrich *et al.*, 1977 ; Gratier, 1984 ; Sketchley & Sinclair, 1986). Cependant, cette approximation peut être fausse. En effet, l'aluminium peut être mobilisé dans certains systèmes hydrothermaux (Robert & Goffé, 1993 ; Vidal & Durin, 1999 ; Baldeyrou *et al.*, 2003). Il faut donc être prudent quant au choix des éléments inertes et effectuer un contrôle grâce aux diagrammes de Harker d'une part et à l'étude minéralogique d'autre part.

II.C.2.b Bilans de masse dans les zones de cisaillement

La composition chimique du granite non déformé évolue faiblement d'ouest en est à l'échelle du massif : la bordure Est est sensiblement plus siliceuse que la bordure ouest. Cependant, les variations de composition chimique sont négligeables à l'échelle locale, de sorte que dans une région donnée, il est possible de comparer les échantillons de plusieurs zones de cisaillement par rapport à un même échantillon non déformé. Les compositions chimiques des différentes zones de cisaillement dont les bilans de masse sont détaillés ci-dessous sont reportées dans le tableau II.8.

Nous avons vu précédemment (paragraphe II.C.1, figure II.33) que l'aluminium était immobile dans la quasi-totalité des zones de cisaillement. L'aluminium permet donc de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

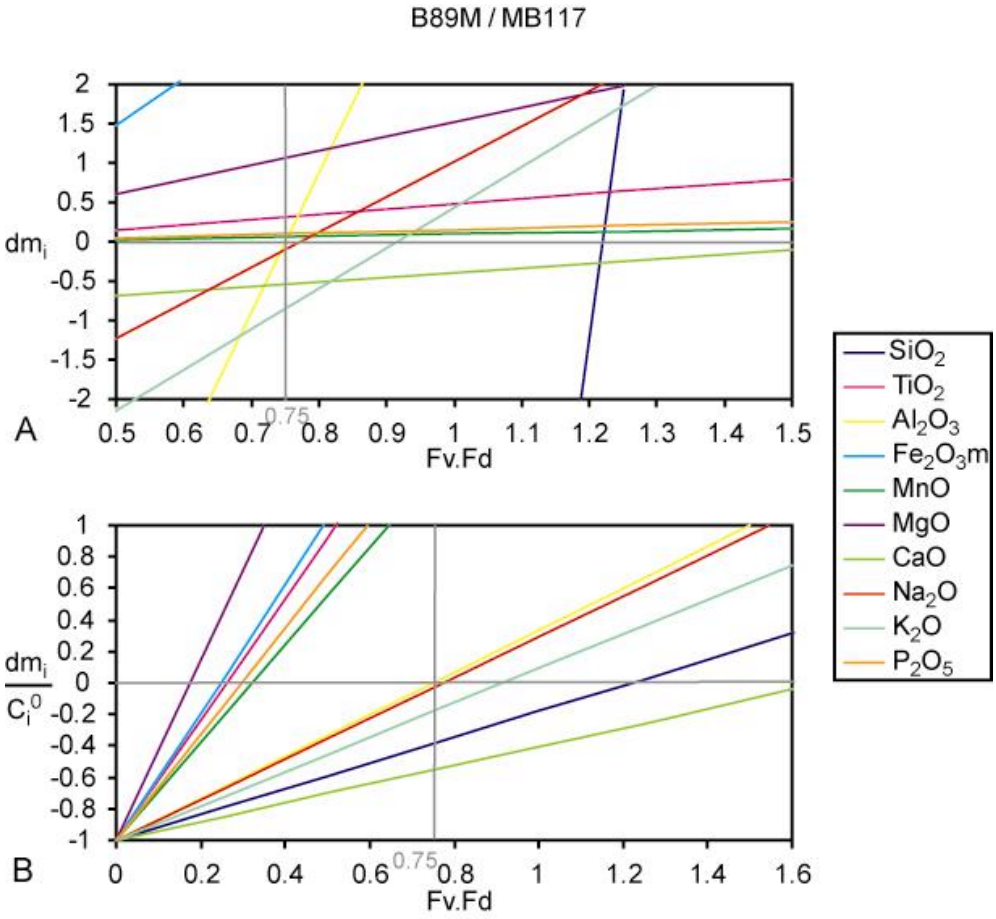


Figure II.38 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement appauvrie en silice (B89M). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

déterminer le $F_v.F_d$ des roches étudiées dans la représentation de Gresens. Il servira donc de référence pour distinguer les enrichissements et appauvrissements des autres oxydes.

Comme nous ne pouvons pas généraliser le comportement des zones de cisaillement à épidote-chlorite à partir des deux échantillons que nous possédons, nous ne détaillerons pas ici les bilans de matière effectués pour ce type de zone de cisaillement et allons plutôt nous concentrer sur les zones de cisaillement à mica blanc-chlorite.

Il est important de noter que dans la plupart des zones de cisaillement à mica blanc-chlorite étudiées, la silice est peu mobile. Cependant, certaines zones de cisaillement peuvent être fortement enrichies en silice et d'autres appauvries. Commençons donc par observer ces zones assez particulières.

II.C.2.b.i Zones de cisaillement appauvries en silice

Seules deux zones de cisaillement échantillonnées sont appauvries en silice : B89M qui l'est fortement et MB64B qui l'est légèrement (tableau II.8). Etudions ici les transferts de matière associés à la formation de B89M, une zone de cisaillement à *mica blanc-sphène* de la zone de Pavillon sur le versant italien du massif du Mont Blanc. Notons que dans cette partie du massif la silice est immobile dans la plupart des zones de cisaillement ou peut être très sensiblement enrichie. B89M est donc un échantillon singulier dans cette partie du massif.

La figure II.38 représente les variations chimiques de B89M comparées à l'échantillon non déformé MB117 également issu de la zone de Pavillon. En supposant que l'aluminium est immobile, $F_v.F_d = 0.75$ dans cet échantillon. Nous pouvons supposer que la densité des zones de cisaillement est peu différente de celle du protolithe granitique, puisque les minéraux qui précipitent dans la porosité sont également silicatés. Si $d \approx d_0$, alors $F_d \approx 1$ et $F_v \approx 0.75$. B89M a donc perdu 25 % de son volume. De telles variations correspondent à l'équation d'altération suivante :

100 g granite **- 28.82 g SiO_2** + 0.31 g TiO_2 - 0.01 g Al_2O_3 + 2.95 g Fe_2O_{3tot} + 0.06 g MnO + 1.06 g MgO - 0.54 g CaO - 0.11 g Na_2O - 0.86 g K_2O + 0.09 g P_2O_5 → 75 g B89M

Quasiment toutes les variations de volume peuvent donc être expliquées ici par la perte de silice. Ces pertes sont cependant très légèrement atténuées par la précipitation de mica blanc (apport de fer et de magnésium). Bien que la silice soit la plus lessivée en valeur absolue, ce n'est pas l'élément le plus mobile. La figure II.38B montre un groupe d'éléments

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

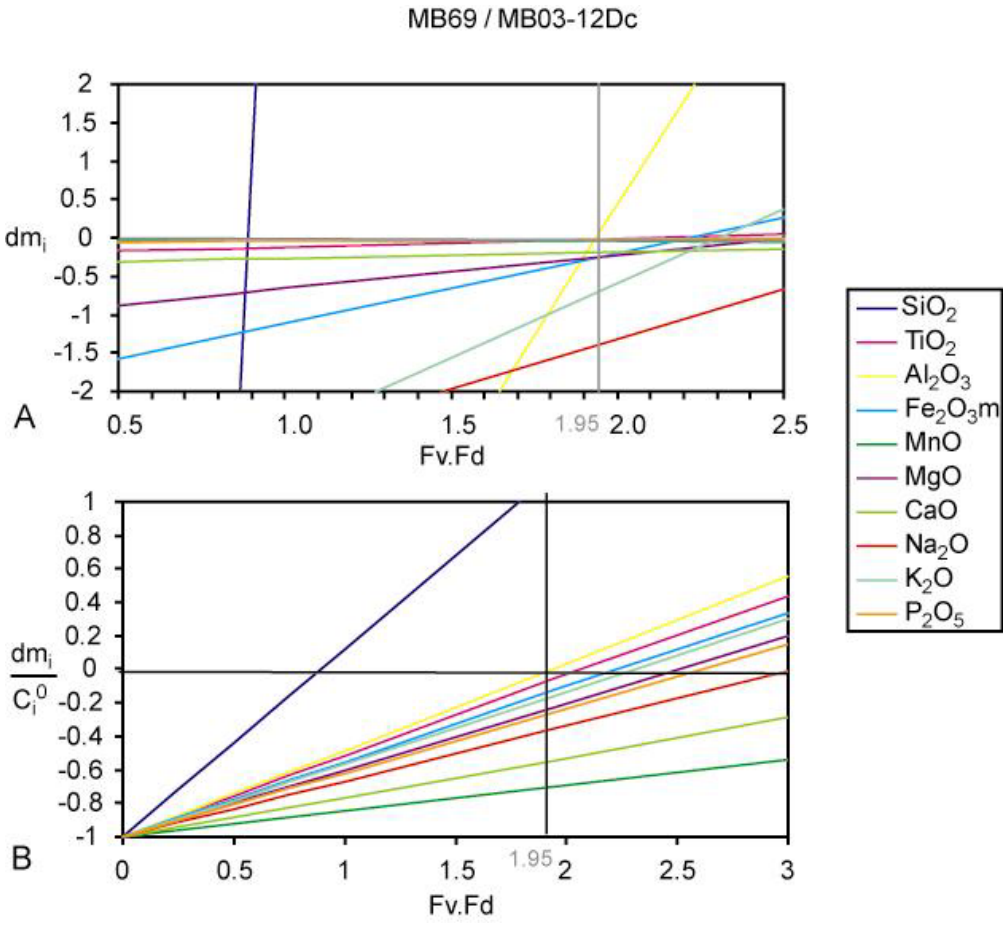


Figure II.39 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement enrichie en silice (zone de cisaillement à quartz-mica blanc) (MB69). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

fortement enrichis et un groupe d'éléments appauvris plus dispersés. En effet, MgO est l'oxyde le plus enrichi (+330 %), ainsi que Fe_2O_{3tot} (+204 %), TiO_2 (+188 %), P_2O_5 (+154 %) et MnO (+133 %). Al_2O_3 et Na_2O sont immobiles (± 0 %), et K_2O, SiO_2 et CaO sont légèrement appauvris (respectivement, -18 %, -34 % et -55 %). L'enrichissement important en éléments ferromagnésiens et en titane est bien corrélé avec la précipitation massive de *mica blanc* et de *sphène* (oxyde de titane) dans la zone de cisaillement, alors que le quartz et les feldspaths potassiques sont dissous.

II.C.2.b.ii Zones de cisaillement enrichies en silice

Comme pour les zones de cisaillement appauvries en silice, peu de zones de cisaillement sont nettement enrichies en silice. Nous présentons ici les bilans de deux zones de cisaillement différentes : MB69 qui est une zone de cisaillement à *quartz-mica blanc* prélevée dans le bassin de Talèfre au centre du massif, et MB127 qui est une zone de cisaillement à *mica blanc-sphène* prélevée du côté de Pavillon sur le versant italien du massif.

MB69 est la zone de cisaillement la plus riche en silice. La figure II.39 représente les variations chimiques de cet échantillon reportées dans le diagramme de Gresens en utilisant comme référence l'échantillon MB03-12Dc qui provient également du bassin de Talèfre. Ici aussi nous considérons l'aluminium comme immobile (d'après le diagramme de Harker), et trouvons ainsi $F_v.F_d = 1.95$. Comme précédemment, nous pouvons supposer ici que $F_d \approx 1$. De ce fait, $F_v \approx 1.95$, ce qui correspond à un gain de volume de 95 %. Pour $F_v.F_d = 1.95$, l'équation de bilan de masse s'écrit :

100 g granite + **88.38 g SiO_2** - 0.01 g TiO_2 + 0.08 g Al_2O_3 - 0.25 g Fe_2O_{3tot} - 0.03 g MnO - 0.25 g MgO - 0.19 g CaO - 1.39 g Na_2O - 0.69 g K_2O - 0.02 g P_2O_5

→ 195 g MB69

Toutes les variations de volume observées sont associées au gain massif de silice (+118 %), tous les autres éléments étant appauvris dans des proportions variables (figure II.39B). Fe_2O_{3tot}, K_2O, MgO et P_2O_5 sont faiblement appauvris (de -12 à -25 %), Na_2O l'est un peu plus (-35 %) alors que Cao et MnO sont les plus appauvris (-54 et -70 %). Le fort gain de silice résulte de la *précipitation massive de quartz* dans la zone de cisaillement. Les pertes en alcalins sont liées à la dissolution des feldspaths (feldspaths potassiques et plagioclases) et celles en ferromagnésiens résultent de la dissolution de la biotite. A l'exception du *quartz* qui précipite, la plupart des minéraux sont donc lessivés.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

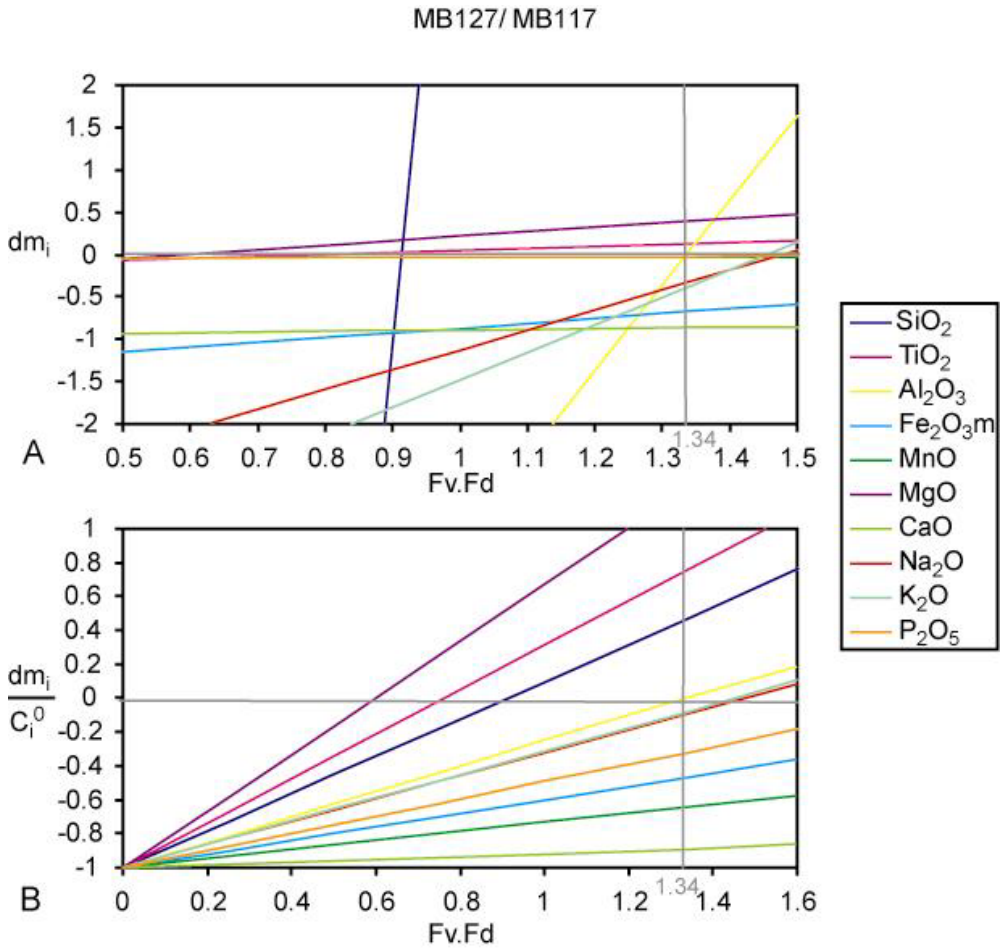


Figure II.40 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement enrichie en silice (zone de cisaillement à mica blanc-titanite) (MB127). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Il n'y a cependant pas que les zones de cisaillement à quartz qui soient enrichies en silice. Certaines zones de cisaillement à mica blanc-sphène peuvent être également légèrement enrichies en silice, comme MB127 sur la bordure sud-est du massif. Les variations chimiques associées à la déformation et à la précipitation de minéraux métamorphiques sont illustrées par la figure II.40. Ici nous avons utilisé MB117 comme référence pour le granite non déformé de cette partie du massif. Le produit du facteur de volume et du facteur de densité de cet échantillon est $F_v.F_d = 1.34$, soit $F_v \approx 1.34$ si on suppose $F_d \approx 1$. MB127 présente donc un gain de volume de + 34% par rapport au granite non déformé. Le bilan de masse de cet échantillon est :

100 g granite + **35.00 g SiO_2** + 0.13 g TiO_2 + 0.04 g Al_2O_3 - 0.67 g Fe_2O_{3tot} - 0.03 g MnO + 0.40 g MgO - 0.86 g CaO - 0.32 g Na_2O - 0.37 g K_2O - 0.02 g P_2O_5

→ 134 g MB127

Mêmes si les variations de volume observées résultent essentiellement des variations de la teneur en silice, la silice n'est pas l'élément qui s'est le plus enrichi au cours de la formation de cette zone de cisaillement. MgO et TiO_2 sont en effet plus enrichis que SiO_2: + 123 % et + 75 % respectivement contre + 47 % pour SiO_2. L'aluminium et les éléments alcalins (Na_2O et K_2O) sont ici immobiles. Les autres oxydes peuvent quant à eux être fortement appauvris : -35 % pour P_2O_5, -47 % pour Fe_2O_{3tot}, jusqu'à -64 % pour MnO et -89 % pour CaO. Dans cette zone de cisaillement, le gain de silice n'est pas lié à la précipitation de quartz comme précédemment, mais essentiellement à celle de mica blanc. L'enrichissement en titane résulte de la précipitation de *sphène*. La figure II.40B ne montre pas d'enrichissement en fer, alors qu'on pourrait s'attendre à ce que fer et magnésium varient de la même manière puisqu'ils entrent dans la composition des mêmes minéraux (biotite magmatique et chlorite métamorphique).

Les zones de cisaillement enrichies en silice sont donc de plusieurs types : 1) des zones de cisaillement à quartz *caractérisées par un apport important de silice qui est à l'origine d'une forte augmentation de volume, et 2) des* zones de cisaillement à mica blanc-sphène *caractérisées par un léger enrichissement en silice et des* gains de volume moins importants que les précédentes.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

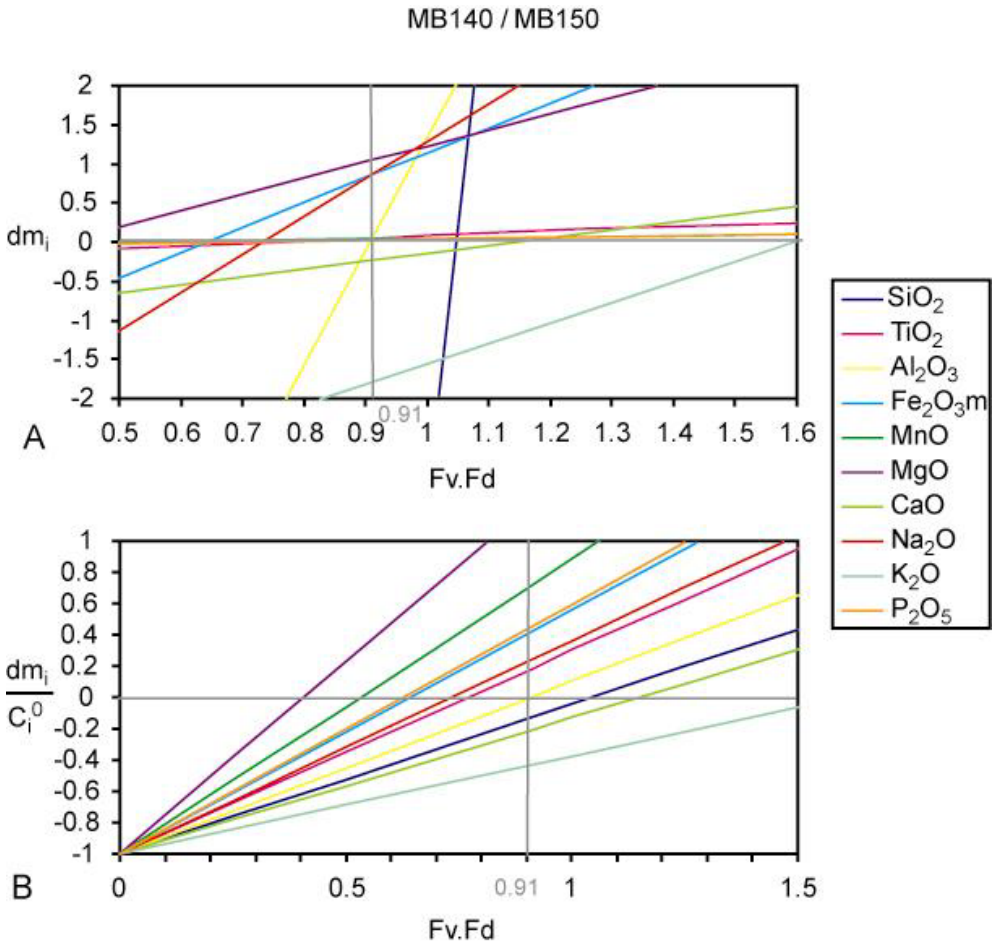


Figure II.41 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement d'Helbronner où la silice est immobile (zone de cisaillement à actinote-mica blanc) (MB140). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.C.2.b.iii Bilans de masse des zones de cisaillement où la silice est peu mobile

Dans la plupart des zones de cisaillement, la silice est peu mobile et les produits des facteurs de volume et de densité ($F_v.F_d$) sont proches de 1. Les variations de volume sont donc faibles. Les variations relatives de matière dans les représentations de Gresens forment pour certaines de ces zones de cisaillement un éventail bien ouvert, suggérant des transferts de matière significatifs, alors que dans d'autres cas les droites sont regroupées à proximité de la droite de pente 1, indiquant des transferts de matière plus limités.

Ainsi, dans la région de Helbronner par exemple, les zones de cisaillement MB140 à *actinote-mica blanc* et MB147 à *mica blanc-sphène* ne montrent pas les mêmes transferts de matière. L'estimation des bilans de masse de ces deux échantillons à été réalisée en utilisant le même échantillon référence (MB150).

D'après la figure II.41B, tous les éléments chimiques constitutifs de MB140 sont mobiles, les droites étant bien réparties et formant un éventail. La figure II.41A indique $F_v.F_d = 0.91$, en supposant Al_2O_3 immobile. S'il n'y a pas de variations de densité significatives, ceci correspond à une perte de volume de 9 %. Le bilan de masse s'écrit :

100 g granite **- 9.39 g SiO_2** - 0.05 g TiO_2 + 0.03 g Al_2O_3 + 0.85 g Fe_2O_{3tot} + 0.04 g MnO + 1.04 g MgO - 0.24 g CaO + 0.85 g Na_2O - 1.79 g K_2O - 0.03 g P_2O_5

→ 91 g MB140

Comme vu précédemment, les variations de la teneur en silice sont responsables des variations de volume, bien qu'ici la silice ait seulement perdu 13 % de sa teneur initiale. CaO a été mobilisé dans les mêmes proportions que la silice (-21 %) ce qui suggère qu'une grande partie des départs en silice sont liés à la dissolution d'un minéral calcique (cœur des plagioclases ou épidotes). Hormis SiO_2 et CaO, seul K_2O a été lessivé (-43 %). Tous les autres oxydes sont enrichis et ont donc été apportés dans la zone de cisaillement. TiO_2 et Na_2O montrent des mobilités similaires (+18 et 24 % respectivement), de même que Fe_2O_{3tot} et P_2O_5 (+42 et +45 % respectivement). Enfin les éléments les plus mobiles, qui sont également les plus enrichis, sont MnO (+71 %) et MgO (+124 %). Les enrichissements en éléments ferro-magnésiens et en sodium sont corrélés avec la précipitation d'*actinote* et de *mica blanc*.

La zone de cisaillement MB147 montre des mobilités beaucoup moins importantes. Sur la figure II.42A, on observe une convergence de plusieurs droites qui suggère que les éléments correspondant sont tous plus ou moins immobiles. La représentation des variations relatives est encore plus parlante (figure II.42B). En effet, les droites correspondantes aux

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

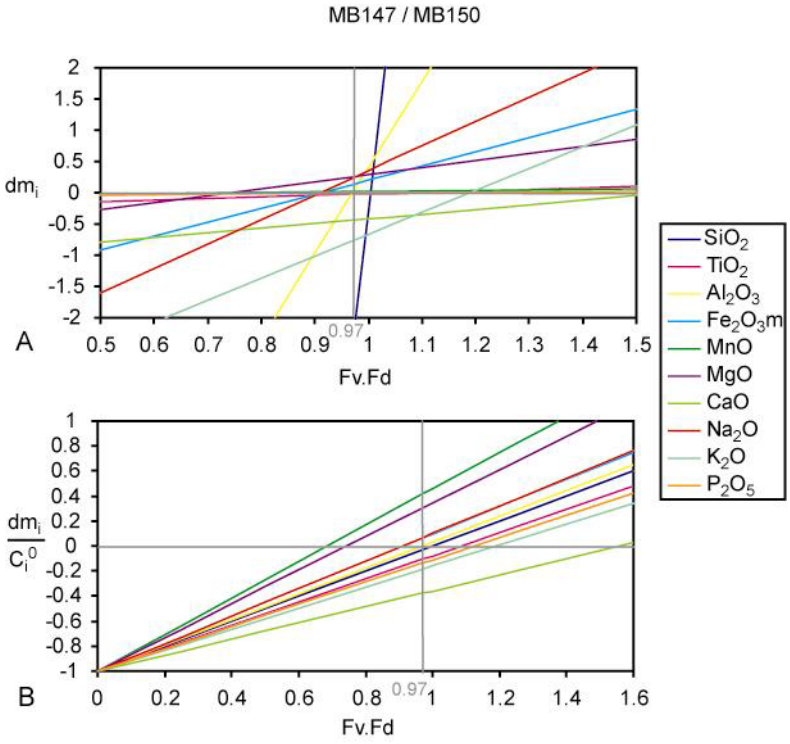


Figure 42 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement d'Helbronner où la silice est immobile (zone de cisaillement à mica blanc-titanite) (MB147). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

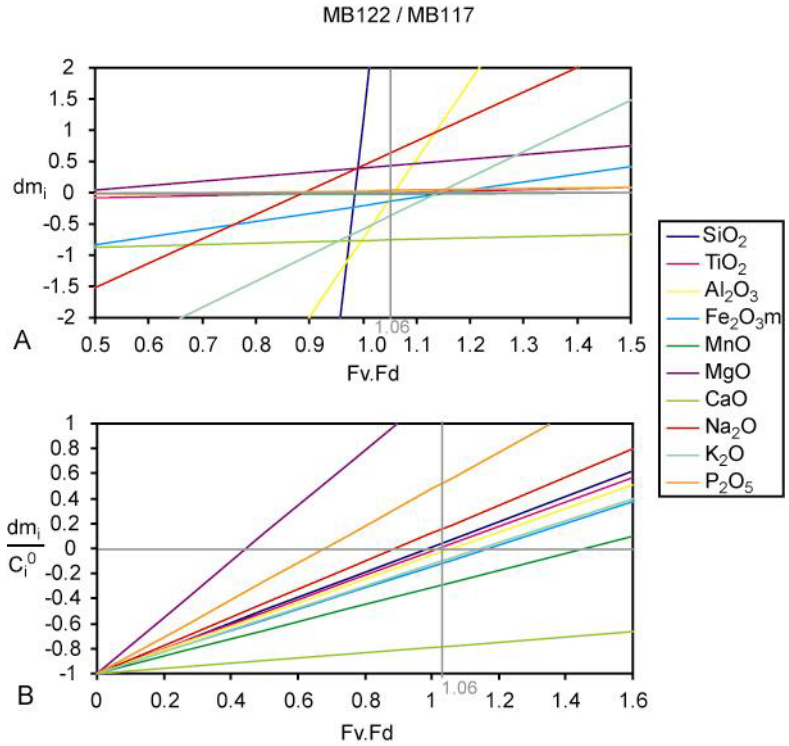


Figure II.43 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement de Pavillon où la silice est immobile (zone de cisaillement à mica blanc-actinote) (MB122). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

variations de Fe_2O_{3tot}, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, P_2O_5 et K_2O sont toutes regroupées autour de la droite de pente 1 et sont donc très peu mobiles. En se basant sur l'immobilité de l'aluminium on trouve $F_v.F_d = 0.97$, ce qui correspond à une perte de volume de seulement 3 %.Les variations des éléments cités précédemment sont toutes comprises entre -18 % et +7 %. Une telle variation entre dans le champs des variations de compositions du granite. Seul CaO est significativement appauvri (-38 %) et seuls MgO et MnO sont significativement enrichi (+30 et +42 % respectivement). On peut donc affirmer ici que les éléments ont été très peu mobiles lors de la mise en place de cette zone de cisaillement. Le bilan de masse absolu basé sur l'immobilité de l'aluminium est donné par :

100 g granite **- 2.40 g SiO_2** - 0.03 g TiO_2 + 0.00 g Al_2O_3 + 0.14 g Fe_2O_{3tot} + 0.02 g MnO + 0.26 g MgO - 0.44 g CaO + 0.24 g Na_2O - 0.77 g K_2O - 0.00 g P_2O_5
→ 97 g MB147

Dans cette zone de cisaillement, les transferts de matière sont limités, suggérant que la précipitation de *mica blanc* et de *sphène* ne nécessite pas d'apports de matière importants, mais que ces minéraux se forment au détriment des minéraux du protolithe granitique (réactions isochimiques).

Dans la zone de Pavillon, les zones de cisaillement à mica blanc-sphène montrent toutes des transferts de matière relatifs identiques, même si les valeurs absolues sont variables d'une zone de cisaillement à une autre. Prenons par exemple MB122 en utilisant comme échantillon référence MB117 (figure II.43). En se basant sur l'immobilité de l'aluminium on détermine $F_v.F_d = 1.06$, ce qui correspond à une augmentation de volume de 6 %. Les variations absolues peuvent être décrites par :

100 g granite **+ 5.73 g SiO_2** - 0.00 g TiO_2 + 0.02 g Al_2O_3 - 0.13 g Fe_2O_{3tot} - 0.01 g MnO + 0.44 g MgO - 0.76g CaO + 0.67 g Na_2O - 0.34 g K_2O - 0.04 g P_2O_5
→ 106 g MB122

Comme précédemment, les variations de silice sont proches des variations totales de volume bien qu'ici la silice soit en réalité peu mobile (+8 % de gain seulement). Comme pour l'échantillon MB147 décrit à Helbronner, la plupart des oxydes sont ici peu mobiles. SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, K_2O et Fe_2O_{3tot} ont en effet tous une pente de 1 dans le diagramme des variations relatives de matière (de +8 à -9 %, figure II.43B). Na_2O est sensiblement plus mobile (+19 %). Seuls MnO et CaO sont sensiblement et nettement appauvris (-27 et -78 % respectivement). Outre Na_2O qui est sensiblement enrichi (+19 %), seuls P_2O_5 et MgO sont significativement enrichis (+56 % et + 137 % respectivement). Toutes les zones de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

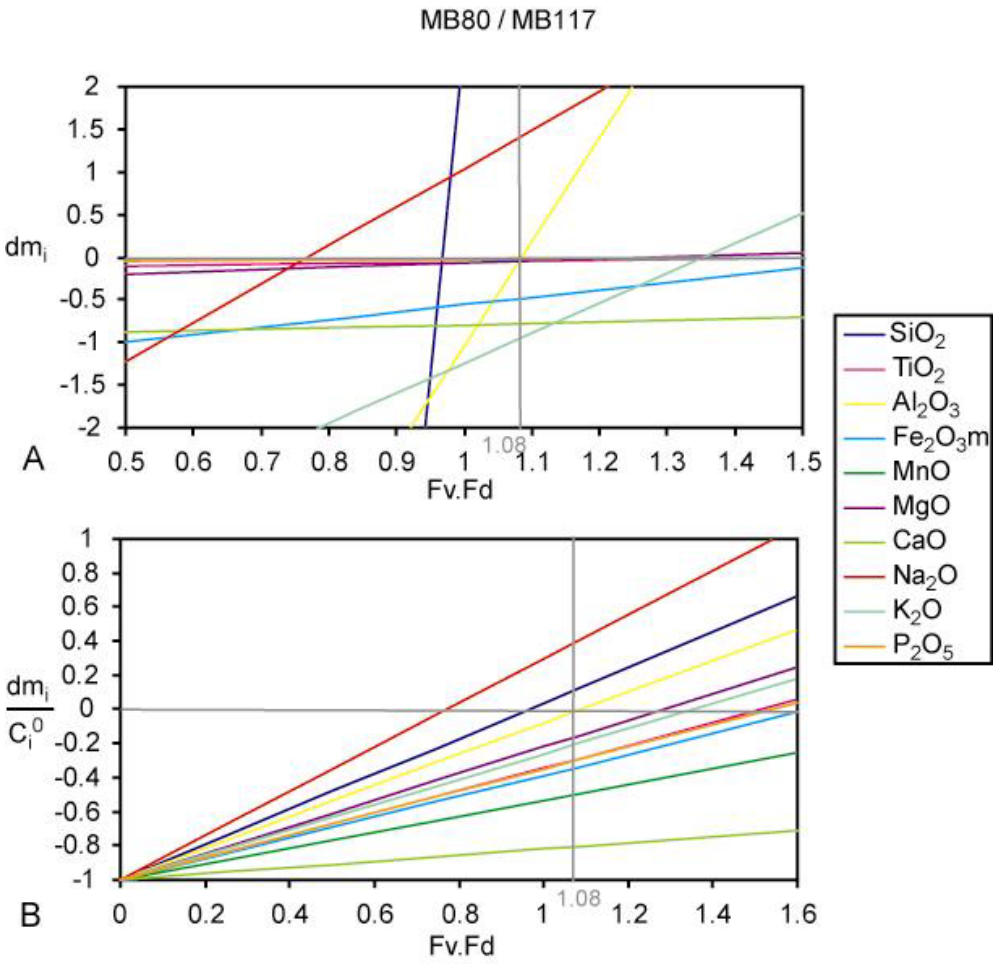


Figure II.44 : Diagrammes de Gresens d'une zone de cisaillement de Pavillon où la silice est immobile (zone de cisaillement à quartz-mica blanc) (MB80). A. Diagramme de Gresens absolu. B. Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

cisaillement à *mica blanc-sphène* de Pavillon présentent des transferts de matière similaire, mais d'intensité variable (parfois moins importante).

On trouve, toujours dans la zone de Pavillon, des zones de cisaillement à *quartz-mica blanc* qui ne témoignent cependant pas de transferts de matière très importants. Ainsi, MB80 a un $F_v.F_d = 1.08$ seulement. Si les variations de densité sont négligeables alors cette zone de cisaillement n'est associée qu'à un gain de volume de 8 %. Les transferts absolus sont donnés par l'équation suivante :

100 g granite + **8.83 g SiO_2** - 0.05 g TiO_2 - 0.05 g Al_2O_3 - 0.49 g Fe_2O_{3tot} - 0.02 g MnO - 0.05 g MgO - 0.78g CaO + 1.40 g Na_2O - 0.96 g K_2O - 0.02 g P_2O_5

→ 108 g MB80

Malgré le fait que cet échantillon présente un faible gain de volume, la plupart des oxydes constitutifs sont en réalité appauvris dans cette roche. Sur la figure II.44B, on voit en effet que la plupart des droites de mobilité relative ont une pente inférieure à 1. Toujours en se basant sur l'immobilité de l'aluminium, seuls Na_2O et SiO_2 sont enrichis (+40 et +12 % respectivement). Tous les autres oxydes (à l'exception de l'aluminium qui est immobile) sont appauvris. MgO et K_2O sont perdus dans les mêmes proportions (-15 et -20 %), de même que TiO_2, P_2O_5 et Fe_2O_{3tot} (de -29 à -33 %). Enfin, MnO et CaO sont les plus appauvris (-50 et -80 %). L'apport de silice correspond à la précipitation massive de quartz dans la zone de cisaillement. Les pertes des autres éléments indiquent une dissolution des feldspaths et des biotites du granite déformé.

II.C.2.b.iv Synthèse sur les transferts de matière dans les zones de cisaillement

Sur une trentaine de zones de cisaillement analysées, seules une ou deux sont significativement appauvries en silice, et une petite dizaine sont enrichies en silice. Dans la plupart des zones de cisaillement la silice est donc peu mobile. Cependant, il n'existe pas forcément un lien direct entre la teneur en silice et la nature des minéraux métamorphiques qui précipitent massivement dans ces zones de cisaillement. En effet, parmi les zones de cisaillement enrichies en silice, certaines sont enrichies en quartz et d'autres en mica blanc + sphène. De même, même si la plupart des zones de cisaillement pour lesquelles la silice est peu mobile sont à mica blanc-sphène, certaines sont à quartz-mica blanc ou encore à actinote-mica blanc.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Il existe donc une **variabilité importante dans la nature des zones de cisaillement** que ce soit en terme de mode de déformation (cataclasite / mylonite), de la minéralogie et des transferts de matière. *Certaines zones de cisaillement, notamment parmi celles enrichies en silice, semblent nécessiter* **l'intervention d'une circulation de fluides** *pour apporter certains éléments et pour en sortir d'autres du système.* Cependant, pour d'autres (p.ex., MB147), les transferts de matière semblent limités, et *les roches les plus déformées ne sont pas nécessairement celles qui présentent les transferts de matière les plus importants*. Dans ce cas, on peut émettre l'hypothèse que les minéraux néoformés précipitent essentiellement à partir de la dissolution des minéraux magmatiques (i.e., du granite sain). *Si tel est le cas, les éléments dissous ne sont pas nécessairement transportés sur de longues distances par un fluide en mouvement mais pourraient se déplacer à petite échelle par* **diffusion, la circulation de fluides étant limitée.**

La formation de zones de cisaillement associée à la précipitation de phyllosilicates métamorphiques en système fermé a déjà été identifiée dans les massifs cristallins externes des Alpes (p.ex., Kerrich *et al.*, 1980 ; Marquer, 1987 ; Marquer *et al.*, 1994). Cependant, les transferts de matière initiés par la déformation ne sont pas parfaitement identiques à ceux que nous observons : dans le granite et la granodiorite de l'Aar le Fe_2O_3 est généralement immobile dans les zones de cisaillement alors qu'il est plutôt enrichi dans celles de Mont Blanc, et K_2O est enrichi dans l'Aar alors qu'il est généralement appauvri dans le Mont Blanc (Marquer, 1987 ; Marquer *et al.*, 1994). Cependant, certaines zones de cisaillement Alpines témoignent également de la circulation de fluides profonds (Fourcade *et al.*, 1989 ; Marquer *et al.*, 1994).

II.C.2.c Bilans de matière dans la zone métasomatique

Les échantillons riches en biotites magnésiennes, prélevés à proximité du front métasomatique ou dans le tunnel du Mont Blanc, témoignent tous de transferts de matière importants mais variables selon le degré de transformation de la roche (diagrammes de Harker, figure II.34). Comme nous n'avons pas d'échantillon de granite non déformé prélevé à proximité directe de la zone métasomatique, les bilans de masse des échantillons métasomatisés ont été calculés en utilisant comme référence commune à tous ces échantillons la moyenne des granites non déformés de Bussy (1990). D'après les diagrammes de Harker (figure II.34), on constate que les teneurs en aluminium de tous ces échantillons ne suivent

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

pas du tout les variations liées à la silice. Les diagrammes de Harker ne nous renseignent pas sur l'immobilité potentielle d'un élément : aucun oxyde ne suit les variations de la silice, tous les éléments sont mobiles, *même l'aluminium*. Sur les diagrammes de Gresens on remarque une grande dispersion des droites, et il est donc difficile d'estimer le produit $F_v.F_d$ de la plupart des échantillons analysés. Néanmoins, dans certains échantillons, quelques droites se recoupent en une même zone et permettent donc d'estimer un produit $F_v.F_d$. Un autre problème concerne l'estimation des variations de volume. En effet, les phyllosilicates ayant une densité plus faible que la plupart des autres silicates, la précipitation en très grande quantité de biotite aboutit à un diminution sensible de la densité. Ainsi, pour les échantillons de la zone métasomatique, on ne peut pas faire l'hypothèse que la densité reste constante après la transformation chimique et minéralogique. Il est donc impossible de déduire les variations de volume correspondant aux transferts de matière observés, sans mesurer les densités des roches, ce qui n'a pas pu être fait au cours de cette thèse.

Nous allons cependant tâcher de quantifier, aux approximations ci-dessus près, les bilans de masse de 3 échantillons particuliers : MB03-27, MB03-28 et PK4660, dont les compositions chimiques sont reportées dans le tableau II.9. Les deux premiers échantillons ont été prélevés au niveau du front métasomatique sur le glacier de Leschaux, alors que le dernier provient du tunnel du Mont Blanc.

II.C.2.c.i Bilan de matière des échantillons proches du front métasomatique

MB03-27 est un échantillon déformé et altéré (riche en biotites magnésiennes) prélevé en arrière du front métasomatique, dans la partie visiblement altérée. La représentation de Gresens (figure II.45) montre une dispersion importante des courbes, ce qui est caractéristique de transferts de matière importants. Cependant, Al_2O_3, Na_2O, TiO_2 et P_2O_5 ont un comportement identique, et se recoupent en un même point pour $F_v.F_d = 0.68$. Si on suppose que ces éléments sont immobiles, alors le bilan de masse s'écrit :

100 g granite **- 39.50 g SiO_2** + 0.01 g TiO_2 - 0.06 g Al_2O_3 + **4.24 g Fe_2O_{3tot}** + 0.01 g MnO + **5.77 g MgO** - 1.08 g CaO + 0.07 g Na_2O - 3.48 g K_2O - 0.00 g P_2O_5
→ 68 g MB03-27

Les variations du fer et du magnésium ne sont plus ici négligeables devant celles de la silice comme c'était le cas dans les zones de cisaillement. Au contraire, elles participent activement à la perte de volume total de la roche altérée et déformée. Outre les éléments précédemment supposés immobiles et MnO qui est légèrement enrichi (+14 %), les variations

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

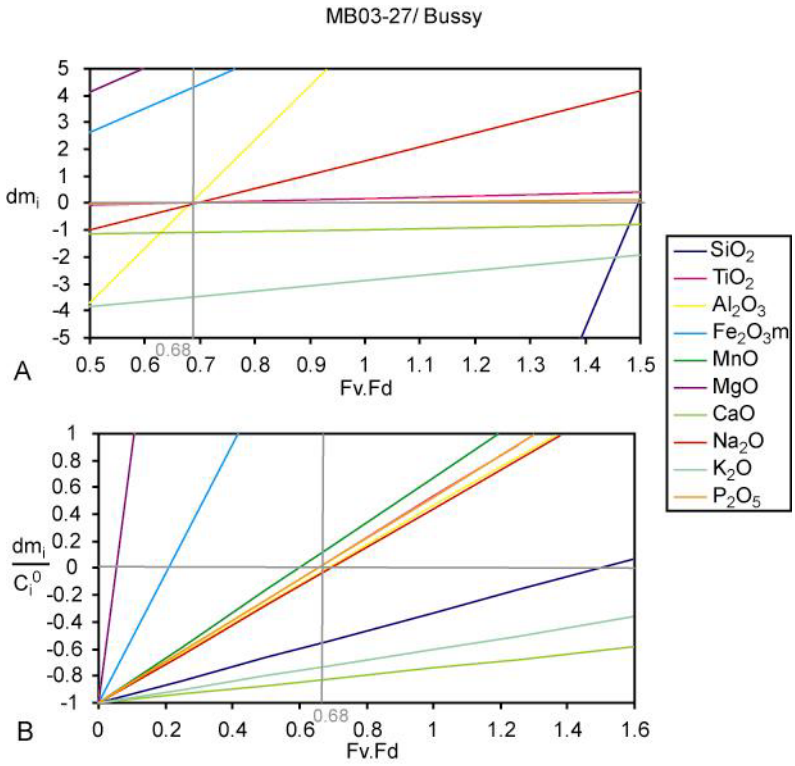


Figure II.45 : Diagrammes de Gresens d'un échantillon déformé et altéré de la zone métasomatique (MB03-27). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

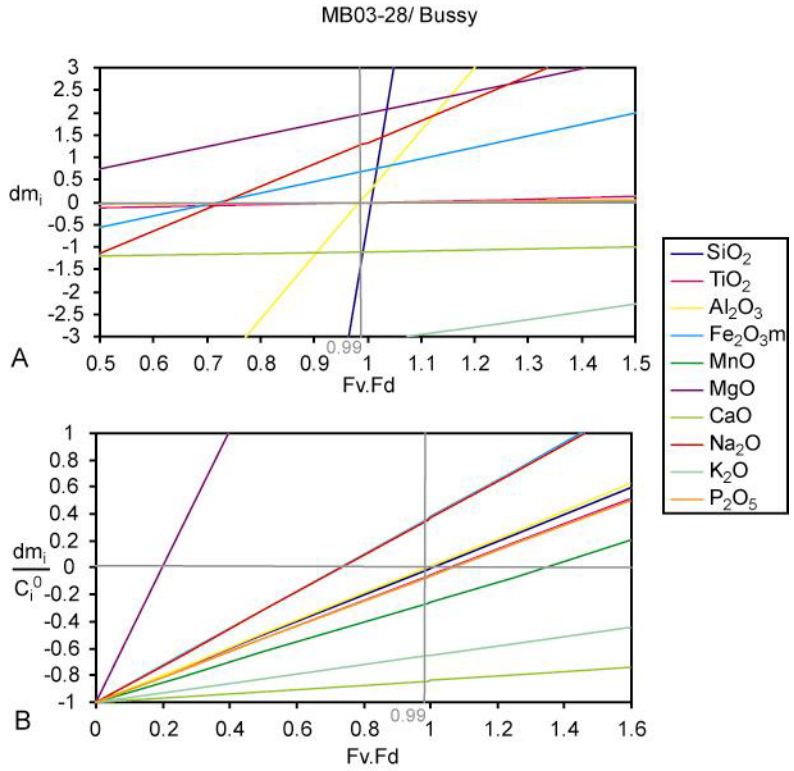


Figure II.46 : Diagrammes de Gresens d'un échantillon déformé et peu altéré de la zone métasomatique (MB03-28). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

relatives des autres oxydes sont ici beaucoup plus importantes que celles identifiées dans les autres zones de cisaillement. La silice est significativement appauvrie (-55 %) de même que K_2O et CaO (-73 % et -82 % respectivement). Par contre Fe_2O_{3tot} et MgO sont très enrichis (**+228 %** et **+1191 %**), ce qui correspond bien à la précipitation massive de biotite magnésienne observée (le magnésium est beaucoup plus enrichi que le fer). La perte de silice et de potassium est associée à la dissolution du quartz et des feldspaths potassiques.

L'échantillon MB03-28 à été prélevé à proximité de MB03-27, dans une zone déformée beaucoup moins altérée. Comme précédemment les droites représentant les variations des différents constituants divergent les unes des autres, mais cette divergence est cependant sensiblement moins marquée (figure II.46). Comme pour MB03-27, certaines droites se recoupent en un même point pour $F_v.F_d = 0.99$. L'équation de bilan de masse correspondante s'écrit alors :

100 g granite **- 1.07 g SiO_2** - 0.02 g TiO_2 + 0.07 g Al_2O_3 + **0.68 g Fe_2O_{3tot}** - 0.01 g MnO + **1.96 g MgO** - 1.11 g CaO + 1.28 g Na_2O - 3.13 g K_2O - 0.01 g P_2O_5
→ 99 g MB03-28

Bien que les variations absolues semblent faibles, les variations relatives des éléments sont quant à elles très importantes pour certains oxydes, notamment en ce qui concerne les ferromagnésiens dont les variations sont du même ordre (voire deux fois supérieures pour MgO) à celles de la silice. Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 et P_2O_5 sont immobiles (-6 % à 0% de variations). Comme pour MB03-27, MnO est sensiblement appauvri (-26 %), alors que K_2O et CaO sont fortement appauvris (-66 % et -84 % respectivement). Fe_2O_{3tot} et Na_2O sont enrichis dans les mêmes proportions (+37 %), alors que MgO est très fortement enrichi (**+407 %**). Bien que moins altéré que MB03-27, MB03-28 est caractérisé par la même évolution chimique, avec cependant des transferts moins importants.

II.C.2.c.ii Bilan de matière d'un échantillon extrêmement altéré

Intéressons-nous enfin à PK4660 qui caractérise un degré supérieur d'altération lié à une influence métasomatique plus intense. Cet échantillon est en effet le plus altéré de ceux analysés : les transformations sont les plus importantes (figure II.34), il ne suit pas la même corrélation Mg-Fe que les autres échantillons métasomatisés (figure II.35), et il a été prélevé en profondeur dans le massif (tunnel du Mont Blanc), donc loin en arrière du front métasomatique. L'étude minéralogique a montré que cet échantillon était beaucoup plus

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

TableauII. 9 : : Compositions chimiques des échantillons de la zone métasomatique.

		Zone métasomatisée			Référence
Source		MB03-27	MB03-28	PK4660	Moyenne Bussy (1990)
Localité		Leschaux	Leschaux	Leschaux	
SiO2	%	48.45	72.10	37.02	72.45
TiO2	%	0.42	0.26	0.29	0.27
Al2O3	%	20.25	14.04	14.72	13.83
Fe2O3m	%	8.97	2.56	6.55	1.86
MnO	%	0.09	0.04	0.17	0.05
MgO	%	9.20	2.47	20.78	0.48
CaO	%	0.34	0.21	0.19	1.31
Na2O	%	5.19	4.93	0.21	3.60
K2O	%	1.90	1.66	7.06	4.77
P2O5	%	0.13	0.08	0.12	0.09
SO3	%	4.48	1.63	0.02	0.59
LOI	%	0.08	0.06	13.30	
Total	%	99.50	100.04	100.44	99.31

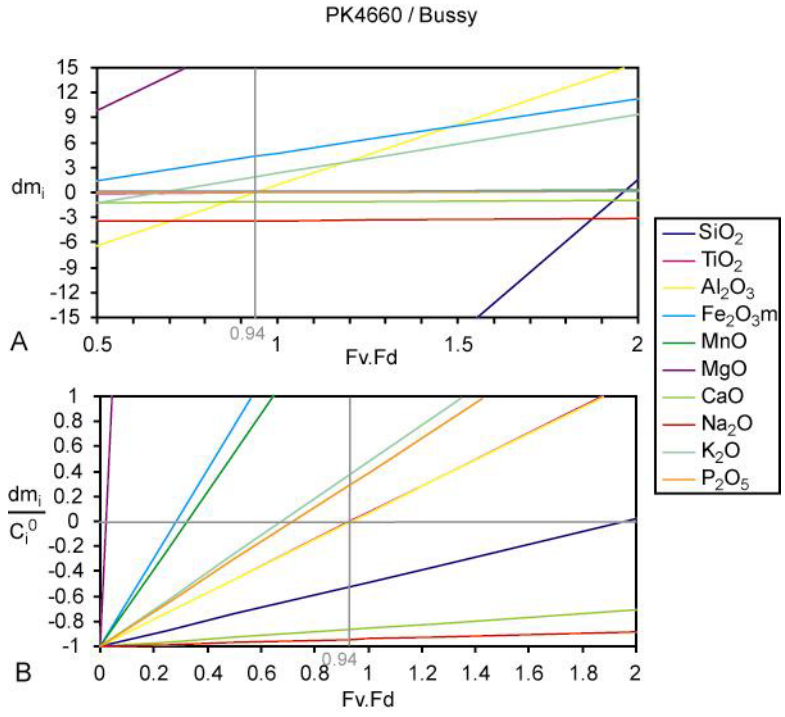


Figure II.47 : Diagrammes de Gresens d'un échantillon prélevé dans le tunnel du Mont Blanc de la zone métasomatique (PK4660). A) Diagramme de Gresens absolu. B) Diagramme des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

magnésien que les autres (les phyllosilicates tendant tous vers leurs pôles magnésiens). A la différence des deux échantillons décrits précédemment, ici seules les droites représentant les variations des teneurs en aluminium et en titane se recoupent dans les diagrammes de Gresens (figure II.47). Bien que d'après les diagrammes de Harker ces éléments ne semblent pas être immobiles, nous allons supposer ici qu'ils le sont ce qui nous permet de conserver les mêmes références pour tous les échantillons. En supposant que l'aluminium est immobile, alors $F_v.F_d = 0.94$, ce qui correspond au bilan de matière suivant :

100 g granite **- 37.65 g SiO_2** + 0.00 g TiO_2 + 0.00 g Al_2O_3 + **4.30 g Fe_2O_{3tot}** + 0.10 g MnO + **19.05 g MgO** - 1.13 g CaO - 3.40 g Na_2O + 1.86 g K_2O + 0.03 g P_2O_5
→ 94 g PK4660

Cette relation indique clairement que les variations en magnésium sont très importantes puisqu'elles correspondent ici à 50 % de celles de la silice en valeur absolue, ce qui est absolument énorme par rapport aux zones de cisaillement. Outre Al_2O_3 et TiO_2 qui sont ici supposés immobiles, tous les autres constituants sont caractérisés par des transferts de matière pouvant être extrêmement importants. SiO_2 est fortement appauvri (-57 %), et CaO et Na_2O sont très appauvris (-86 % et -95 %). Les apports de matière sont beaucoup plus importants que les départs : outre P_2O_5 et K_2O qui sont sensiblement enrichis dans les mêmes proportions (+30 % et +39 %), MnO et Fe_2O_{3tot} sont quant à eux très enrichis (+190 % et + 232 %). L'apport le plus conséquent étant une fois de plus celui en MgO (**+3932 %**).

II.C.2.c.iii Synthèse sur les transferts de matière dans la zone métasomatique

Les échantillons issus de la zone métasomatique sont tous caractérisés par des **transferts de matière extrêmement importants**, notamment en ce qui concerne les *apports en éléments ferromagnésiens*. Ces derniers sont tellement importants qu'ici les variations de densité ne peuvent plus être négligées : *les variations de densité et de volume résultent non plus uniquement de la mobilité de la silice mais en grande partie de celle du magnésium et dans une moindre mesure de celle du fer*.

Soulignons le fait que les transferts les plus importants se situent dans les zones altérées les plus profondes et que même les roches apparemment macroscopiquement peu altérées, sont en réalité le siège de transferts de matière significatifs voire très importants en ce qui concerne les constituants ferromagnésiens. Ceci confirme que l'influence de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

l'infiltration d'un fluide magnésien est ressentie même en avant du front métasomatique visible sur le terrain.

La répartition de l'altération est cohérente avec le fait que les transformations minéralogiques et chimiques observées sont le *résultat d'interactions fluide-roche très importantes liées à* **la circulation depuis la profondeur vers la surface d'un fluide ferromagnésien**.

II.C.2.d Bilans de matière dans les épisyénites

L'étude minéralogique et la représentation des variations chimiques des épisyénites témoignent de pertes de matière importantes dans toutes les épisyénites. Ces pertes de matière peuvent être atténuées par la précipitation de phases secondaires dans la porosité. Pour distinguer l'évolution des pertes et gains, nous allons donc effectuer des bilans de matière au travers de quelques profils d'épisyénites depuis le granite peu altéré vers le cœur de l'épisyénite. Dans l'ensemble, tous les profils d'épisyénites que nous avons étudiés montrent les mêmes tendances de pertes et d'apports de matière.

L'étude des diagrammes de Harker montre que l'aluminium qui est généralement immobile ne l'est pas dans toutes les épisyénites. Il faut donc une fois de plus être prudent quant aux choix et à la détermination des constituants immobiles pour effectuer des bilans de masse.

II.C.2.d.i Bilan de matière dans un profil d'épisyénite de la région d'Helbronner

L'épisyénite la plus représentative des transferts de matière associés à la formation de veines à quartz + albite + chlorite est le profil MB02-55 échantillonné au Col du Géant dans la région d'Helbronner. Ce profil est réalisé au travers d'une éponte d'épisyénite sur une cinquantaine de centimètres de long. L'échantillon a été divisé en 5 morceaux depuis le granite sain (MB02-55D) vers le granite le plus altéré (MB02-55Aa). Les bilans de masse ont été calculés en utilisant comme protolithe la partie saine du profil (MB02-55D, tableau II.10).

Les variations des divers constituants des différentes sections du profil d'épisyénite sont reportées sur la figure II.48. Notons sur la figure II.48A une convergence des droites de variations absolues dans les échantillons peu à pas altérés (MB02-55C). Ces droites divergent lorsque l'altération augmente, en association avec une augmentation de la mobilité des éléments.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tableau II.10 : Compositions chimiques des épisyénites et de leur protolithe.

		Col du Géant					Col du Géant					
		Episyénites				Référence	Episyénites					Référence
Source		MB02-55C	MB02-55B	MB02-55Ab	MB02-55Aa	MB02-55D	MB03-79E	MB03-79D	MB03-79C	MB03-79B	MB03-79A	MB03-79F
SiO2	%	75.84	73.38	71.99	67.35	76.8	74.21	72.78	74.19	72.19	71.40	74.28
TiO2	%	0.17	0.22	0.22	0.24	0.19	0.24	0.24	0.20	0.20	0.21	0.22
Al2O3	%	12.8	14.42	15.72	17.42	12.22	13.75	14.27	14.59	15.45	16.27	13.35
Fe2O3m	%	1.6	1.32	0.82	1.38	1.72	1.88	1.55	0.75	0.57	0.54	1.76
MnO	%	0.04	0.03	0.02	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02	0.05
MgO	%	0.51	0.44	0.29	0.45	0.56	0.71	0.65	0.34	0.26	0.25	0.67
CaO	%	0.79	0.63	0.74	0.71	0.67	0.33	0.34	0.33	0.34	0.37	0.31
Na2O	%	3.4	4.03	5.2	5.36	3.45	3.52	3.61	4.24	4.90	5.20	3.44
K2O	%	4.35	4.94	4.53	5.87	3.93	4.79	4.94	5.12	4.99	5.50	4.59
P2O5	%	0.05	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07
SO3	%						0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
LOI	%	0.83	0.78	0.62	0.74	0.77	0.38	1.43	0.03	0.93	0.01	1.20
H2O	%	0.13	0.14	0.11	0.16	0.13						
Total	%	100.51	100.4	100.32	99.79	100.54	99.94	99.93	99.88	99.90	99.87	99.96

Pav.: Pavillon; Helb.: Helbronner

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

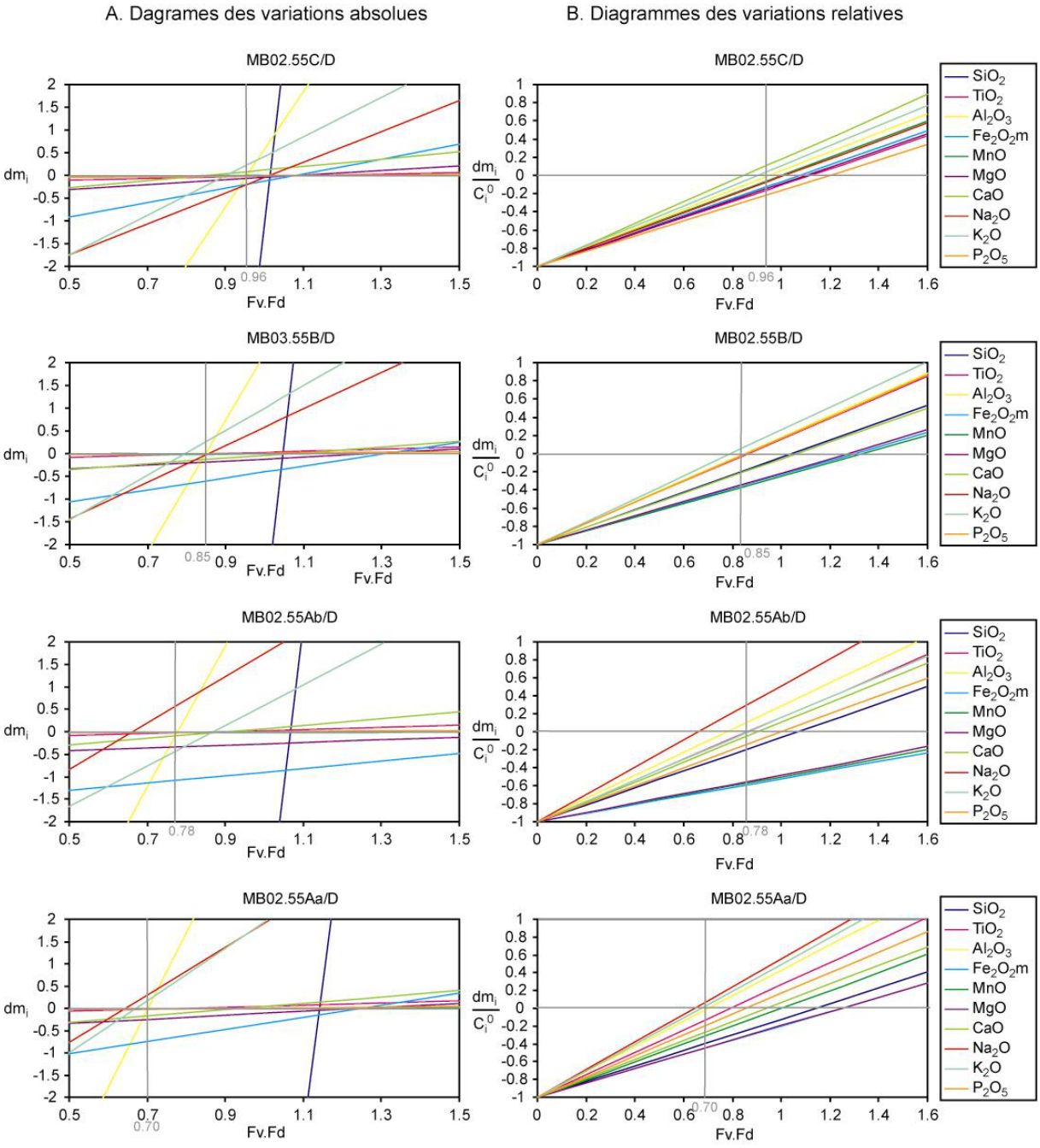


Figure II.48 : Diagrammes de Gresens d'un profil dans une épisyénite d'Helbronner (MB02-55). Depuis le granite peu altéré (MB02-55C) vers le granite le plus épisyénitisé (MB02-55Aa). A. Diagrammes de Gresens absolus. B. Diagrammes des variations relatives.

Le long du profil MB02-55, l'aluminium est situé légèrement au-dessus de la droite représentant les variations de l'aluminium lié à une perte de silice dans la représentation de Harker (figure II.36). L'aluminium est donc légèrement mobile. Cependant, comme l'aluminium est présent en quantité plus importante que les autres éléments (p.ex., potassium, titane) un petit écart de l'aluminium par rapport à la droite liée aux variations de la silice indiquera une mobilité plus faible que pour les éléments moins abondants qui présentent à priori un écart plus faible. Malgré le faible écart de l'aluminium par rapport à la droite de variations liées aux variations des teneurs en silice, nous pouvons donc considérer que l'aluminium est immobile.

Si on suppose que l'aluminium est immobile, alors l'analyse de Gresens de l'échantillon le moins altéré (MB02-55C) indique $F_v.F_d = 0.96$ et le bilan de masse s'écrit alors :

100 g granite **- 3.99g SiO_2** - 0.03 g TiO_2 + 0.07 g Al_2O_3 - 0.18 g Fe_2O_{3tot} - 0.00 g MnO - 0.07 g MgO + 0.09 g CaO - 0.19 g Na_2O + 0.27 g K_2O - 0.01 g P_2O_5

→ 95 g MB02-55C

A l'exception de CaO et de K_2O, tous les éléments sont légèrement appauvris. Cependant, l'ensemble des départs et gains de matière reste faible. CaO et K_2O sont enrichis de +6 % et +13 % seulement et tous les autres éléments sont appauvris de moins de 14 %. MgO, Fe_2O_{3tot}, MnO et TiO_2 varient dans les mêmes proportions (-11 % à –14 %) car ils sont associés à la biotite. Tous les transferts observés sont faibles et compris dans le champ des variations de composition du granite, ce qui suggère que les éléments sont peu mobiles voire immobiles. En effet, sur la figure II.48B toutes les droites forment un éventail serré, et chaque constituant a un comportement indépendant, ce qui semble plus indiquer des variations de composition que des variations liées à des transferts de matière (dissolution/précipitation de minéraux).

Le segment suivant (MB02-55B) montre une altération plus marquée : les droites reportées sur la figure II.48 divergent les unes des autres. Ici, aluminium, titane, sodium et phosphore semblent immobiles et indiquent un $F_v.F_d = 0.85$. La relation de bilan de matière associée est donnée par :

100 g granite **- 14.43 g SiO_2** - 0.00 g TiO_2 + 0.04 g Al_2O_3 - 0.60 g Fe_2O_{3tot} - 0.01 g MnO - 0.19 g MgO - 0.13 g CaO - 0.02 g Na_2O + 0.27 g K_2O - 0.00 g P_2O_5

→ 85 g MB02-55B

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Outre Al_2O_3, TiO_2, Na_2O et P_2O_5 qui ont le même comportement et qui sont immobiles, on observe sur la figure II.48B deux regroupements d'éléments ayant le même comportement. Le premier représente les variations de SiO_2 et CaO qui sont tous deux appauvris d'environ -20 %, et qui correspondent à la dissolution du quartz et de l'épidote. Le second groupe représente les pertes de Fe_2O_{3tot}, MgO, et MnO (de -33 % à -36 %) associées à la dissolution de la biotite. Seul K_2O est ici très légèrement enrichi (+7 %), mais ces variations sont comprises dans les variations de composition du granite de départ.

L'échantillon MB02-55Ab apparaît nettement altéré en macroscopie : il est blanchi et une porosité importante apparaît. En supposant que l'aluminium est immobile, alors $F_v.F_d = 0.78$, ce qui correspond au bilan de matière suivant :

100 g granite **- 20.65 g SiO_2** - 0.02 g TiO_2 + 0.04 g Al_2O_3 - 1.08 g Fe_2O_{3tot} - 0.02 g MnO - 0.33 g MgO - 0.09 g CaO + 0.60 g Na_2O - 0.40 g K_2O - 0.01 g P_2O_5

→ 78 g MB02-55Ab

Notons qu'ici la perte en silice est associée à la dissolution de la quasi-totalité du quartz magmatique. Si Al_2O_3 est immobile, alors tous les constituants sont appauvris, à l'exception de Na_2O qui est sensiblement enrichi (+18 %). Cet enrichissement correspond ici à l'apparition d'albite néoformée dans la porosité. TiO_2 et K_2O sont appauvris dans les mêmes proportions (-10 %) et CaO montre un comportement très proche (-14 %). P_2O_5 et SiO_2 sont sensiblement appauvris (-22 % et -27 % respectivement). MgO, MnO et Fe_2O_{3tot} sont tous trois appauvris dans les mêmes proportions (-60 % à -63 %) ce qui correspond à un lessivage important de la biotite.

Dans l'échantillon le plus épisyénitisé (MB02-55Aa) les départs et gains d'éléments sont également dispersés, mais ici on n'observe pas de comportements similaires entre plusieurs éléments. En effet, dans cet échantillon les phases de dissolution et de précipitation se superposent, rendant le signal plus difficile à interpréter. Cependant, d'après les diagrammes de Harker, K_2O et Al_2O_3 sont les moins mobiles. Si on se base sur l'immobilité de l'aluminium, on trouve $F_v.F_d = 0.70$ et la bilan de masse s'écrit :

100 g granite **- 29.65 g SiO_2** - 0.02 g TiO_2 - 0.03 g Al_2O_3 - 0.75 g Fe_2O_{3tot} - 0.01 g MnO - 0.24 g MgO - 0.17 g CaO + 0.30 g Na_2O + 0.18 g K_2O - 0.01 g P_2O_5

→ 70 g MB02-55Aa

Ce bilan de masse correspond à un léger enrichissement en K_2O et Na_2O de +5 % et +9 % respectivement. Tous les autres éléments sont quant à eux lessivés : TiO_2 (-12 %), MnO

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

P_2O_5 (-18 %), CaO (-26 %), MnO (-30 %), SiO_2 (-39 %, dissolution du quartz mais aussi précipitation de quartz II qui atténue l'appauvrissement). MgO et Fe_2O_{3tot} sont ici aussi appauvris dans les mêmes proportions (-44 %, perte toujours associée à la dissolution de la biotite).

L'étude des bilans de masse montre que **les constituants sont de plus en plus lessivés lorsque le degré d'épisyénitisation augmente**. Cependant, cet aspect peut être minimisé dans les bilans de masses par la précipitation tardive de nouvelles phases. Malgré cette minimisation qui cache une partie du lessivage, on note une forte diminution des produits $F_v.F_d$ avec l'altération, de 0.96 jusqu'à 0.70 pour l'épisyénite MB02-55Aa. *Dans le cas des épisyénites, la densité change fortement avec l'altération, car il y a une* **perte de matière sans qu'il y ait compaction. La perte de matière se traduit par le développement d'une porosité** et donc d'une perte de densité apparente de la roche altérée. *La diminution du produit $F_v.F_d$ traduit le développement de cette porosité.* Pour l'épisyénite MB02-55Aa, une étude préliminaire indique une porosité macroscopique de 26 %, ce qui est cohérent avec $F_v.F_d$ = 0.70 (soit une porosité de l'ordre de 30%). *Ainsi le long du profil d'altération, la diminution des $F_v.F_d$ traduit directement l'augmentation de la porosité liée à l'augmentation de l'épisyénitisation*.

II.C.2.d.ii Bilan de matière dans un profil d'épisyénite du Bassin d'Argentière

Intéressons-nous maintenant à un second profil d'épisyénite échantillonné plus au centre du massif, au pied de la Pointe Kurz dans le bassin d'Argentière (MB03-79). Ce profil a été réalisé comme pour l'échantillon précédent sur une cinquantaine de centimètres et a été divisé en 6 parties. La partie la plus épisyénitisée correspond à l'échantillon MB03-79A et la partie saine à MB03-79F. Pour effectuer les bilans de masse, l'échantillon sain (MB03-79F) a servi de référence (tableau II.10). Les diagrammes de Gresens représentant les transferts de matière associés à chaque segment d'épisyénite sont reportés sur la figure II.49. On note une évolution très marquée des transferts de matière en relation avec le degré d'altération. En effet sur la figure II.49A, les droites montrant les variations des différents constituants divergent les unes des autres et ne se recoupent plus en un même point. De même cette divergence est nette sur la figure II.49B, où les droites de variations relatives des constituants s'écartent en éventail lorsque l'altération augmente, en isolant quelques faisceaux qui sont associés au départ de minéraux particuliers.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

La représentation des compositions chimiques dans les diagrammes de Harker (figure II.49) montre que tous les éléments divergent des droites de variations associées aux pertes de silice. Cependant, les écarts les plus faibles étant ceux de l'aluminium, nous supposerons par al suite que cet élément est immobile lors des calculs des bilans de masse.

MB03-79E présente très peu de variations par rapport au granite sain. Sur la figure II.49A, toutes les droites se recoupent quasiment au même point, ce qui indique une très faible mobilité de l'ensemble des constituants. Si on suppose que l'aluminium est immobile, $F_v.F_d = 0.97$ et le bilan de masse associée s'écrit :

100 g granite **- 2.30 g SiO_2** + 0.01 g TiO_2 - 0.02 g Al_2O_3 + 0.06 g Fe_2O_{3tot} + 0.00 g MnO + 0.01 g MgO + 0.00 g CaO - 0.03 g Na_2O + 0.05 g K_2O + 0.01 g P_2O_5

→ 97 g MB03-79E

Les variations relatives de tous les constituants sont faibles, généralement inférieures à 7 % à l'exception de Fe_2O_{3tot} qui est enrichi de 15 %. Ces variations sont dans l'intervalle des variations compositionnelles du granite et ne témoignent donc probablement pas de l'influence de l'épisyénitisation.

Le segment suivant (MB03-79D) présente également de faibles variations de composition par rapport au granite sain. Cependant, sur la figure II.49B, les droites divergent sensiblement, et certaines droites se regroupent indiquant qu'ici les variations ne sont plus aléatoires mais sont corrélées à des transferts de matière qui témoignent de la dissolution de certains minéraux. Si on considère l'aluminium comme immobile, alors $F_v.F_d = 0.94$ et le bilan de masse s'écrit :

100 g granite **- 5.86 g SiO_2** + 0.01 g TiO_2 + 0.07 g Al_2O_3 - 0.30 g Fe_2O_{3tot} - 0.01 g MnO - 0.06 g MgO + 0.00 g CaO - 0.05 g Na_2O + 0.05 g K_2O - 0.00 g P_2O_5

→ 94 g MB03-79D

On remarque ici que le fer et le manganèse sont appauvris dans les mêmes proportions (-18 %) et que tous les autres oxydes ont des variations inférieures à 10 %. Le comportement du fer et du manganèse semble indiquer ici que la biotite commence à se dissoudre, alors que les autres minéraux ne sont pas encore altérés. Les variations observées pour ces derniers résultent donc probablement des variations de composition de départ comme pour l'échantillon MB03-79E.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

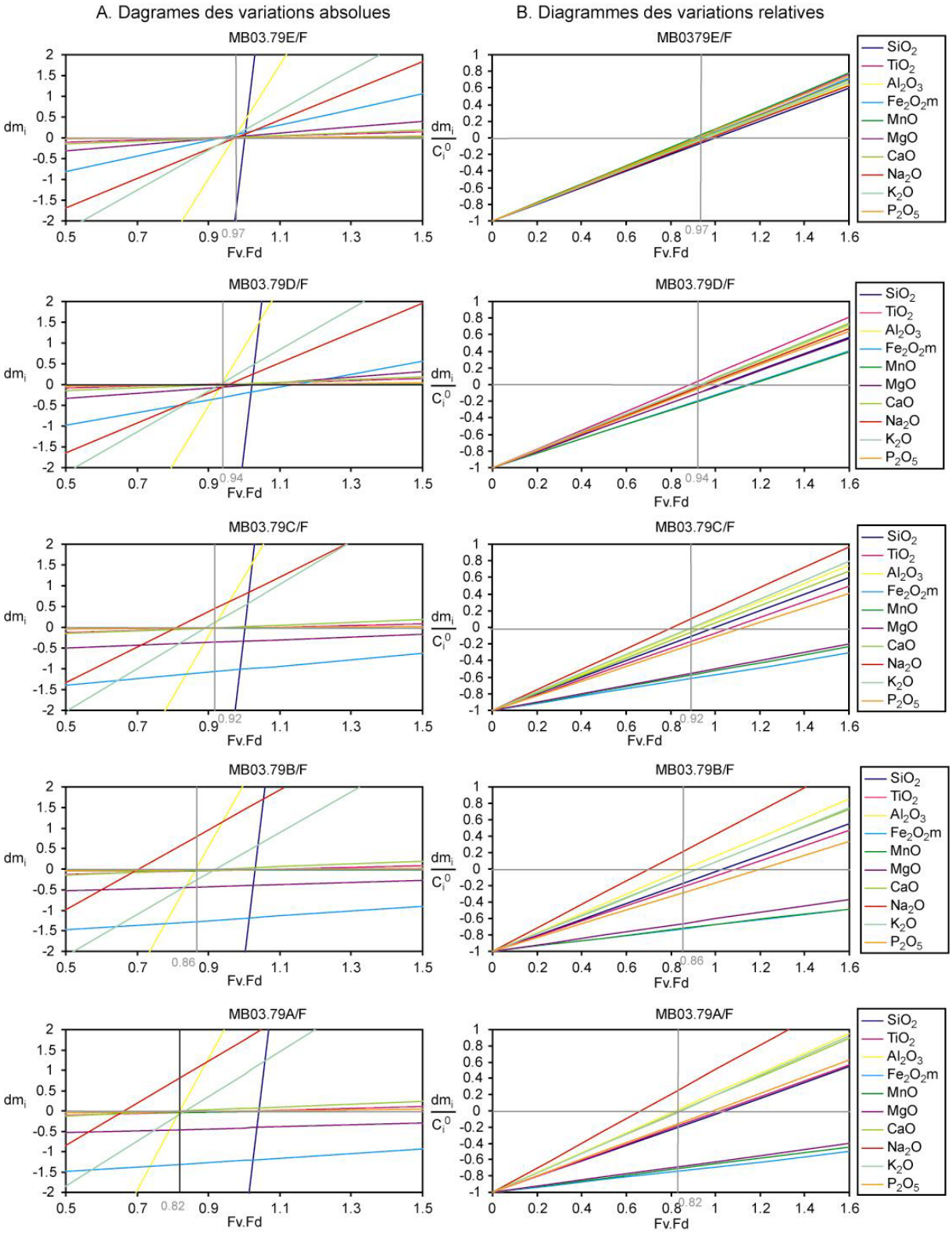


Figure II.49 : Diagrammes de Gresens d'un profil dans une épisyénite du bassin d'Argentière (MB03-79). Depuis le granite peu altéré (MB03-79F) vers le granite le plus épisyénitisé (MB03-79A) A) Diagrammes de Gresens absolus. B) Diagrammes des variations relatives.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

L'échantillon MB03-79C montre une nette influence de l'altération. En effet, quelques courbes divergent fortement des autres sur la figure II.49. Cependant, la plupart des droites se recoupent en $F_v.F_d = 0.92$, ce qui correspond au bilan de masse suivant :

100 g granite **- 6.03 g SiO_2** - 0.03 g TiO_2 + 0.07 g Al_2O_3 - 1.07 g Fe_2O_{3tot} - 0.03 g MnO - 0.36 g MgO - 0.01 g CaO + 0.46 g Na_2O + 0.12 g K_2O - 0.01 g P_2O_5

→ 92 g MB03-79C

Al_2O_3, K_2O et MnO sont quasiment immobiles (0 % à -5 % de variations). SiO_2, TiO_2 et P_2O_5 sont légèrement appauvris (-8 %, -14 % et -19 % respectivement). MgO, MnO et Fe_2O_{3tot} sont fortement appauvris et varient dans les mêmes proportions (-54 %, -56 % et -60 %). Leur appauvrissement résulte de la dissolution et du lessivage de la biotite. Seul Na_2O est légèrement enrichi (+23 %), ce qui peut déjà traduire une légère albitisation.

En entrant clairement dans la partie épisyénitisée du profil (MB03-79B), les transferts de matière sont beaucoup plus importants. En se basant toujours sur l'immobilité de l'aluminium, $F_v.F_d = 0.86$ et les transferts de matière peuvent être représentés par :

100 g granite **- 12.20 g SiO_2** - 0.05 g TiO_2 - 0.07 g Al_2O_3 - 1.28 g Fe_2O_{3tot} - 0.03 g MnO - 0.44 g MgO - 0.02 g CaO + 0.77 g Na_2O - 0.30 g K_2O - 0.02 g P_2O_5

→ 86 g MB03-79B

A l'exception de Na_2O qui est sensiblement enrichi (+22 %), tous les constituants sont ici appauvris dans des proportions variables. Notons que CaO et K_2O, bien que variant peu, sont tous deux appauvris dans les mêmes proportions (-7 %), ce qui suggère qu'ils sont incorporés dans les mêmes minéraux. Comme dans l'échantillon précédent, SiO_2, TiO_2 et P_2O_5 sont sensiblement appauvris dans des proportions proches (-16 %, -21 % et -28 % respectivement). Leur perte est associée à la dissolution du quartz et des minéraux accessoires. Enfin, MgO, MnO et Fe_2O_{3tot} ont un comportement identique et sont très appauvris (-66 % à -72 %). La perte conséquente d'éléments ferromagnésiens indique une dissolution de la biotite plus importante que dans les échantillons précédents.

Dans l'échantillon le plus épisyénitisé (MB03-79A), les transferts de matière sont également très marqués. La différence principale avec l'échantillon MB03-79B réside dans le fait que plusieurs éléments varient dans des proportions similaires et caractérisent donc la dissolution et la précipitation de minéraux caractéristiques. Sur les diagrammes de Gresens, ceci se traduit par le recoupement sur la figure II.49A et le regroupement sur la figure II.49B

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

de plusieurs droites. En supposant que l'aluminium est immobile, alors $F_v.F_d = 0.82$. Les bilans de matière globaux sont alors représentés par l'équation :

100 g granite **- 15.73 g SiO_2** - 0.04 g TiO_2 - 0.01 g Al_2O_3 - 1.32 g Fe_2O_{3tot} - 0.03 g MnO - 0.46 g MgO - 0.01 g CaO + 0.82 g Na_2O - 0.09 g K_2O - 0.02 g P_2O_5

→ 82 g MB03-79A

Ici, les transferts de matière sont proches de ceux de l'échantillon MB03-79B : seul Na_2O est sensiblement enrichi (+24 %) alors que tous les autres constituants sont appauvris. Le fait que Al_2O_3, CaO et K_2O sont tous trois immobiles traduit une stabilité des feldspaths. P_2O_5, TiO_2 et SiO_2 varient dans les mêmes proportions (appauvrissement de -17 % à -21 %). Ces pertes correspondent à la dissolution de la silice et des épidotes qui ont ici totalement disparu. Enfin, MgO, MnO et Fe_2O_{3tot} montrent des pertes dans des proportions identiques (-65 % à -72 %). Celles-ci sont attribuées à la dissolution massive de la biotite.

Comme nous l'avons déjà observé dans l'épisyénite d'Helbronner, *l'altération est caractérisée par le lessivage des éléments ferromagnésiens qui résulte de la dissolution de la biotite et de l'épidote, suivi du lessivage de la silice.* Comme précédemment, les produits $F_v.F_d$ diminuent avec le degré d'épisyénitisation. Cette diminution est corrélée à l'augmentation de la porosité : ici $F_v.F_d$ décroît de 1 jusqu'à 0.82, ce qui correspond à l'apparition d'une porosité d'environ 20 %. Dans cette épisyénite, on n'observe quasiment pas de minéraux secondaires précipitant dans la porosité.

II.C.2.d.iii Synthèse sur les transferts de matière dans les épisyénites

Les éléments constitutifs des épisyénites ont des comportements différents de ceux observés dans les zones de cisaillement ou dans la zone métasomatique. Si les transferts de matière des échantillons les plus épisyénitisés peuvent être beaucoup plus importants que dans la majorité des zones de cisaillement, ils restent cependant moins importants que dans les échantillons de roche métasomatisée.

Dans les deux cas détaillés ici, l'altération affecte une grande épaisseur de roche (environ 50 cm de part et d'autre de la veine), ce qui permet de réaliser une étude chimique détaillée. Bien que toutes les épisyénites ne soient pas aussi épaisses, l'homogénéité minéralogique observée dans l'ensemble des épisyénites laisse supposer que les comportements des éléments et les transferts mis en évidence le long des deux profils d'altération décrits ci-dessus peuvent être généralisés à toutes les épisyénites.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

On observe dans les épisyénites une transformation progressive des roches depuis le granite sain vers le granite altéré (départ de la majorité des espèces chimiques). MgO + MnO ± Fe_2O_{3tot} sont toujours appauvris dans les mêmes proportions car ces éléments entrent dans la composition de la biotite qui est rapidement dissoute. Les autres minéraux ferromagnésiens tels que l'épidote sont également dissous, mais comme ils sont moins bien représentés dans la roche de départ, leur disparition affecte moins la composition chimique globale.

SiO_2 est également fortement lessivé de même que TiO_2 et P_2O_5. Les pertes en ces éléments sont associées à la dissolution du quartz et des minéraux secondaires du granite (apatite, oxydes…). Les pertes de SiO_2 sont les plus importantes en valeur absolue, mais le sont beaucoup moins que celles des éléments ferromagnésiens en valeurs relatives. Cette différence résulte du fait que la silice est beaucoup plus abondante que les éléments ferromagnésiens dans le granite de départ. Ainsi, même si le quartz se dissout en même temps que la biotite, comme il est beaucoup plus abondant, les variations relatives sont minimisées.

Les alcalins sont généralement peu mobiles, ce qui suggère que les feldspaths sont peu altérés. Cependant, dans certaines épisyénites, les zones les plus altérées présentent un léger enrichissement en alcalins, et des transferts moins importants en ferromagnésiens que dans les zones moins altérées. Cette atténuation des transferts de matière ne correspond pas à des lessivages moins importants, mais seulement à la remobilisation des éléments dissous qui précipitent dans la porosité sous forme de minéraux néoformés (quartz, albite, chlorite, dans MB02-55Aa).

D'après la notation utilisée pour déterminer des bilans de matière par l'approche de Gresens, $F_v.F_d = V.d/V_0.d_0$. Si on fait l'approximation que la densité du volume solide des épisyénites ne varie pas malgré la perte d'éléments, alors $d = d_0$ et $V = V_0 - V_p$ (où V_p est le volume de pores). La porosité φ étant définie comme le rapport entre le volume de pore et le volume total de roche, alors $F_v.F_d = 1 - \varphi$. L'analyse de Gresens sur les épisyénites renseigne donc directement sur la porosité des roches altérées. Nous avons vu à travers les deux exemples décrits précédemment que $F_v.F_d$ diminue fortement avec l'augmentation du degré d'altération. Cette diminution est bien corrélée avec l'augmentation de la porosité dans les roches altérés. L'étude des bilans de masse de l'échantillon MB02-55Aa indique $F_v.F_d = 0.70$, soit une porosité de 30 %. Cette estimation est cohérente avec une mesure de porosité à l'eau effectuée sur ce même échantillon (φ = 26 %). Cependant, cette valeur est la plus importante

qui ait été mesurée et observée dans les épisyénites. Pour la plupart, celles-ci ont en effet des porosités sensiblement plus faibles, comprises entre 5 et 20 % (p.ex., MB03-79).

Les départs de matière observés dans les épisyénites sont à priori suffisants pour permettre la précipitation des veines de quartz-albite-chlorite ± adulaire observées au cœur des épisyénites. En effet, pour précipiter une veine de quartz de 10 cm d'épaisseur sur une surface de 10*10 m, il faut apporter 10 m^3 de silice. Or, une telle quantité correspond au lessivage d'environ 10 % du granite encaissant (création d'une porosité de 10 % en supposant que seul le quartz est lessivé) sur une épaisseur d'environ 50 cm de part et d'autre de la veine, ce qui est réaliste d'après les observations de terrain. En effet, les épisyénites ont des porosités qui varient généralement de 5 à 20 % depuis le granite sain vers le granite le plus altéré. Une porosité moyenne de 10 % (départ moyen de 10 % de la silice) est donc réaliste. Lorsque les épisyénites se développent sur moins de 50 cm d'épaisseur, la veine située au cœur fait généralement moins de 10 cm d'épaisseur. Ainsi, même s'il n'existe pas toujours une relation directe entre l'épaisseur de la veine de quartz et celle de l'épisyénite, la quantité d'éléments dissous dans les épisyénites suffit à précipiter la quantité de matière observée dans les veines et la porosité des épisyénites. Il est donc possible que ces veines se forment à partir du matériel dissous dans leurs épontes. Bien qu'importants, les départs de matière observés ne correspondraient donc pas à un transport sur de grandes distances, mais à un transport diffusif à l'échelle décimétrique depuis le granite sain vers les veines.

On observe dans les épisyénites une excellente corrélation entre les transferts de matière et les transformations minéralogiques. **En effet, les épisyénites sont caractérisées par un lessivage important de silice et d'éléments ferro-magnésiens qui correspondent à la dissolution du quartz et de la biotite magmatique**. Les autres constituants majeurs sont essentiellement immobiles, et aucun élément n'est systématiquement enrichi.

Les bilans de masse montrent une altération progressive depuis le granite sain vers le cœur de l'épisyénite et la veine. **Les pertes de matière associées renseignent directement sur la porosité créée par la disparition des minéraux dissous** : la porosité augmente de quelques pour cent dans le granite sain jusqu'à 15-20 % (parfois plus) dans le granite altéré.

La quantité de matière dissoute dans les épontes des veines suffit à expliquer la quantité de matière qui précipite dans les veines et la porosité des épisyénites. **La formation des veines et des épisyénites ne requiert donc pas nécessairement la circulation de fluides**

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

extérieurs, mais peut très bien se faire en système clos par diffusion des espèces dissoutes dans les épisyénites vers la veine, où ces éléments participent à la précipitation de nouvelles phases minérales.

II.C.2.e Synthèse sur les bilans de masse et les transferts de matière

Cette étude montre que les zones de cisaillement, les échantillons métasomatisés et les épisyénites résultent de degrés d'interactions fluide-roche et de déformations variables, ce qui suggère que ces structures sont formées par des processus différents.

Les zones de cisaillement montrent en effet une grande diversité en terme de mobilité des éléments. Une telle diversité témoigne de l'existence de plusieurs types d'interactions fluide-roche au sein des zones déformées. Néanmoins, même si certaines de ces zones de cisaillement semblent nécessiter l'intervention d'une circulation de fluides, la plupart montrent des *transferts de matière et des variations de volume limités, suggérant une faible implication de circulation fluide et la possibilité que les transferts et transports se fassent localement, possiblement par diffusion dans une phase fluide immobile*, ou du moins peu mobile. Les variations de volume observées sont toujours associées aux variations de silice, bien que celle-ci soit peu mobile.

Au contraire, les échantillons métasomatisés (Leschaux + tunnel du Mont Blanc) témoignent de la *circulation abondante (ou sur une très longue période) d'un fluide très magnésien qui transforme totalement la roche*. *Les transferts de matière sont extrêmement importants, et tous les éléments semblent être mobilisés* (lessivés ou apportés par le fluide). L'origine métasomatique des transformations observées est donc ici indubitable.

Les épisyénites correspondent à une troisième type d'interaction fluide roche. En effet, les constituants sont soit immobiles ou soit appauvris par rapport au granite de départ. Les transferts de matière bien qu'importants en valeur absolue semblent être limités dans l'espace puisque la quantité de matière dissoute suffit à produire le matériel qui précipite dans les veines. *Il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir la circulation de plusieurs fluides* comme c'est souvent le cas dans la littérature pour les épisyénites tardi-magmatiques (Cathelineau, 1986 ; Turpin *et al.*, 1990 ; Recio *et al.*, 1997). *Les épisyénites semblent donc plutôt se former par dissolution, transport et précipitation à l'échelle décimétrique à métrique ; le transport étant principalement diffusif à travers les épontes des veines*.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Les trois objets étudiés ci-dessus sont caractérisés par des transferts de matière différents, qui permettent d'identifier plusieurs types d'interactions fluide-roche :

- des **interactions fluide-roche extrêmement importantes** entre des fluides riches en éléments ferromagnésiens et le granite du Mont Blanc. Ce **métasomatisme magnésien** implique la circulation de fluides externes au granite et suppose par conséquent **un système ouvert au moins à l'échelle régionale**.

- des **interactions fluide-roche beaucoup moins importantes** dans les zones de cisaillement qui suggèrent d'une part la **circulation d'un fluide à l'équilibre avec la composition chimique du granite (systèmes ouverts à l'échelle locale où régionale),** et d'autre part la possibilité de former des zones de cisaillement en **système localement fermé**.

- des transferts de matière en **système fermé à l'échelle déci- à décamétrique**, par **diffusion d'éléments dissous** dans les épontes maintenues sous contraintes de veines ouvertes, vers le cœur de la veine où ces éléments précipitent sous de nouvelles formes minérales.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.D Origine des fluides et infiltration dans le massif du Mont Blanc : étude des isotopes stables (C, O, H)

Les transformations minéralogiques et géochimiques subies par le granite du Mont Blanc au niveau des structures Alpines témoignent de transferts de matière plus ou moins importants liés à des interactions fluide-roche de degrés variables. Dans le cas de transferts en système ouvert, il est important de déterminer le ou les réservoirs de fluides afin de déterminer l'échelle exacte des transferts (locale, régionale ou crustale).

L'étude des compositions isotopiques des minéraux néoformés est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer la source des fluides. En effet, les fractionnements en ^{13}C, ^{18}O et D sont caractéristiques de chaque type de roche ou de minéral. L'analyse des compositions isotopiques permet donc de définir si ces minéraux ont une origine locale (signatures isotopiques proches des roches et minéraux de l'encaissant ; transport dominé par la diffusion d'espèces dissoutes dans une phase fluide stationnaire), ou s'ils résultent d'interactions fluide-roche avec un fluide externe (signatures isotopiques différentes de l'encaissant ; transport dominé par l'advection). Dans ce cas, le réservoir de fluide peut être identifié par sa signature isotopique (fluide magmatique, mantellique, sédimentaire, météorique…). L'identification du réservoir renseignera donc sur l'échelle et la nature des transferts.

L'étude isotopique a été réalisée sur les minéraux néoformés (quartz, chlorite et calcite) qui précipitent dans des veines associées aux épisyénites, aux zones de cisaillement et aux zones métasomatiques du granite du Mont Blanc et de sa couverture sédimentaire. Cette étude fait l'objet d'un article en préparation pour être publié dans la revue Geofluids, qui est présenté ci-dessous.

II.D.1 Identification des réservoirs de fluides - implications pour la nature et l'échelle des transferts de matière dans la croûte (Article 1)

"Article 1: Stable isotopic evidence for crustal-scale fluid flow and local-scale equilibrium in shear zones during the Alpine orogenesis (Mont Blanc Range)"

Stable isotopic evidence for crustal-scale fluid flow and local-scale equilibrium in shear zones during the Alpine orogenesis (Mont Blanc Range)

M. Rossi[1], Y. Rolland[2], S.F Cox[3] , O. Vidal[1]

[1] Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, Grenoble, France. Tel: +33 4 76 51 40 60, Fax: +33 4 76 51 40 58, E-mail: mrossi@ujf-grenoble.fr

[2] Géosciences Azur, CNRS UMR 6526, 28 Av. de Valrose, BP 2135, 06103 Nice cedex 2 – France. Tel : +33 4 92 07 65 86, Fax : +33 4 92 07 68 16, E-mail : yrolland@unice.fr

[3] Department of Earth and Marine Sciences, the Australian National University, Canberra, Australia. Tel : +61 2 53418, Fax: +61 2 58253, E-mail: sfcox@geology.anu.edu.au

Corresponding author : Magali Rossi
Tel: +33 4 76 51 40 60
Fax: +33 4 76 51 40 58
E-mail: mrossi@ujf-grenoble.fr

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

ABSTRACT

This paper presents carbon, oxygen and hydrogen isotope data from veins associated with shear zones in the Mont Blanc massif (Western Alps). These are used to infer the source of fluids flowing through the shear zone network. 3 groups of stable isotopic composition values are identified in syn-kinematic vein crystals: 1) $\delta^{13}C$ = -4.10 to +3.90 ‰ in carbonates from shear zones cross-cutting the Helvetics sedimentary cover, 2) $\delta^{13}C$ = -6.72 to -2.77 ‰ for those cross-cutting the Mont Blanc granite, and 3) $\delta^{13}C$ = -8.82 to -10.75 ‰ in shear zones that evidence intense metasomatic alteration in both the sedimentary cover and the Mont Blanc granite. Low $\delta^{13}C$ are correlated with Mg-metasomatism and are thought to result from the infiltration of a deep-seated mantellic fluid slightly mixed up with fluids from an external organic reservoir. Field data in relationship with the ECORS-CROP seismic profile suggest that these metasomatic shear zones with low $\delta^{13}C$ are crustal-scale channels for fluids, closely related to the emplacement of the Penninic Front. At the granite rims, intermediate $\delta^{13}C$ values of carbonates suggest mixing between this deep-seated fluid source and a shallower crustal source equilibrated with the composition of the Helvetic schists that overly the Mont

Blanc massif. Oxygen isotopic composition of quartz and calcite vein minerals are relatively similar as those of undeformed surrounding rocks ($\delta^{18}O_{qtz}$ = +19.73 to +27.21 ‰ and $\delta^{18}O_{cc}$ = +17.28 to +23.97 ‰ in the sedimentary cover and $\delta^{18}O_{qtz}$ = +9.10 to +11.75 ‰ and $\delta^{18}O_{cc}$ = +8.05 and +9.09 ‰ in the Mont Blanc granite), suggesting buffering of fluid compositions by the hostrock or formation of Alpine structures in a relatively closed-system.

Keywords: stable isotopes, fluid source, fluid-rock interaction, shear zones, veins, Mont Blanc

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

INTRODUCTION

Stables isotopes such as oxygen and carbon are powerful tools to infer the source of fluids percolating through shear zones and veins (e.g, Kerrick *et al.* 1978; McCaig *et al.* 1990; Mullis *et al.* 1994; Pili *et al.* 1997; Badertscher *et al.* 2002). Each fluid reservoir has a distinct interval of values, so it is possible to trace fluid sources (Sheppard, 1986). Relative compositional variations are interpreted to reflect fluid mixing or metamorphic processes (Dunn & Valley 1992). Stable isotopes are thus key data to discuss the scale of fluid circulations within shear zones. Shear zones are often thought to be very efficient fluid pathways. However, the size and extent of fluid circulations is still a matter of debate, and estimates for the size of fluid pathways range from closed-system outcrop-scale to crustal-scale (e.g. Kerrich *et al.* 1978; 1980; Glazner & Bartley 1991; Mc Caig *et al.* 1990; Dipple & Ferry 1992a; Marquer *et al.* 1994; Oliver & Bons 2001; Richards *et al.* 2002; Cartwright & Barnicoat 2003, and references therein).

In this paper, the Mont Blanc massif (western Alps) is used as a natural laboratory to investigate the extent of fluid flow and processes of fluid-rock interaction during a well-constrained recent orogenic event. Indeed, it is mainly composed of homogeneous granite that is only affected by the Alpine deformation event (Marro 1986; Bussy 1990; Rolland *et al.* 2003; Rossi *et al.* 2005). The Alpine deformation results in the development of several types of structures: shear zones, veins, and episyenites (altered granite). Within these structures, evidences of mass transfer during shear zone related fluid-rock interaction have been found (Rossi *et al.* 2005). Descriptions and quantifications of mass transfer have been performed on the basis of mineralogical and geochemical data (Poty 1969; Rolland *et al.* 2003; Rossi *et al.* 2005). These studies suggested several types of fluid-rock interaction at several scales related to various amounts of mass transfer. However, the nature of Alpine fluids and the scales of

fluid-circulation within these Alpine structures have not yet been constrained. This study presents new oxygen, hydrogen and carbon isotopes data in veins associated with shear zones and alteration zones in the Mont Blanc massif. Comparisons of these data with those from the Helvetics cover and other external crystalline massif of the western Alps help discuss the nature of fluid sources. Finally, the integration of crustal-scale geologic cross sections, interpreted from the ECORS-CORS profile (Tardy *et al.* 1990, Roure *et al.* 1996) provide insights into the fluids pathways and the scale of fluid flow within an active mountain range.

GEOLOGICAL SETTING

The Mont Blanc massif is one of the Variscan "External Crystalline Massifs" (ECM) of the western Alps (figure II.50). It is composed of metamorphic rocks on its west and south sides (paragneisses, orthogneisses, migmatites); while the central part is a calc-alkaline granite (Baggio 1958; Bussy 1990; Bonin *et al.* 1993; Bussy & von Raumer 1994). The migmatitic gneisses are dated at 453 ± 3 Ma and the granite is dated at 300 ± 3 Ma by U-Pb on zircon (Bussy & von Raumer 1994). Several magmatic facies have been recognised, mainly based on the grain size of minerals: most of the granite is porphyritic except on the northeast part were it becomes finer grained (Baggio 1958; Marro 1986; Bussy 1990). The intrusive contacts are exposed on both sides, and have locally been reactivated tectonically during the Tertiary Alpine orogeny. The Mont Blanc massif is an actively extruding pop-up structure (Bertini *et al.* 1985), bounded by a NW-vergent thrust in the NW (Bellière 1988) and a SE-vergent thrust in the SE (Antoine *et al.* 1975) during the Alpine event.

The massif is crosscut by an anastomosed network of subvertical *shear zones* distributed within the granite with a fan-like arrangement (Bertini *et al.* 1985, Rossi *et al.* 2005). The timing of shear zone formation is still poorly constrained. In the granite, the shear zones containing biotite – white mica – chlorite – epidote – quartz – albite assemblages have been dated at 18-36 Ma with the Rb/Sr method (Baggio *et al.* 1967), but reflect some partial resetting of the granite magmatic age. Preliminary Ar-Ar dating on shear zone phengite evidences intense shear zone deformation at 15.8-16.0 Ma (Rolland *et al*. 2005). In the core of the massif, shear zones with intense Mg-metasomatism have been evidenced, with structural relationships indicating upwards fluid flow (Rossi *et al.* 2005).

Subhorizontal *veins*, surrounded by altered granite developed in the undeformed rocks isolated between shear zones (figure II.51). Such veins are mainly filled with chlorite, quartz, white mica, adularia and calcite (Poty 1969; Poty *et al.* 1974). K/Ar and Rb/Sr ages on veins

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

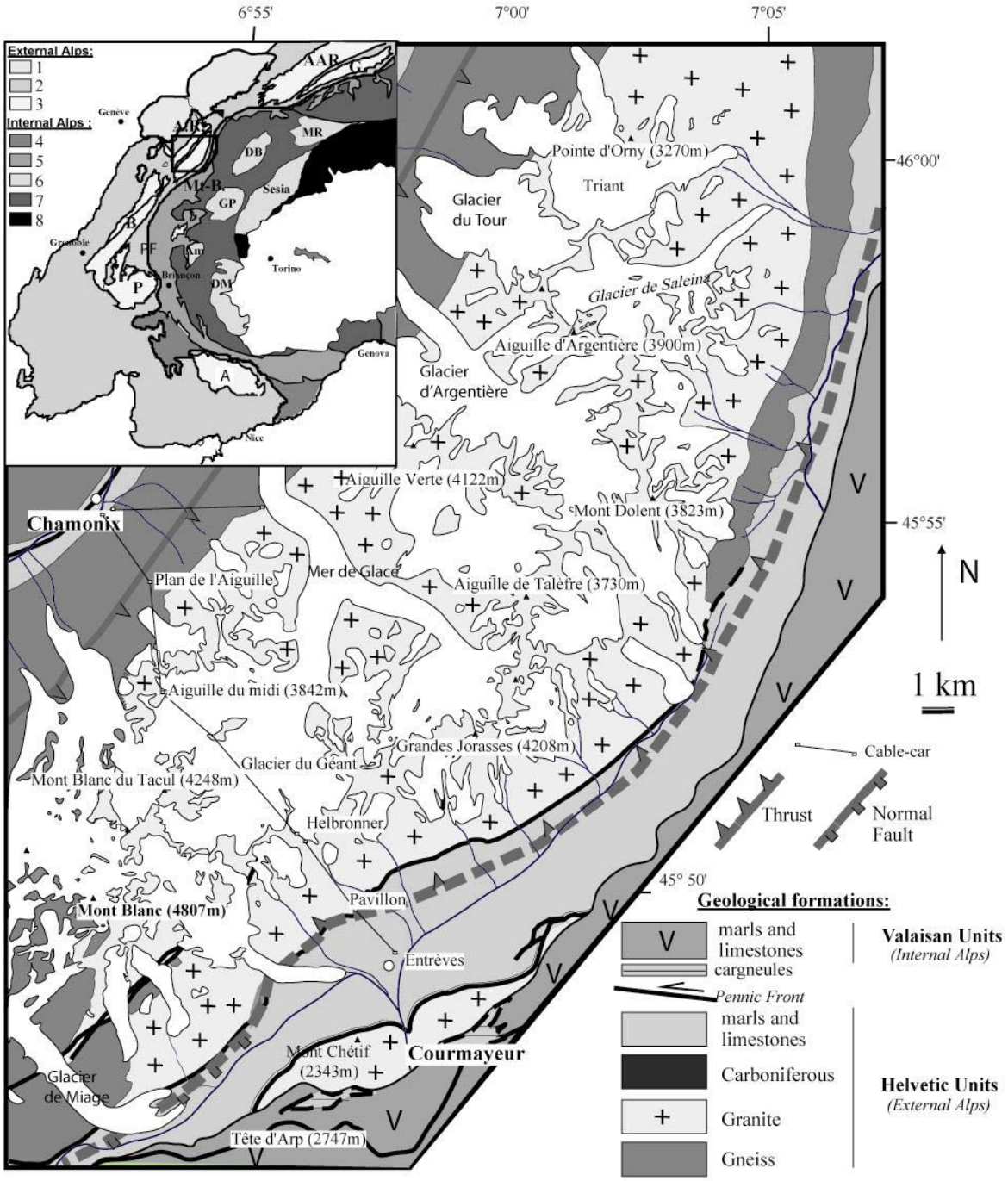


Figure II.50 : A, Geological map of the Alps, with the location of External Crystalline Massifs. 1, Pre-Alpine Nappes (Romand and Swiss Prealps); 2, Dauphinois / Helvetic zone; 3, External Crystalline massifs; 4, Exotic Flysch; 5, Briançonnais Zone; 6, Internal Crystalline Massifs; 7, Schistes Lustrés Complex; 8, Austro-Alpine Units of the western Alps. External Crystalline Massifs: Arg, Argentera; A.R, Aiguilles Rouges; Bel, Belledonne; G, Gotthard; Mt-B, Mont Blanc; P, Pelvoux. Internal Crystalline Massifs: Am, Ambin; DB, Dent-Blanche; GP, Gran Paradiso; MR, Monte Rosa. B, Simplified geological map of the Mont Blanc massif after (Baggio, 1958; Bussy, 1990), modified.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

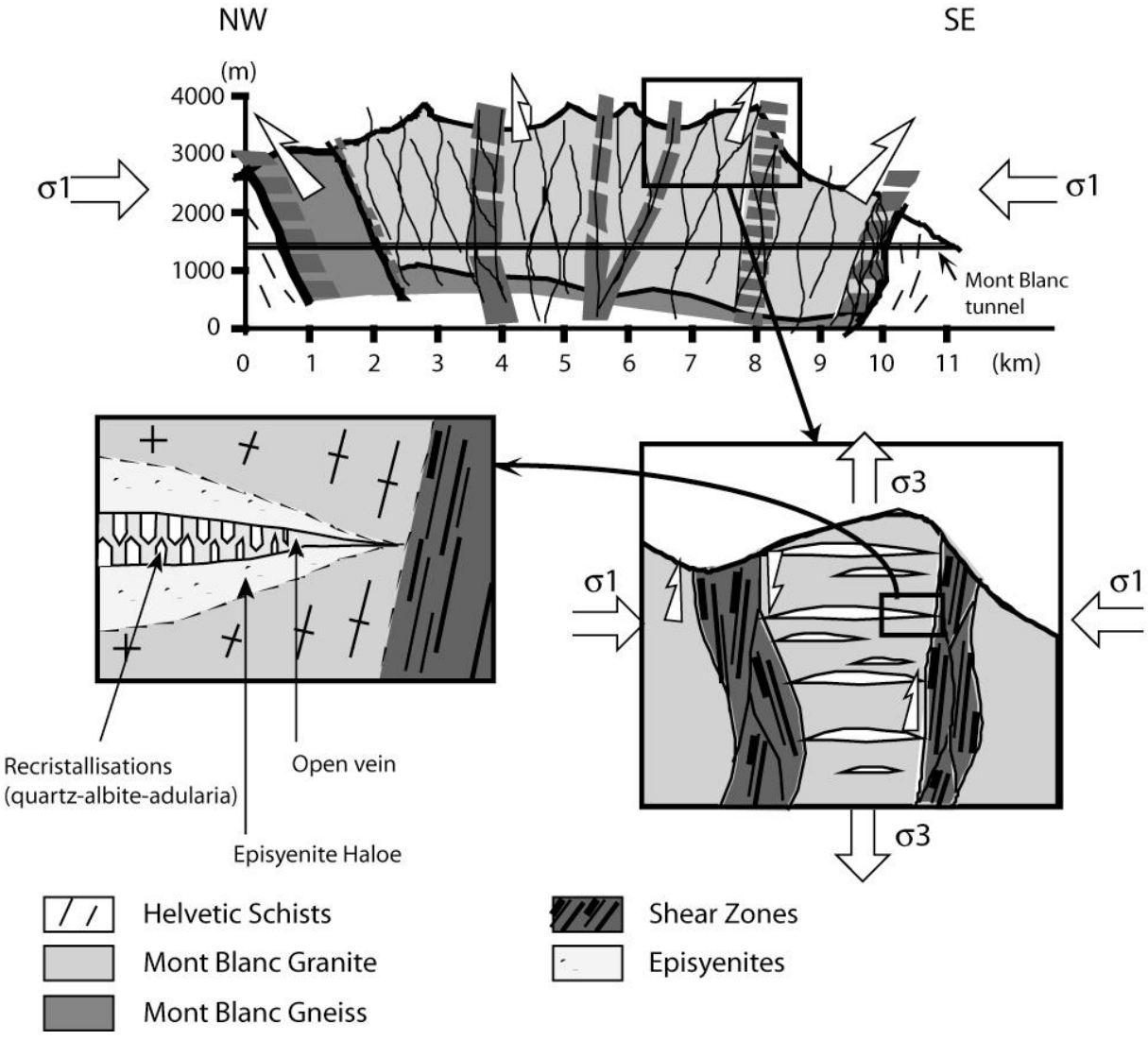


Figure II.51 : Structural relationships between shear zones and episyenites in the Mont Blanc Massif.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tableau II.11 : Isotopic composition of analysed minerals.

sample	Chlorite		Calcite		Quartz
	$\delta^{18}O$	δD	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
Western Sediments					
S70	-	-	20.74	-0.28	24.10
S73	-	-	17.28	-3.51	19.73
S90 CC	-	-	18.50	-0.39	-
Mont Blanc Granite					
PA 1					7.60
S80b	2.61	-56.61	8.44	-6.72	11.34
MB 55	5.71	-67.17	-	-	9.10
MB 57	4.35	-68.35	8.05	-10.02	9.76
C 30	3.65	-65.14	-	-	-
C 31	2.75	-63.12	8.81	-9.88	10.70
S83	3.65	-62.75	8.72	-6.47	11.75
MB04 07	4.50	-58.00	8.02	-4.09	10.50
MB04 08	4.50	-57.00	8.70	-4.07	-
MB 148	5.80	-62.50	-	-	-
MB04 10	4.30	-56.00	8.61	-4.11	10.80
MB 149	4.90	-74.42	-	-	11.41
MB04 11	4.50	-61.00	8.54	-3.81	10.70
S141 CC	-	-	23.86	-4.53	-
MB04 12	5.20	-59.00	9.09	-4.17	11.50
MB04 13	-	-	9.01	-3.59	-
MB04 14	4.80	-63.00	8.94	-2.77	-
MB04 16	-	-	6.19	-5.35	8.50
S140	-	-	10.61	-4.47	11.24
MB04 22	4.90	-62.00	6.07	-6.11	11.20
MB04 24	4.40	-60.00	7.89	-4.75	10.90
SC 4	-	-	7.03	-4.45	11.31
MB 94	4.59	-73.28	-	-	-
MB 96	0.60	-64.67	-	-	-
MB 99	-	-	9.85	-3.09	11.51
MB 90	2.83	-70.07	-	-	11.00
Eastern Sediments					
MB 153	-	-	8.80	-10.75	11.10
MB 100	-	-	21.70	-0.89	21.94
MB 156	-	-	22.41	-1.78	23.03
MB 105	-	-	21.77	3.90	21.82
MB 109	-	-	23.74	0.92	24.91
S95	-	-	17.85	-4.10	19.94
S97c	-	-	18.63	-8.89	19.80
S 97	-	-	23.04	0.80	20.22
S 99	-	-	23.97	1.58	27.21
S 102	-	-	21.54	-0.40	22.27

$\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ and δD are expressed in ‰.

adularia and white mica of 15.5 ± 2.5 Ma have been obtained (Leutwein *et al.* 1974; Marshall *et al.* 1998). Vein formation and associated alteration is thus within error contemporaneous to the emplacement of shear zones. In the altered granite mainly quartz and biotite were dissolved thus affecting the whole rock composition that is called "episyenite" (Rossi *et al.* 2005).

Pressure-Temperature conditions of shear zone and episyenite development as well as fluid flow range within 5 ± 1 kbar (~15 km) and 400-450°C (Rolland *et al.* 2003; Rossi *et al.* 2005).

METHODOLOGY AND ANALYTICAL TECHNIQUES

About 200 samples have been collected throughout the granitic part of Mont Blanc massif: about half are deformed samples from cataclastic and mylonitic-ultramylonitic shear zones, about 20 are samples of altered granite surrounding veins (episyenites) and neighbouring unaltered granite. These samples were used for mineralogical and geochemical analyses in order to study mass transfer related to deformation and fluid-rock interaction (Rolland *et al.* 2003; Rossi *et al.* 2005). For this study, about thirty syn-kinematic veins were sampled for quartz, chlorite and calcite to perform oxygen, carbon and hydrogen isotope analysis. Separation of minerals of 0.1-1mm was performed by hand-picking on the samples. The stable isotope analyses of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ in carbonates was performed at the Research School of Earth Sciences of Canberra, Australia. Mineral samples were attached with H_3PO_4 in a Kiel microcarbonate preparation device at 90°C, equivalent to the McCrea method (McCrea, 1950). The evolved CO_2 gas was measured in a Finnigan MAT251 mass spectrometer at RSES, ANU. Data are normalised to the Vienna Peedee Belemnite (VPDB) scale using National Bureau of Standards NBS-19 ($\delta^{18}O$ = 2.20 ‰ and $\delta^{13}C$= +1.95 ‰). The long-term measurement precision for NBS-19 at RSES is 0.07 ‰ (2 σ) for $\delta^{18}O$ and 0.04 ‰ (2σ) for $\delta^{13}C$. $\delta^{18}O$ was measured in quartz, chlorite and calcite and calibrated, all data presented in this paper are normalised relatively to SMOW values. $\delta^{13}C$ was measured in calcite only, and the presented data are normalised to PDB values.

Stable isotopic ratios of silicates were analysed at the Institute of Geological and Nuclear Sciences of Lower Hutt, New Zealand. Hydrogen isotope values of chlorite and biotite were determined using the method of Venneman and O'Neil (1993). Adsorbed water was removed from samples by heating to 200 °C *in vacuo* for at least 12 hours. Water was extracted for hydrogen isotope measurement by heating to temperatures of about 1300 °C

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

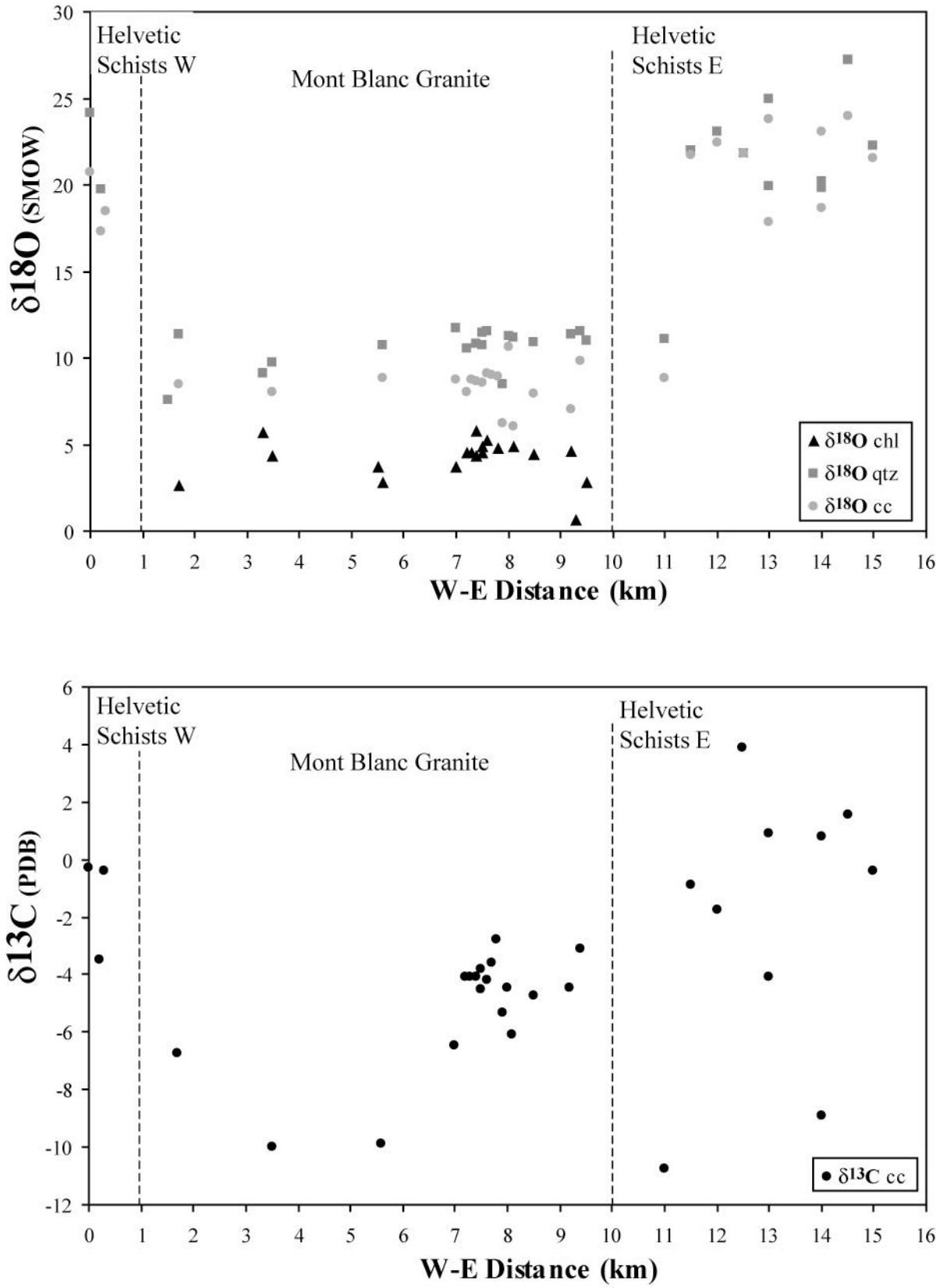


Figure 52 : A. $\delta^{18}O$ data of quartz, chlorite and calcite reported along a NW-SE transect through the Mont Blanc massif and its sedimentary cover. B. $\delta^{13}C$ data of calcite from veins and shear zones reported along a NW-SE transect through the Mont Blanc massif and its sedimentary cover.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

until volatile release ceased. Isotope values are reported in per mil (‰) in the familiar delta notation (δD and $\delta^{18}O$), relative to VSMOW. δD reproducibility is usually better than 3 ‰. Sample values are normalised to an internal kaolinite standard which has an accepted value of -57 ‰ (VSMOW). Replicate analyses of this standard was better than 2 ‰ (N = 8). NBS 30, an international biotite standard was analysed as a check and an average value of -64 ± 3 ‰ (N = 5) was obtained. The accepted value for NBS 30 is -65.7 ‰ (IAEA catalogue).

Oxygen was extracted from samples for isotope analyses using a CO_2-laser and BrF5 reagent (Sharp, 1990). Samples were normalized to the international quartz standard NBS 28 using a value of +9.6 ‰. The garnet standard UWG-2 was run as an internal check standard and values of +5.7, 5.8 and 5.8 ‰ were obtained (accepted value is +5.8 ‰; Valley *et al.*, 1995). Values for four NBS-28 analyzed with each run had values that varied by less than 0.2 ‰. Biotite and chlorite (plus standards) were heated to 200 °C prior to loading into the vacuum extraction line to remove adsorbed water. Samples were then pumped out for approx 12 hours (overnight). Oxygen yields were recorded and oxygen converted to CO_2 was analysed on a Geo20-20 mass spectrometer.

ANALYTICAL RESULTS

The analytical results of isotopic measurements are all provided in tableau II.11. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of quartz, chlorite and calcite are plotted in figure II.52 relative to their distance across the Mont Blanc massif, from Chamonix to Courmayeur valleys. Figure II.53 represents $\delta^{13}C$ values versus $\delta^{18}O$ isotopic compositionsof calcite. Three groups of data can be identified from figures II.52 and II.53.

The first group (type A) corresponds to samples with high $\delta^{18}O$ (+24 to +29 ‰) and rather high $\delta^{13}C$ (-4.10 to +3.90 ‰, $\delta^{13}C$ > 0.8 ‰ for most samples). This group is representative of the sediments overthrusted on both sides of the Mont Blanc massif (Helvetic schists). Most of $\delta^{18}O_{quartz}$ values range from +19.73 to +27.21 ‰ and $\delta^{18}O_{calcite}$ values range from +17.28 to +23.97 ‰. Even though these data plot just below the field defined by the Helvetic schists from the west part of the Morcles nappe ($\delta^{18}O_{calcite}$ > 23 ‰; Dietrich *et al.* 1983; Kirschner *et al.* 1999), they are rather consistent with data from the other Helvetic nappes ($\delta^{18}O_{calcite}$ = 16 – 28 ‰; Burkhard & Kerrich 1988 ; Crespo-Blanc *et al.* 1995; Kirschner *et al.* 1999 and references therein). $\delta^{13}C$ data of the sediments (-4.10 to +3.90 ‰) cover a broader range than data from the Helvetic cover ($\delta^{13}C$ = -1 to +2 ‰; Kirschner *et al.* 1999).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

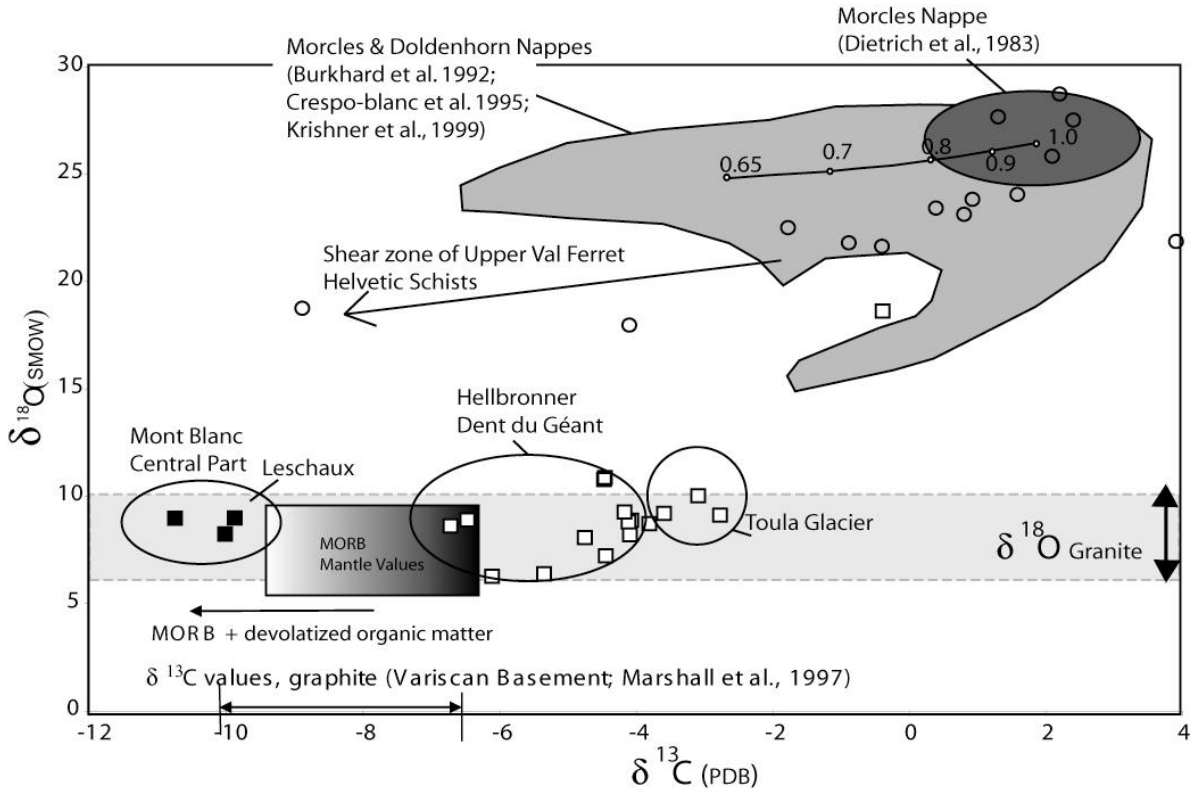


Figure II.53 : $\delta^{13}C$ versus $\delta^{18}O$ diagram of vein calcite. Circles represent samples from the sedimentary cover and squares samples from the granite (full squares represent metasomatic samples). Black squares are The trend with values 0.65-1 indicates the values obtained for a Rayleigh devolatilization process of CO_2 from the average Morcles Nappes calcite at 470°C. The trend A shows that even an efficient devolatilization of 40%, assuming $\alpha_{(CO2\text{-}calcite)}$ of 1.0022 (Chacko *et al.* 1991) and an effective ratio of 40% reactive carbonate, will produce a decrease of 5 ‰ at a maximum temperature of 470°C. MORB Values are from Cartigny *et al.* (2001) and references therein; granite values are from Hoernes & Friedrichsen (1980) and Marshall *et al*. (1998).

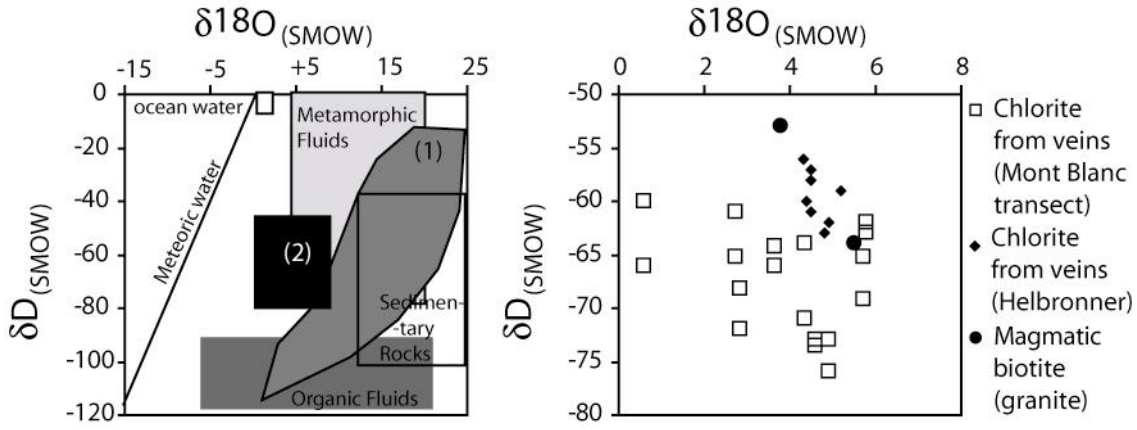


Figure II.54 : δD versus $\delta^{18}O$ diagram representing the fields of ocean water, meteoric water, metamorphic fluids, organic fluids and sedimentary rocks from Sheppard (1986). Field (1) is the value field for the micas from Helvetics schists (Hunziker *et al.* 1986; Burkard *et al.* 1992; Crespo-Blanc *et al.* 1995). Field (2) corresponds to the diagram of Figure II.52B. B, δD versus $\delta^{18}O$ diagram of chlorite from veins of the Mont Blanc massif. Magmatic biotite values are shown for comparison. Note than most chlorite values are very close to magmatic biotite values.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

The second group has homogeneous but much lower $\delta^{18}O$ values ($\delta^{18}O_{quartz}$ = +9.10 to +11.75 ‰; $\delta^{18}O_{chlorite}$ = +3.65 - +5.80 ‰ and $\delta^{18}O_{calcite}$ = +8.05 - +9.09 ‰) and lower $\delta^{13}C$ values (-6.72 to -2.77 ‰ for most samples). This group (type B) is representative of veins from the granitic part of the Mont Blanc massif. A small scatter appears towards the eastern edge of the Mont Blanc massif: $\delta^{18}O_{quartz}$ = +7.60 ‰ in the eastern most sample, $\delta^{18}O_{chlorite}$ decreases down to +0.60 ‰, and $\delta^{18}O_{caclite}$ increases from +6.07 to +10.60 ‰. Nevertheless, despite the small scattering observed at the edge of the massif, all the $\delta^{18}O$ data plot within the range of granitic values (+8 to +14 ‰, e.g, Taylor 1968). Oxygen isotopic data of quartz and calcite from the Mont Blanc granite are close to those measured within the metamorphic basement and its tectonic veins: $\delta^{18}O_{quartz}$ = 9.60 ‰ in the basement amphibolites and $\delta^{18}O_{calcite}$ = 8.70 to 9.20 ‰ in the basement marbles while $\delta^{18}O_{quartz}$ = 9.77 to 10.36 ‰ and $\delta^{18}O_{calcite}$ = 7.97 to 8.20 ‰ within associated veins (Marshall *et al.* 1997; Marshall *et al.* 1998).

A third group (type C) can be recognized, which is characterized by low $\delta^{13}C$ (-8.89 to -10.75 ‰) and $\delta^{18}O$ values that are concordant with those of the host-rocks. These samples are found both in the granitic rocks and the Helvetic schists. They are related to strongly altered rocks that may result from strong fluid-rock interaction (see discussion section below).

δD of chlorites were only analysed within the granitic rocks, because chlorite is absent from the veins sampled in the Helvetic schists. δD ratios of chlorites range between -55.00 and -75.86 ‰. They do not show any clear correlation with $\delta^{18}O$ ratios and fall significantly apart from the line of meteoric water composition. Further, the δD compositions of chlorite are very similar to those of magmatic biotite, suggesting isotopic equilibrium conditions between the granite and the fluid from which chlorites precipitate (figure II.54).

Figure II.55 represents quartz-calcite, quartz-chlorite and calcite-chlorite $\delta^{18}O$ plots. In such diagrams, data from minerals in isotopic equilibrium should plot along a straight line, which is not what is observed in figure II.55. Quartz, chlorite and calcite precipitated in Alpine veins within the granite didn't reach isotopic equilibrium. In order to confirm or not that these minerals are not in equilibrium, the quartz-calcite geothermometer of Sharp & Kirschner (1994) and the quartz-chlorite geothermometer of Javoy (1977) were applied on the isotopic composition of the Alpine minerals. Thermometry results are reported in tableau II.12. Temperatures estimated from the couples quartz-calcite and calcite-chlorite are covering a large temperature interval, suggesting that calcite is not in equilibrium neither with quartz nor with chlorite. Thermometry results are coherent with field observations that suggest that calcite precipitates lately within the veins, after both quartz and chlorite (Poty,

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

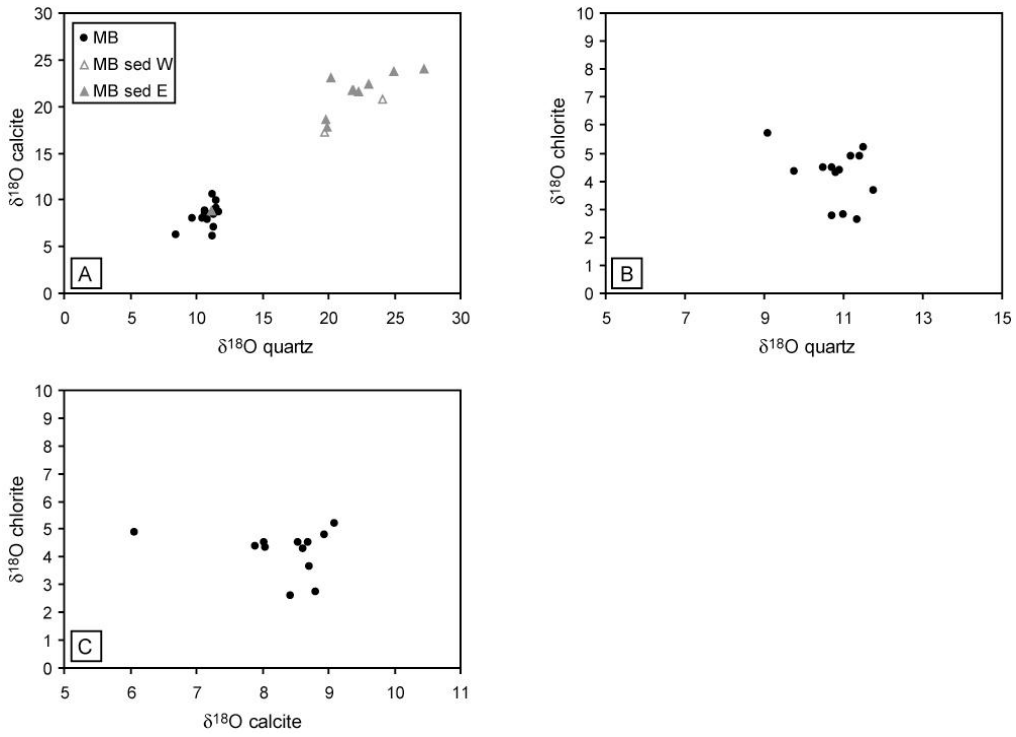


Figure II.55 : A. Plot of $\delta^{18}O_{quartz}$ versus $\delta^{18}O_{calcite}$. B. Plot of δ^{18}Oquartz versus δ^{18}Ochlorite. C. Plot of δ^{18}Ocalcite versus δ^{18}Ochlorite. In each diagrams, if the minerals are in isotopic equilibrium, they should plot along a line with a slope $\alpha = 1$. All the data from this study cover a broad range suggesting that quartz, chlorite and calcite from Alpine veins are not in isotopic equilibrium.

Tableau II.12 : Estimates of equilibrium temperatures

Mont Blanc granite							Eastern sediments		
Samples	Quartz-Calcite		Quartz-chlorite		Calcite-chlorite		Samples	Quartz-Calcite	
	Δqz-cc	T(°C)	Δqz-chl	T(°C)	Δcc-chl	T(°C)		Δqz-cc	T(°C)
S80b	2.90	277	8.73	454	5.83	511	MB 153	2.30	345
MB 55	9.10	37	3.39	771	-	-	MB 100	0.25	1621
MB 57	1.71	444	5.41	609	3.70	655	MB 156	0.62	928
C 31	1.89	409	7.95	483	6.06	500	MB 105	0.06	3735
S83	3.03	265	8.10	477	5.06	555	MB 109	1.17	598
MB-04-07	2.48	322	6.00	574	3.52	671	S95	2.09	378
MB-04-10	2.19	360	6.50	547	4.31	606	S97c	1.17	597
MB 149	-	-	6.51	547	-	-	S 99	3.24	252
MB-04-11	2.16	365	6.20	563	4.04	627	S 102	0.74	827
MB-04-12	2.41	331	6.30	558	3.89	639			
MB-04-14	-	-	-	-	4.14	619			
MB-04-16	2.31	343	-	-	-	-			
S140	0.63	908	-	-	-	-			
MB-04-22	5.13	141	6.30	558	1.17	1006			
MB-04-24	3.01	267	6.50	547	3.49	674			
SC 4	4.28	180	-	-	-	-			
MB 99	1.67	453	-	-	-	-			
MB 90	-	-	8.17	474	-	-			

Quartz-calcite geothermometer from Sharp & Kirsnher, 1994

Quartz-chlorite geothermometer from Javoy, 1977

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

1969 ; Rossi *et al.* 2005). Temperatures estimated from quartz and chlorite range within 480-580°C. Several estimates are even, suggesting that these minerals reached isotopic equilibrium. Nevertheless, these temperatures are much higher than those estimated from the chemical compositions of veins chlorites, the position of the equilibrium (clinochlore + sudoite)$_{chl}$ = (Mg-amesite)$_{chl}$ + quartz + H_2O of veins chlorites (T = 350-420°C; Rossi *et al.* 2005) and fluid inclusions thermometry from veins quartz (T = 400-420°C; Poty *et al.* 1974). One explanation of such a difference is that quartz and chlorite are in fact not in equilibrium, or that the quartz-chlorite isotopic thermometer of Javoy (1977) is not suitable for our data.

DISCUSSION

Stable isotopes were analysed in Alpine veins minerals from both the Mont Blanc granite and its sedimentary cover, in order to determine the potential reservoirs of reactive fluids as well as the scales and pathways of fluid infiltration that is responsible of fluid-rock interaction and mass transfer within the continental crust.

In the Mont Blanc granite and its sedimentary cover, the largely systematic spread of C-O isotope data allows distinction of three end-members, namely veins from the sedimentary cover sequence (type A), veins in the granitoid host-rock (type B) and finally veins from both the core of the Mont Blanc granite and the sedimentary cover (type C). Even though a few exceptions exist (e.g., sample S141 and MB153), there is an almost continuous spread in the vein isotopic compositions between these three end-members.

In the system studied here, fluids might have a local origin (granitic or sedimentary derived fluids) or an external origin (fluids percolating from outside the system defined by the Mont Blanc granite and its sedimentary cover). In the following, we will discuss the possible fluid reservoirs and therefore the scale of fluid flow leading to the observed isotopic compositions within the Alpine vein minerals.

Three possible mechanisms may be invoked to explain the low carbon isotopic signatures found in the core of the Mont Blanc Massif and in the Helvetics sedimentary cover: (1) devolatilisation processes of calcite in shear zones, (2) fluid-rock interaction with fluids equilibrated with organic matter, (3) mixing of two different fluid sources, a high δ13C-δ18O fluid released during compaction of the sedimentary sequence and a deep-seated fluid having low δ13C. The occurrence of such processes within the Mont Blanc massif and its sedimentary cover will be discussed below.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Rock buffering and local reservoirs

Even though quartz, chlorite and calcite are not in isotopic equilibrium in the Alpine veins from the Mont Blanc granite the oxygen composition of quartz and chlorites are homogeneous and similar to granitic values (Taylor 1968). Vein minerals can only have isotopic compositions similar to their host-rock if the veins form in closed-system (by interaction with a local fluid that is in isotopic equilibrium with the host-rock), or if they form from the infiltration of an external fluid that is isotopically buffered by the host-rock.

Veins formation in almost closed-system is invoked by several authors in both crystalline and sedimentary rocks of the Western Alps (Fourcade *et al.* 1989; Marquer & Burkhard 1992; Henry *et al.* 1996). The formation of veins in closed-system with no or limited fluid circulation seems likely for veins associated with episyenites in the Mont Blanc granite (Rossi *et al.* 2005). Furthermore, as most Alpine veins of the Mont Blanc granite are carbonate-free, the percolating fluid in such veins was mainly an H_2O-rich fluid with a low CO_2 content (CO_2 < 2%; Poty 1969; Poty *et al.* 1974), which is consistent with a local fluid produced within the granite. However, the presence of calcite in some veins within the granite implies infiltration of an external CO_2-rich fluid. Then, the oxygen composition of such a fluid was buffered by the granite as shown on figures II.52 and II.53. As vein minerals are not in isotopic equilibrium, quartz-chlorite-calcite veins within the granite must result from infiltration of at least two fluids: 1) a local H_2O-rich fluid that precipitates quartz and chlorites and 2) an external CO_2-rich fluid, which oxygen isotopic composition is being buffered by the host-rock, from which calcite precipitates.

In the Helvetic schists veins, C-O isotopic compositions are close to average values of the less metamorphosed Helvetic Morcles nappe exposed in the Rhône Valley (Dietrich *et al*. 1983; Kirschner *et al*. 1999), suggesting that the fluid from which calcite and quartz have crystallized has been buffered by limestone-rich host-rock isotopic composition. Nevertheless, a slight spread towards lower C-O isotope compositions is evidenced on figure II.53. One possible explanation for the lowering of C-O is calcite devolatilisation during shear zone deformation. Devolatilisation produces ^{13}C-rich CO_2 relative to the remaining carbonate, which could lead to a significant lowering of $\delta^{13}C$ ratios (Lattanzi *et al.* 1980; Valley 1986; Nabelek 1987; de Oliveira & Santos 2003). The lowering of C-O isotope compositions resulting from Rayleigh devolatilisation of CO_2, assuming $\alpha_{(CO_2\text{-calcite})} = 1.0022$ (Chacko *et al.* 1991) and an effective ratio of 40 % of reactive carbonates, is reported in figure II.53. Under these conditions, devolatilisation will only produce a decrease of 5 ‰ of $\delta^{13}C$ under a

maximum temperature of 470°C (figure II.53). Devolatilisation of CO_2 could thus partly explain the slight shift observed in C-O isotopic composition within the Helvectic schists. A decrease of $\delta^{13}C$ ratios is observed from the hinterland towards the foreland part of the nappes in both Diablerets and Glarus thrusts (Crespo-Blanc *et al*. 1995; Burkhard *et al*. 1992). This lowering in the Lower Nappes, respectively to the Upper Nappes, has been interpreted as a progressive alteration effect of the original fluid isotopic composition by interaction with carbonates along the pathway or as the effect of fluid dispersion from the main thrust contact (Baumgartner & Rumble, 1988; Crespo-Blanc *et al*. 1995). The observed $\delta^{13}C$ decrease in type A samples might thus result from interaction of the type A fluid with percolation of type C fluid as suggested by the trend in figure II.53 from type A isotopic compositions to low $\delta^{13}C$.

Infiltration of external fluids

Type C samples are characterized by $\delta^{18}O$ data buffered or close to being buffered by the veins host-rocks, and $\delta^{13}C$ data that are much lower than those of the host-rock ($\delta^{13}C_{type\ C}$ = -8.89 to -10.75 ‰, while $\delta^{13}C_{type\ A}$ = -4.10 to +3.90 ‰ in the Helvetic schists and $\delta^{13}C_{type\ B}$ = -6.72 to -2.77 ‰ in the Mont Blanc granite. The low $\delta^{13}C$ values of type C end-member are neither representative of sedimentary nor of crustal rocks. Such low values may either result from specific alteration processes or from interaction with a fluid having a low $\delta^{13}C$ composition.

As emphasized in the previous section, devolatilisation of calcite can only produce a decrease of 5 ‰ of $\delta^{13}C$ under a maximum temperature of 470°C. $\delta^{13}C$ values observed in the veins from the Helvetic schists show a decrease of about 10-12 ‰ from the sedimentary host-rock. Devolatilisation of calcite is thus not sufficient to explain the low C-isotopic compositions observed in type C end-member.

Type C end-member is only observed in some veins from the core of the Mont Blanc granite and other veins from the Helvetic schists that all evidence intense fluid-rock interaction between the granitic host-rock and Mg-rich fluids (Rossi *et al.* 2005). The observed low $\delta^{13}C$ compositions of minerals from veins in the core of the Mont Blanc might thus result from a low $\delta^{13}C$ Mg-rich fluid. Two types of fluids have been reported to have very low $\delta^{13}C$ values: (1) fluids enriched with organic material (graphite) derived from Carboniferous sediments (e.g, $\delta^{13}C$ < -25 ‰, Hoefs 1987; Rollinson 1993; Kotarba & Clayton

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

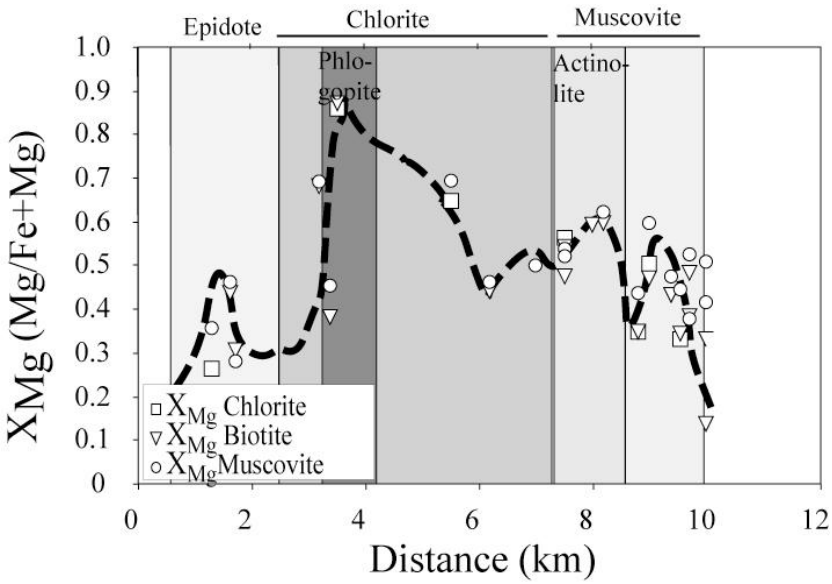


Figure II.56 : Mineralogical variation of, X_{Mg} (Mg/(Fe+Mg)) values across the Mont Blanc massif shear zones. Values represent X_{Mg} in each mineral type versus distance. Asterisks are values of X_{Mg} of several whole-rock shear zone compositions.

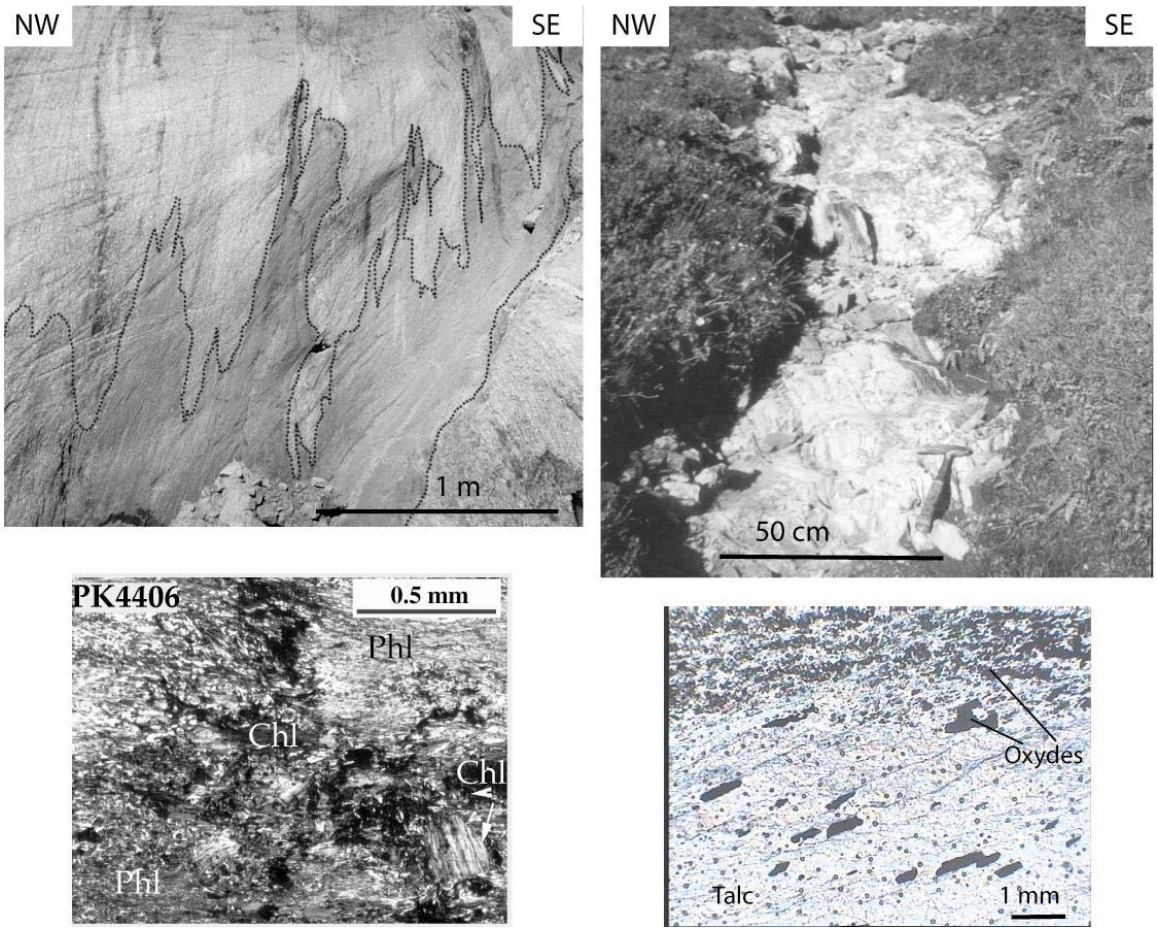


Figure II.57 : Field and thin-section photographs of the metasomatic zones from Leschaux and Val Ferret.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

2003), and (2) upper mantle fluids ($\delta^{13}C = -5$ to -8 ‰, Javoy *et al.* 1986; Kyser, 1986; Cartigny *et al*. 2001).

Even though hydrocarbons were described in fluid inclusions of foreland Helvetic nappes (Mullis 1979; Frey *et al.* 1980; Mullis *et al.* 1994) and in some marble lenses within the Variscan gneissic basement of the northern Mont Blanc ($\delta^{13}C$ of graphite ranging from -10.77 to -7.33 ‰; Marshall *et al.* 1997), no hydrocarbons were described in fluid inclusions from the Mont Blanc granitic rocks (Poty 1969; Poty *et al.* 1974; Fabre *et al.* 2002). It is thus unlikely that type C minerals precipitated from a hydrocarbon-rich fluid. Nevertheless, organic matter (graphite) has been identified in some Helvetic schists. Two samples analysed by Kirschner *et al.* (1999) at the base of the Diableret nappe on the eastern side of the Mont Blanc massif evidence $\delta^{13}C_{graphite}$ close to -15 ‰, whereas all the other samples from the western Helvetic nappes ranges between -17 to -27 ‰. These last data are consistent with those of carboniferous sediments (e.g, $\delta^{13}C < -25$ ‰, Hoefs 1987; Rollinson 1993; Kotarba & Clayton 2003). Assuming that the carbon from type C samples comes from the same reservoir as the graphite analysed by Kirschner *et al.* (1999), these samples should have similar $\delta^{13}C$, which is not what we observe. This difference suggests that the type C end-member isotopic signature is not related to the infiltration of organic carbon.

A good correlation is observed between carbon isotopic compositions in the granitic rocks and the mineralogical compositions of phyllosilicates in associated shear zones: phyllosilicates have the highest X_{Mg} values in locations where $\delta^{13}C$ are the lowest (figure II.56). Type C samples are minerals from veins associated with rocks that evidenced strong Mg-metasomatism (figure II.57). In the centre of the Mont Blanc, such Mg-metasomatism yields to precipitation of Mg-rich biotite (phlogopite) and to an increase of the Mg content of all phyllosilicates in the vicinity of the metasomatic front (Rossi *et al.* 2005). In the Helvetic schists, Mg-metasomatism is evidenced by the precipitation of talc, oxides and ankerite (figure II.57). Low $\delta^{13}C$ values of calcite coupled with Mg-metasomatism could thus result from the infiltration of a deep-seated magnesium-rich fluid. The most probable source is thus mantellic fluids. Most of $\delta^{13}C$ values of oceanic and crustal mantles range in the interval -5 to -8 ‰ (Javoy *et al.* 1986; Kyser 1986; Cartigny *et al.* 2001; Deines 2002, figure II.53). Using the CO_2-carbon and the CO_2-calcite fractionation curves of Bottinga (1968), calcite precipitating in Alpine veins from mantle-derived carbon should have $\delta^{13}C$ values ranging in the interval -5 to -1 ‰, which is different from our measurements. ^{13}C-depleted isotopic signatures of diamonds and kimberlites have been observed since long ago, but this signature has only recently been really considered as a mantellic signature recently ($\delta^{13}C = -22$ to

-26 ‰, Javoy *et al.* 1986; Kryser 1986; Deines 2002). Infiltration of ^{13}C-depleted mantellic fluids would produce carbonates with $\delta^{13}C$ of about -17 ‰ at 350°C, which is not what we observe in the Alpine veins. These observations suggest that the fluid responsible of Mg-metasomatism in type C minerals is not directly mantle-derived.

Structural and mineralogical observations suggest that type C samples result from the upward infiltration of a Mg-rich fluid (Rossi *et al.* 2005). According to the fractionation curves of Bottinga (1968), and assuming that the source of carbon is located in depth under high temperature, the carbon isotopic composition of the source should range between the composition of type C samples (-10 ‰) and about -15 ‰ (at 800°C). Two main processes might lead to $\delta^{13}C \approx$ -15 ‰ : (i) mantle degassing and (ii) interaction of mantellic fluids with organic material. Mantle degassing would result in significant ^{13}C depletion, depending on the degree of CO_2 loss (Javoy *et al.* 1986; Cartigny *et al.* 2001; Deines 2002). Another possibility for ^{13}C depletion is interaction and isotopic exchange between mantle-derived and subducted organic material (Mattey 1984; Javoy 1986; Deines 2002; Tappert *et al.* 2005). Subduction of carboniferous sediments likely occurred during early-Alpine tectonics, allowing interaction of carboniferous organic material and mantellic fluids in order to produce ^{13}C-depleted fluids. Even though it is impossible from our isotopic data to determine the exact origin of the fluid responsible of type C isotopic signatures, a deep-seated fluid derived from the interaction of mantellic fluids and subducted organic material is likely. Such CO_2-rich fluid would be responsible for the observed Mg-metasomatism as well as for the low $\delta^{13}C$ measured in Alpine carbonates in the core of the Mont Blanc massif and in the metasomatic zone of the Val Ferret.

Tectonic implications and scale of fluid circulation

The preceding discussion highlights three potential sources for the fluids flowing and interacting through the Mont Blanc massif and its sedimentary cover: 1) an H_2O-rich fluid isotopically equilibrated with the Mont Blanc granite, 2) a CO_2-rich fluid almost equilibrated with the composition of Helvetic sediments, 2) a CO_2-rich deep-seated fluid that probably results from the interaction of mantellic fluids with subducted organic material. These three reservoirs are located at different depths within the continental lithosphere, thus involving fluid circulation at several scales.

In the centre of the Mont Blanc massif, the presence of a metasomatic alteration front featured by distinct X_{Mg} and $\delta^{13}C$ compositions suggests crustal-scale circulation of a deep-

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

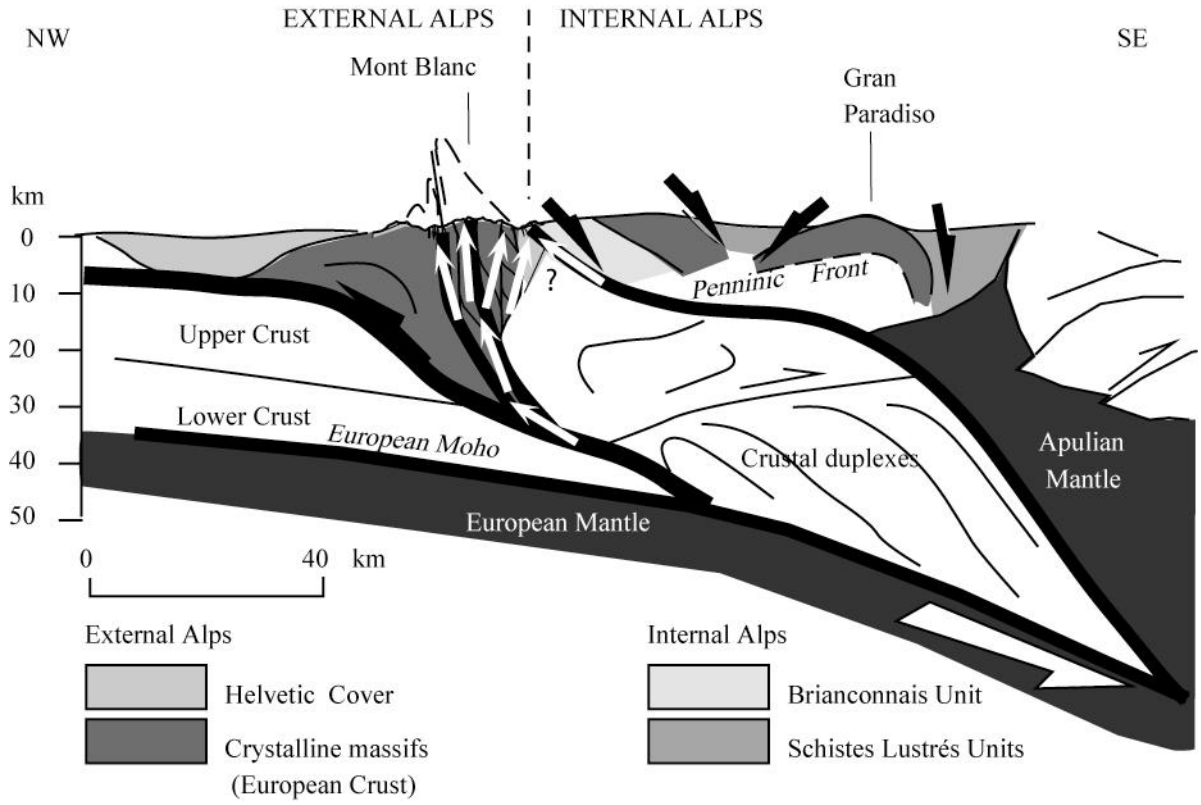


Figure II.58 : Interpreted crustal-scale fluid pathways in the Western Alps at c. 16 Ma. Geological cross-section from ECORS-CROP seismic data, modified from Roure *et al.* (1996). The white arrows represent assumed crustal-scale fluid pathways.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

seated fluid from a mantellic origin. Similar interactions are also evidenced in the Helvetics sediments close to the Penninic Thrust (Upper Val Ferret shear zone). Based on the ECORS-CROP seismic transect across the studied area (Tardy *et al.* 1990; Roure *et al.* 1996), the two metasomatic zones can be related to almost vertical crustal-scale structures that are located at the back of a crustal-scale ramp (figure II.58). The coincidence of isotopic and tectonic data indicates that some crustal-scale accidents are rooted in the Alpine Lithospheric mantle: one located in the Helvetic sediments, which probably corresponds to a shear zone connected to the Penninic Front, and a few others that are located in the centre the Mont Blanc massif.

Out of these metasomatic zones, no crustal-scale fluid flow is evidenced. Indeed, most minerals are in isotopic equilibrium or close to equilibrium with their host-rock, suggesting limited fluid circulation (internal fluid circulation) in both the Mont Blanc granite and its sedimentary cover. Nevertheless, as the Mont Blanc granite is carbon-free, infiltration of an external C-rich fluid is necessary to precipitate calcite in some Alpine veins. The presence of calcite within Alpine veins hosted by the Mont Blanc granite thus suggests infiltration of fluids probably from the surrounding sediments. The almost continuous spread of $\delta^{13}C$ values observed within the Mont Blanc granite (type B) from low $\delta^{13}C$ at the core of the massif (type B) and the Helvetic schists (type A) suggest a mixing between sedimentary derived fluids and the deep-seated fluid evidenced at the core of the massif. C-isotope signature of type B samples might also reflect the difference of abundance of carbonates in the granite-hosted veins and the sediments. Infiltration of sedimentary-derived fluids within the Mont Blanc granite suggests opening of the vertical shear zones and horizontal fractures of the granite, that thus allowed fluid to flow on a sever kilometre-scale .

CONCLUSION

This study emphasizes the use of stable isotopes as a tool to investigate the nature of fluid reservoirs and thus to decipher the extent of fluid circulation within Alpine shear zones and associated veins. Across the Mont Blanc crystalline shear zone complex, we evidenced a clear bell-shape pattern of X_{Mg} in shear zones phyllosilicates (0.2 to 0.9) correlated to a decrease of veins calcite $\delta^{13}C$ ratios (+2.5 to -10.7). Values of $\delta^{18}O$ and δD evidence rapid buffering of fluid compositions by the host-rock. The $\delta^{13}C$ values allow the determination of two potential fluid sources: an upper crustal reservoir (the Helvetic schists) and a deep-seated reservoir involving lower crustal/mantellic fluids, which probably interacted with organic matter. These lower crustal/mantellic fluids are advected within crustal-scale tectonic

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

structures, indentified in the geophysical ECORS-CROP profile, in the central part of the Mont Blanc massif, and the Penninic Front in the Helvetic cover.

II.D.2 Résumé de l'article et conclusion

L'étude des isotopes stables des minéraux néoformés associés à la formation des épisyénites, zones de cisaillement et zones métasomatiques dans le granite du Mont Blanc ainsi que dans sa couverture sédimentaire a permis de confirmer les différentes échelles auxquelles s'effectuent les transferts de matière liés à la formation des différentes structures Alpines.

Les rapports isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène sont tamponnées par les roches encaissantes (granite ou sédiments), suggérant ainsi que la plupart des veines ont une origine locale. En effet, comme l'ont déjà suggéré les études minéralogiques et géochimiques, il semble probable que les éléments constitutifs des minéraux néoformés soient issus des roches encaissantes et transportés sur de courtes distances par diffusion ou par une circulation limitée de fluides locaux (issus de réactions métamorphiques).

Au contraire, le granite initial ne contenant pas de carbone, la formation de calcite dans les veines implique une circulation de fluides au moins à l'échelle régionale. Cependant, comme la calcite précipite toujours en dernier dans les veines, il est possible que l'ouverture des systèmes soit tardive et que les veines et les zones de cisaillement se développent au préalable en système fermé. L'analyse des $\delta^{13}C$ montre 3 signatures isotopiques différentes : 1) $\delta^{13}C = 4.10$ à $+3.90$ ‰ dans les sédiments liasiques, 2) $\delta^{13}C = -6.72$ à -2.77 ‰ dans le granite, et 3) $\delta^{13}C = -8.89$ à -10.75 ‰ dans les zones métasomatiques du centre du massif et de la couverture sédimentaire. Les sédiments liasiques constituent un réservoir de fluide situé dans la croûte superficielle. Les valeurs les plus basses en $\delta^{13}C$ se trouvent dans les deux zones associées à un métasomatisme magnésien important. Ce métasomatisme est ici associé à la circulation de fluides profonds, probablement des fluides mantelliques légèrement contaminés par de la matière organique (sédiments carbonifères ?). La position de ces zones métasomatiques est bien corrélée avec des accidents crustaux mis en évidence par le profil ECORS (Tardy *et al.*, 1990; Roure *et al.*, 1996) : une zone de faiblesse (zones de cisaillement) située au cœur du massif du Mont Blanc, et une zone de circulation correspondant à une extension du Front Pennique dans les sédiments liasiques.

Les valeurs intermédiaires en $\delta^{13}C$, que l'on trouve dans le granite du Mont Blanc résultent probablement d'un mélange entre les fluides issus de la couverture sédimentaire et

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

les fluides profonds qui remontent au cœur du massif. Elles représentent donc ici une circulation de fluides à l'échelle régionale.

L'étude des isotopes stables permet donc d'identifier des transferts de matière à 3 échelles différentes : 1) en système fermé (zones de cisaillement à mica blanc et à épidote, épisyénites), 2) en systèmes ouvert recyclant des fluides profonds à l'échelle crustale, et 3) ouverture des systèmes préalablement fermés pour précipiter la calcite en impliquant une circulation à l'échelle du massif des fluides sédimentaires qui se mélangent au contact des fluides profonds.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

II.E Synthèse sur les transferts de matière et de fluides dans le massif du Mont Blanc et sa couverture sédimentaire

Les observations de terrain, les analyses minéralogiques, géochimiques, isotopiques ainsi que la datation de minéraux néoformés dans certaines structures alpines du Massif du Mont Blanc nous ont permis de contraindre les interactions fluide-roche résultant de l'effet couplé de la circulation de fluide et de la déformation dans un massif en cours d'exhumation. Ce chapitre regroupe et synthétise les diverses informations obtenues à partir des différentes techniques analytiques décrites précédemment afin de reconstituer les étapes de transfert de matière et de circulation de fluide (chronologie, nature des transferts et modes de transport, moteurs des transferts…) au travers de la croûte moyenne au cours du métamorphisme rétrograde.

II.E.1 45-30 Ma : circulation de fluides à l'échelle crustale

La mise en place au Crétacé d'un régime convergent entre la plaque Européenne/Apulienne et la plaque Africaine, initie la subduction de l'espace océanique téthysien qui s'était ouvert au cours du Trias et du Jurassique (Coward & Dietrich 1989 ; Schmid *et al.*, 2004). L'Eocène est caractérisé par la fermeture de l'océan téthysien alpin suivi du début de la subduction continentale de la marge européenne puis de l'obduction partielle des fonds océaniques téthysiens (p.ex., Duchêne *et al.*, 1997). Un prisme orogénique se forme et une tectonique de nappes apparaît, qui participent au métamorphisme de haute pression à ultra haute pression dans les futures unités internes. Certains auteurs suggèrent que la plaque Africaine suit, au début de la collision, un mouvement rotationnel par rapport à la plaque Européenne (p.ex., Schmid & Kissling, 2000 ; Collombet *et al.*, 2002), qui se traduit par un contexte tectonique décrochant au cours de l'Eocène (Coward & Dietrich, 1989). La collision continentale est clairement établie à l'Oligocène (35-30 Ma, Schmid & Kissling, 2000) : les unités internes chevauchent les unités externes par le jeu d'une discontinuité crustale majeure, le Front Pennique. Les massifs cristallins externes, notamment ceux situés à proximité du Front Pennique (tels que le massif du Mont Blanc), subissent un effet de sous-charriage jusqu'aux conditions P-T de la croûte moyenne (faciès schiste vert).

Cette évolution précoce (fin Eocène-début Oligocène) est suggérée par les âges Ar-Ar de phlogopite provenant de la zone métasomatique centrale du massif du Mont Blanc (bande

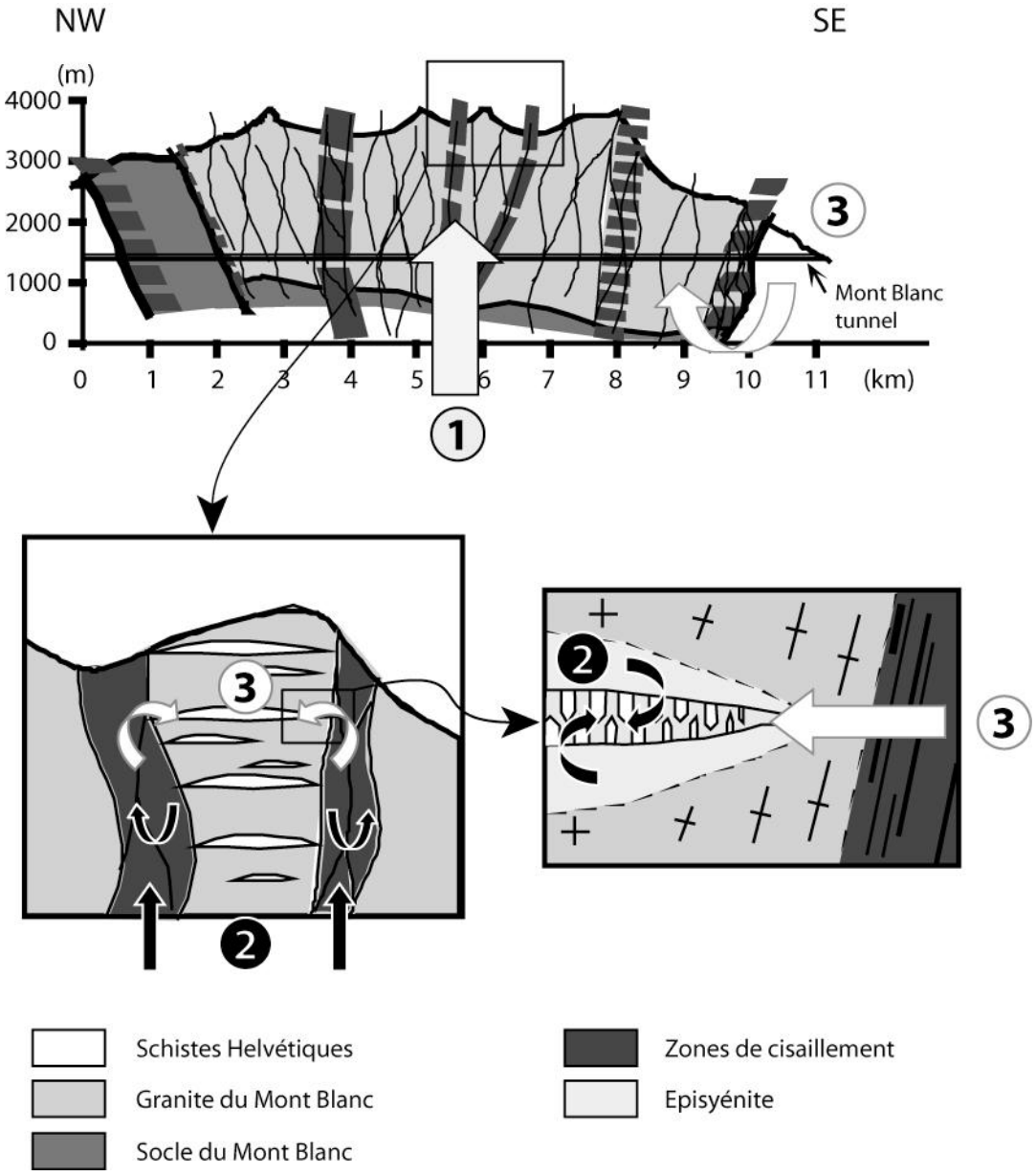


Figure II.59 : Synthèse des transferts de matière et de fluide dans le massif du Mont Blanc au cours de l'orogenèse alpine. 1) Remontée, au cours d'une phase de déformation précoce, de fluides profonds magnésiens responsables du métasomatisme observé au cœur du massif (système très ouvert). 2) Formation des zones de cisaillement et des épisyénites (vers 16 Ma) en présence limitée de fluides externes (système clos). 3) Infiltration tardive de fluides riches en carbone, probablement issus d'un mélange entre les fluides profonds et des fluides issus des sédiments encaissants (système ouvert).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

de 45 à 30Ma) et par les âges à 47 Ma de paragonite métamorphique dans les gneiss encaissants (Marshall *et al.,* 1998). Les circulations de fluides dans cette zone témoignent donc probablement de la mise en place des grandes structures crustales dans un contexte décrochant. Ces structures ont pu jouer à plusieurs reprises, notamment lors de la mise en place du Front Pennique, et ont pu être réactivées plus tardivement.

La mise en place des grands accidents crustaux permet la remontée de fluides profonds vers la surface, notamment au niveau du Front Pennique et d'une zone de faiblesse associée à de nombreuses zones de cisaillement au cœur du massif du Mont Blanc. Plusieurs arguments géochimiques suggèrent une circulation vers la surface de fluides profonds (possiblement des fluides mantelliques ayant interagi avec des sédiments subductés riches en matière organique) à travers de grands accidents crutaux (figure II.58 & II.59 : i) la signature isotopique ($\delta^{13}C$ = -8.89 à -10.75 ‰), et ii) la présence d'un métasomatisme magnésien. Ces fluides ont une composition chimique très différente des roches crustales qu'ils traversent au cours de leur remontée. Ils interagissent donc fortement avec ces roches, ce qui aboutit à des transformations minéralogiques et chimiques majeures. Les transferts de matière liés à la circulation de ces fluides sont très importants et présentent deux caractéristiques essentielles : i) la mobilité (perte ou gain) de tous les éléments majeurs, et ii) un enrichissement massif (de plusieurs centaines de pour cent) en fer et en magnésium. L'enrichissement en magnésium est cependant beaucoup plus important que celui en fer, si bien que la remontée de ce fluide se traduit par un **métasomatisme magnésien important**. En effet, en arrière du front métasomatique identifié sur le terrain au pied du glacier de Leschaux (figure II.57), le granite a été totalement transformé : la roche métasomatisée est essentiellement constituée de biotite magnésienne. Cet enrichissement en magnésium des phyllosilicates affecte également les minéraux ferromagnésiens magmatiques au-delà du front métasomatique identifié à Leschaux.

II.E.2 16 Ma : circulation de fluide limitée : formation des zones de cisaillement et des épisyénites

C'est à partir de l'Oligocène que la déformation compressive qui était jusqu'alors essentiellement centrée sur les unités penniques (internes) se propage vers l'ouest où elle affecte désormais les unités dauphinoises (externes, Coward & Dietrich, 1989 ; Seward & Macnktelow, 1994 ; Schmid & Kissling, 2000 ; Schmid *et al.*, 2004). Les nappes helvétiques se mettent en place au dessus des massifs cristallins externes (i.e., du massif du Mont Blanc). Suite à la mise en place des différentes nappes (Miocène inférieur et Miocène moyen), une

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tectonique de socle apparaît, qui est à l'origine de chevauchements profonds, permettant ainsi le soulèvement des massifs cristallins externes. L'épaississement crustal qui en résulte stoppe l'empilement des nappes helvétiques ce qui aboutit à la propagation du front de déformation vers l'ouest. Celui-ci atteint les bassins molassiques puis l'avant-pays alpin à la fin du Miocène (Schmid & Kissling, 2000).

Au Miocène, le Mont Blanc est pris en poinçonnement par une compression horizontale SE-NW. La mise en place d'un chevauchement vers l'ouest et d'un rétro-chevauchement vers l'est permettent alors l'exhumation du massif (figure II.4 ; Rossi *et al.*, 2005). Sa vitesse d'exhumation atteint alors 0.44 $mm.an^{-1}$ (Marshall *et al.*, 1998) voire 1 $mm.an^{-1}$ d'après les estimations de Seward & Mancktelow (1994). C'est dans ce régime compressif que se mettent en place les zones de cisaillement sub-verticales (N40 et N60) ainsi que les veines horizontales et les épisyénites qui y sont associées.

II.E.2.a Formation des zones de cisaillement

La fracturation, la formation de sous-grains ou la recristallisation dynamique sont des mécanismes de déformation qui réduisent la taille des grains de la roche initiale. (White *et al.*, 1980, Twiss & Moores, 1992). Cette diminution de la taille des grains induit une augmentation de la surface d'échange entre les minéraux et la phase fluide, ce qui favorise les échanges et donc les réactions chimiques et métamorphiques (Mitra, 1978 ; Gratier, 1984). La mise en place de bandes de cisaillement interconnectées, associées à la précipitation de minéraux phylliteux, facilite les transferts de matière à une échelle supérieure à celle de l'échantillon (Marquer, 1989). L'adoucissement dans les zones de cisaillement ductiles est généralement associé à la canalisation de fluides et à la précipitation de phyllosilicates (Glazner & Bartley, 1991; Mc Caig & Whickham, 1990; Dipple & Ferry, 1992; Wibberley, 1999 ; Cartwright & Barnicoat, 2003; et les références citées).

Les zones de cisaillement du massif du mont Blanc témoignent d'une grande variabilité minéralogique (assemblages à épidote-mica blanc, quartz-mica blanc, mica blanc-chlorite, et actinote-mica blanc) mais également des transferts de matière (pertes/gains de masse et de volume) de degrés variables. A l'exception des zones de cisaillement à quartz qui présentent un gain sensible de masse, les variations de masse sont cependant généralement limitées. L'absence de corrélation entre la composition des zones de cisaillement à mica blanc, les bilans de matière et la distribution géographique semblent indiquer que la variabilité n'est pas liée à des facteurs extérieurs (fluides de compositions chimiques différentes), mais

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

plutôt de facteurs inhérents au granite (petites variations locales de composition chimique, degrés de déformation variables…). Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène sont tamponnées par celle du granite, ce qui semble confirmer l'origine locale de la phase fluide (produite au sein même du granite par des réactions métamorphiques). Les réactions métamorphiques produisent en effet des minéraux aisément déformables tels que les phyllosilicates (micas blancs, chlorite dans les zones de cisaillement du Mont Blanc ; e.g., Rubie, 1983). **La formation des zones de cisaillement du massif du Mont Blanc se fait donc essentiellement en système clos (ou en relation avec une circulation de fluides locaux sur de faibles distances, faible interaction fluide-roche) et est contrôlée par la localisation de la déformation** (figure II.59). La variabilité observée dans la nature des zones de cisaillement traduit donc probablement de petites variations locales de composition chimique du granite (p.ex., des zones sensiblement plus siliceuses aboutissent à la formation de zones de cisaillement à quartz-mica blanc).

Bien que la plupart des études de zones de cisaillement décrites dans la littérature témoignent de la circulation de fluides externes, quelques zones de cisaillement formées en système clos ont déjà été étudiées, notamment dans la granodiorite de Zawidów en Pologne (Bialek, 1999). Des déformations isochimiques, n'impliquant qu'une participation limitée de fluides ont également été identifiées dans les massifs cristallins externes des Alpes occidentales par Kerrich *et al.* (1980) dans le massif des Aiguilles Rouges, et par Marquer (1989) dans le granite de la Fibbia (massif du Gothard, Alpes Suisses).

II.E.2.b Formation des épisyénites

Les épisyénites du Mont Blanc sont généralement connectées aux zones de cisaillement par une fracture ou une veine (figure II.13). La relation structurale entre épisyénites et zones de cisaillement a déjà été identifiée par Hålenius & Smellie (1983) et Hecht *et al.* (1999). Ces dernières sont supposées participer à l'élargissement des épisyénites (Petersson & Eliasson, 1997).

La formation des épisyénites a été décrite dans la littérature comme résultant de la circulation de fluides tardi-magmatiques (p.ex., Recio *et al.*, 1997). Cette hypothèse n'est pas valable dans le cas des épisyénites du Mont Blanc, puisqu'il s'agit ici de structures Alpines (évidences structurales et datation à 15-16 Ma) alors que le granite est hercynien (300 ± 3 Ma, Bussy & von Raumer, 1994). D'autres auteurs (p.ex., Cathelineau 1986; Turpin *et al.*, 1990; Recio *et al.*, 1997) supposent quant à eux que la dissolution des quartz et biotites

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

magmatiques résulte d'interactions avec un fluide chaud sous-saturé en silice. Dans le massif du Mont Blanc, un tel fluide remonterait depuis la base du massif à travers les zones de cisaillement avant de pénétrer dans les veines horizontales. Selon cette hypothèse, les zones de cisaillement associées aux épisyénites devraient être au moins aussi appauvries en silice que les épisyénites elles-mêmes, ce qui n'est pas le cas. De plus toujours selon cette hypothèse, la cinétique de dissolution du quartz devrait être du même ordre de grandeur que le transport dans les zones de cisaillement. Or les zones de cisaillement contiennent toutes du quartz : le fluide devrait donc être rapidement tamponné en silice et ne pourrait donc pas dissoudre le quartz dans les épisyénites. Il semble donc peu probable qu'un fluide chaud sous-saturé en silice soit responsable de la formation des épisyénites du mont Blanc. De plus, il n'existe pas de bilan équilibré systématique entre zones de cisaillement et épisyénites, ce qui laisse penser que ces dernières se forment indépendamment des zones de cisaillement et qu'elles ne nécessitent pas ou peu l'intervention de fluides extérieurs.

Les épisyénites du Mont Blanc se formeraient donc en système clos. Plusieurs indices sont en faveur d'un tel fonctionnement :

1) la quantité de matière qui précipite dans les veines au cœur des épisyénites (quartz-albite-adulaire-chlorite) est équivalente à la quantité de matière dissoute dans les épisyénites proprement dites (quartz et biotite, chapitre II.C), ce qui suggère un transport des éléments dissous depuis les épontes vers les veines probablement par diffusion.
2) les données isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène des quartz et chlorites qui précipitent dans les veines sont tamponnées par la composition isotopique du granite, ce qui suggère que ces minéraux se forment à partir de fluides locaux.
3) la dissolution du quartz magmatique et la précipitation de quartz secondaire apparaissent synchrones : i) le quartz ne remplit jamais la porosité des épisyénites, ce qui serait le cas s'il précipitait à partir d'un fluide circulant après la formation des épisyénites, et ii) la quantité de matière dissoute dans les épisyénites correspond à la quantité de matière qui précipite dans les veines.

Les épisyénites du Mont Blanc traduisent donc probablement des transferts de matière diffusifs (en système clos) des épontes vers les veines (figure II.59). La diffusion est ici initiée par l'existence de gradients de concentration à l'échelle décimétrique à métrique. A cette échelle, ces gradients ne sont pas produits par des hétérogénéités de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

composition initiales, ni par l'existence de gradients de température, mais plus probablement par des gradients de pression. L'origine de ces gradients de pression reste mal connue, mais nous pouvons cependant émettre deux hypothèses.

Hypothèse 1 : *Existence d'un gradient de pression entre la roche et la veine lié à l'ouverture de la veine en système clos*. Supposons qu'une veine de surface 10*10 m^2 s'ouvre à 450°C et 400 MPa avec un incrément de 2%. Chaque incrément d'ouverture de la veine permet la cristallisation d'environ 40 g de silice dans un premier temps. Cette quantité correspond à la différence de solubilité de H_4SiO_4 en équilibre avec celle du quartz pour une différence de pression ΔP= 40 MPa. Après ouverture, la veine se recharge en fluide à partir de la zone de cisaillement adjacente, pour être maintenue ouverte. Au fil du temps, l'ouverture de la veine s'accompagne d'apports plus importants en silice. Cependant lorsque l'ouverture de la veine atteint environ 10 cm d'épaisseur, l'épaisseur de quartz précipité sur toute la surface de la veine serait de moins de 1 mm. Or dans le massif du Mont Blanc, les veines de quartz font couramment jusqu'à 10 cm d'épaisseur voire plus. La dépression causée par l'ouverture des veines ne permet donc pas d'expliquer les transferts de matière observés.

Hypothèse 2 : *Existence d'un gradient de pression local (modèle de dissolution-cristallisation sous contrainte)*. Les épisyénites se forment en couronne autour de fractures horizontales qui s'ouvrent sous l'effet des contraintes compressives horizontales auxquelles est soumis le massif au cours de la déformation alpine. Lors de l'ouverture des veines, les épontes sont en compression de sorte que les contacts entre grains sont en surpression par rapport à la veine. Cette concentration des contraintes dans les épontes à proximité de la veine est clairement identifiée dans les épisyénites par la recristallisation dynamique du quartz qui devient granulé, l'apparition de microbandes de cisaillement qui traversent les plagioclases et les quartz granulés (zones de dissolution préférentielle des minéraux), la fracturation des feldspaths potassiques… **La localisation de la déformation dans les épontes des veines contrôle la dissolution du quartz et de la biotite**. La dissolution observée dans les épisyénites peut donc résulter d'un processus de déformation similaire à la pression-dissolution sous contrainte (ici, on voit la dissolution mais pas la précipitation car le matériel dissous est transporté dans la porosité), ou à un effet d'augmentation de la plasticité. En effet, la formation de sous-grains de quartz induit une augmentation des surfaces de réaction et donc une accélération de la dissolution. La solubilité du quartz étant très supérieure à celle des feldspaths (Stefánsson & Arnórsson, 2000), le quartz se dissout préférentiellement, alors que

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

les feldspaths constituent le squelette des épisyénites. Cette hypothèse est séduisante, mais nécessite d'être validée par une étude plus détaillée des processus mis en jeu afin d'être confirmée ou infirmée (étude expérimentale, voir partie III.B).

II.E.3 Ouverture tardive des systèmes zones de cisaillement + veines + épisyénites

Bien que les zones de cisaillement et les épisyénites se forment probablement en systèmes clos, ceux-ci peuvent s'ouvrir tardivement comme le montre la précipitation de calcite au cœur des veines. La calcite précipite toujours en dernier, ce qui suggère qu'elle est postérieure à la formation des zones de cisaillement et des épisyénites. Le carbone n'entrant pas dans la composition du granite du Mont Blanc, la cristallisation de carbonates requiert nécessairement **la circulation d'un fluide externe riche en carbone**.

L'étude des isotopes stables du carbone montre que la calcite précipite à partir d'un fluide originaire de la couverture sédimentaire qui a interagi dans le massif du Mont Blanc avec le fluide profond ayant possiblement circulé il y a au moins 45 à 30 Ma. La présence de calcite met donc en évidence une circulation de fluide à l'échelle régionale (massif du Mont Blanc et sa couverture sédimentaire) à travers la mise en réseau des zones de cisaillement et des veines qui étaient déjà formées.

II.E.4 Conclusion

Les observations de terrain couplées à des études minéralogiques, géochimiques et isotopiques ont permis **d'identifier plusieurs types d'interactions fluide-roche échelonnées dans le temps** :

- vers 45-30 Ma, de grands accidents crustaux se forment (système ouvert à l'échelle régionale), qui permettent la **remontée de fluides profonds magnésiens** qui pénètrent au cœur du massif du Mont Blanc et dans la couverture sédimentaire helvétique.

- Vers 16 Ma, alors que le massif est en cours d'exhumation, **un réseau de zones de cisaillement et de veines horizontales apparaît**. Ces structures se forment en système fermé, n'impliquant pas ou seulement de façon très limitée l'infiltration de fluides externes. **Les transferts de matière observés sont essentiellement contrôlés par la déformation**.

- Plus tardivement, **le réseau de zones de cisaillement et de veines s'ouvre, permettant l'infiltration de fluides riches en CO_2** identifiés par la précipitation de calcite.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Partie III :
Etude expérimentale des transferts de matière aux conditions de la croûte moyenne

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Cette troisième et dernière partie concerne le volet expérimental de cette thèse. Différentes expériences ont été réalisées afin de contraindre les processus qui semblent participer aux transferts de matière observés dans le massif du Mont Blanc. Trois types d'expériences ont été réalisées pour étudier aussi bien les mécanismes de dissolution des minéraux, que la précipitation de phases néoformées et l'efficacité du transport diffusif.

Le premier chapitre expose brièvement le passage des observations de terrain à l'étude expérimentale : les problèmes soulevés et les expériences associées que nous avons réalisées (chapitre III.A). Les trois chapitres suivants décrivent chacune de ces expériences. Le second chapitre décrit ainsi l'étude de la dissolution et de la déformation d'un agrégat dans un milieu isotrope (chapitre III.B). Après une brève synthèse bibliographique, les résultats de cette étude sont présentés sous forme d'un article scientifique qui sera soumis à la revue *Tectonophysics*. Cette étude a pour but de déterminer si un processus similaire à la dissolution-cristallisation sous contrainte pourrait expliquer la formation des épisyénites dans le massif du Mont Blanc. Des expériences sous gradient thermiques ont été réalisées pour appréhender la stabilité des minéraux granitiques sous un fort gradient géothermique (chapitre III.C). Ces expériences ont pour objectif de comparer la séquence de cristallisation liée au refroidissement d'un fluide tamponné par le granite avec les précipitations observées dans les zones de cisaillement et les épisyénites. Enfin, le dernier chapitre (chapitre III.D) présente les résultats d'une étude expérimentale visant à déterminer l'efficacité des transports de matière diffusifs en mesurant le coefficient de diffusion de la silice en solution aux conditions P-T de la croûte moyenne.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

This third and last part focuses on the experimental work performed during this Ph.D. in order to constrain the processes assumed to participate to mass transfer within the Mont Blanc granite. Three types of experiments were performed focusing on both dissolution, precipitation of new phases and on the efficiency of diffusive mass transport.

Chapter III.A presents briefly the way from field and geochemical work to experiments: the problems and hypotheses with the associated experiments. The third following chapters describe these experiments. Chapter III.B presents the study of dissolution and deformation of an aggregate under isotropic P-T conditions. The results of this experimental study are presented in an article that will be submitted to *Tectonophysics*. This study was performed in order to determine whether a process similar to pressure-solution could explain the formation of episyenites. Experiments under thermal gradient (chapter III.C) were performed in order to compare the crystallization sequence resulting from the infiltration of a cooling fluid with that observed within shear zones and episynites. Finally, the last chapter (chapter III.D) presents the results of experiments performed in order to study the efficiency of diffusive mass transport by estimating the diffusion coefficient of dissolved silica under mid-crustal P-T conditions.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.A De l'étude de terrain à l'étude expérimentale : comment contraindre expérimentalement les processus de transferts de matière observés dans le massif du Mont Blanc

L'étude de terrain a permis d'identifier trois structures différentes traduisant des transferts de matière, synchrones ou non, à diverses échelles en relation à différents degrés d'interaction fluide-roche et de déformation : 1) un métasomatisme précoce qui traduit une très forte interaction fluide-roche associée à une infiltration de fluide le long de zones de cisaillement avant d'affecter le granite peu déformé, 2) des zones de cisaillement affectées par une déformation importante et des interactions fluide-roche variables mais limitées, et enfin 3) des épisyénites qui traduisent des transferts de matière locaux liés à des interactions fluide-roche limitées en association à une déformation cassante responsable de la formation de veines ouvertes (non remplies par des minéraux secondaires).

L'analyse des données minéralogiques, géochimiques et isotopiques renseigne sur le degré des interactions fluide-roche ainsi que sur l'échelle des transferts de matière. Cependant, les moteurs des transferts, ainsi que la vitesse et la nature des processus qui régissent les transferts de matière observés sont encore énigmatiques. Pour cette raison, nous avons essayé de coupler à l'approche de terrain une étude expérimentale dans le but de mieux appréhender les moteurs et les processus qui nous semblent être à l'origine des transferts de matière dans les structures alpines étudiées dans le massif du Mont Blanc. Nous nous sommes particulièrement intéressés au cas du système épisyénite + veine, où d'après notre interprétation, les échanges se font en système fermé : dissolution des minéraux magmatiques dans les épontes, transport par diffusion des éléments dissous vers la veine où ces éléments sont remobilisés par la précipitation de minéraux secondaires. Suite aux observations de terrain, nous avons proposé comme moteur des transferts l'existence d'un gradient de pression entre les épontes et la veine. Cependant, malgré cette proposition, de nombreuses questions restent en suspens. *Quel mécanisme est responsable de la dissolution des minéraux ? La dissolution-cristallisation sous contrainte peut-elle expliquer la formation des épisyénites ou faut-il faire intervenir un autre processus ? Si le transport est bien diffusif, quelle serait la diffusivité de la silice aux conditions de formation des épisyénites ? La diffusion peut-elle être un processus suffisamment efficace ? Quelles est la stabilité des minéraux dans ce cas-là ? …*

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.A.1 Dissolution des minéraux silicatés dans les épisyénites

Il existe une relation génétique entre la formation des épisyénites et la déformation : d'une part les épisyénites se forment *toujours* autour de veines ou de joints horizontaux, et d'autre part la dissolution des biotites et quartz magmatiques a lieu préférentiellement dans de micro-zones de déformation, là où les minéraux sont soumis aux plus fortes contraintes. A l'issue de notre étude pétrographique et géochimique, nous pensons que les épisyénites du Mont Blanc se forment par dissolution des minéraux du granite, transport par diffusion des éléments dissous vers la veine située au cœur de l'épisyénite et précipitation de minéraux secondaires dans la veine et la porosité (voir discussion paragraphe II.E.2.b). Lors de l'ouverture des veines horizontales, il se crée probablement une différence de pression entre le cœur de la veine en dépression et les épontes en surpression. Cette différence de pression crée un déséquilibre thermodynamique à l'échelle du système épisyénite+veine. Les transferts de matière observés dans les épisyénites du Mont Blanc résultent donc probablement d'un mécanisme similaire à la dissolution-cristallisation sous contrainte (p.ex., Weyl, 1959 ; Rutter, 1976 ; Tada & Siever, 1989 ; Gratier, 1993).

L'idéal pour modéliser la formation des épisyénites serait de réaliser une expérience au cours de laquelle un échantillon de granite non déformé serait comprimé tout en maintenant dans le granite un espace ouvert (qui représenterait la veine). On pourrait alors tester si la différence de pression entre le granite et l'espace ouvert peut servir de moteur aux transferts de matière et si elle suffit à initier des processus de dissolution-cristallisation sous contrainte. Cette expérience « idéale » est cependant difficile à mettre en place. C'est pourquoi, nous avons préféré réaliser des expériences qui utilisent un dispositif expérimental plus simple, tout en conservant l'existence d'un gradient de pression comme moteur des transferts (différence de pression entre la porosité et les contacts entre grains). Nous avons donc réalisé des expériences basées sur les mêmes principes que les expériences de dissolution-cristallisation sous contrainte (communément appelée « pression-solution » selon la détermination anglophone ; voir chapitre III.B) mais en adaptant les conditions expérimentales aux conditions P-T-σ observées dans le Mont Blanc.

III.A.2 Stabilité des minéraux - précipitation de nouvelles phases en équilibre

Les interactions fluide-roche sont généralement attribuées à des circulations de fluides (p.ex., Ferry & Gerdes, 1998). Or d'après les observations de terrain et l'analyse des bilans de masse, certaines zones de cisaillement du granite du Mont Blanc et l'ensemble des épisyénites

ne semblent pas nécessiter l'intervention de fluides extérieurs pour expliquer les transformations minéralogiques observées. Afin de déterminer si les minéraux néoformés peuvent effectivement provenir du granite encaissant, nous avons réalisé des expériences visant à étudier la minéralogie des phases qui précipitent aux conditions de pression et de température estimées pour la formation des épisyénites et des zones de cisaillement étudiées dans le granite du Mont Blanc. Les expériences réalisées suivent un protocole expérimental développé par Goffé *et al.* (1987) qui a déjà été utilisé par d'autres auteurs pour étudier diverses séquences de cristallisations ainsi que la stabilité des phyllosilicates le long d'un gradient thermique (Robert & Goffé, 1993 ; Vidal *et al.*, 1995 ; Vidal, 1997 ; Vidal & Durin, 1999 ; Baldeyrou *et al.*, 2003). L'existence d'un gradient thermique sert ici de moteur aux transferts de matière et permet de modéliser les séquences de cristallisation issues de la circulation d'un fluide qui se refroidit. Dans le but de déterminer si les minéralisations observées dans le massif du Mont Blanc peuvent être expliquées par le refroidissement d'un fluide, nous avons réalisé des expériences basées sur le procédé expérimentale développé par Goffé *et al.* (1987) sur de la poudre du granite du Mont Blanc, aux conditions de pression et de température estimées dans ce massif.

III.A.3 Cinétique du transport par diffusion

D'après l'étude menée sur les transferts de matière présents dans le massif du Mont Blanc au cours de la déformation alpine, certaines transformations minéralogiques et chimiques liées à la déformation et/ou à des interactions fluide-roche ne nécessitent pas forcément la présence de fluides externes (formation de zones de cisaillement et des épisyénites en système fermé). Lorsque les transformations minéralogiques et chimiques ont lieu en système clos, le transfert de matière est généralement associé à la diffusion d'espèces en solution dans une phase fluide immobile.

Afin de quantifier l'efficacité de la diffusion aux conditions de pression et de température de la croûte moyenne, l'utilisation d'un gradient de température est plus efficace et surtout plus facile à mettre en œuvre qu'un gradient de pression. Dans le but de mesurer la diffusivité d'espèces dissoutes, nous avons réalisé des expériences suivant un procédé basé sur les mêmes principes que celui préalablement utilisé par Watson & Wark (1997) : placer les échantillons dans un gradient thermique suffisamment important pour que le déséquilibre thermodynamique créé puisse initier rapidement la diffusion. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la diffusivité de la silice car il s'agit de l'élément le plus abondant

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

dans les granites, et qu'avec le fer et le magnésium, c'est l'élément le plus mobile dans les épisyénites.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.B Etude de la dissolution et de la déformation d'un agrégat en milieu isotrope

Il semble que la formation des épisyénites du Mont Blanc soit contrôlée par la déformation cassante et l'ouverture de veines. L'existence d'un gradient de pression entre les épontes des veines (en compression) et le cœur de la veine (en dépression) pourrait créer un déséquilibre thermodynamique local à l'origine des transferts de matière (dissolution de certains minéraux dont les constituants sont transportés vers la veine pour être précipités en de nouvelles phases). Ce processus étant similaire à la dissolution-cristallisation sous contrainte, nous avons réalisé des expériences dans le but de déterminer si ce processus peut participer à la formation des épisyénites et expliquer les transferts de matière associés.

III.B.1 Généralités concernant la dissolution sous contrainte

III.B.1.a Principe de la dissolution sous contrainte

La dissolution-cristallisation sous contrainte est un processus de déformation ductile très fréquent dans les roches de la croûte supérieure, qui intervient notamment lors de la diagenèse (Tada & Siever, 1989 ; Harrison & Onasch, 2000 ; Onasch, 1993) ou de la formation de zones de cisaillement ductiles (Schwarz & Stöckhert, 1996 ; Wintsch & Yi, 2002). Les variations de formes des grains déformés par dissolution-cristallisation sous contrainte sont accommodées par la dissolution dans les zones de fortes contraintes et par la précipitation de nouvelles phases minérales dans les zones de faibles contraintes (généralement la porosité).

Les transferts sont donc initiés ici par l'existence d'une différence de pression entre les zones en surpression (contacts entre les grains qui constituent l'agrégat) et celles en dépression (porosité ; p.ex., Weyl, 1959 ; Rutter, 1976 ; Tada & Siever, 1989 ; Gratier, 1993). Cette différence de pression induit une différence de potentiel chimique entre ces deux zones et donc un déséquilibre thermodynamique (figure III.1). La déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte est donc initiée afin de rétablir un nouvel équilibre thermodynamique. Le matériel dissous au niveau des contacts entre grains est transporté depuis le contact vers la porosité par diffusion dans un fluide interstitiel. Ce film fluide joue un rôle prépondérant puisque sans lui la déformation ne serait pas accommodée par dissolution-cristallisation sous contrainte mais probablement par fracturation. La dissolution-cristallisation est donc un processus qui conduit à terme à la disparition de la porosité et donc

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

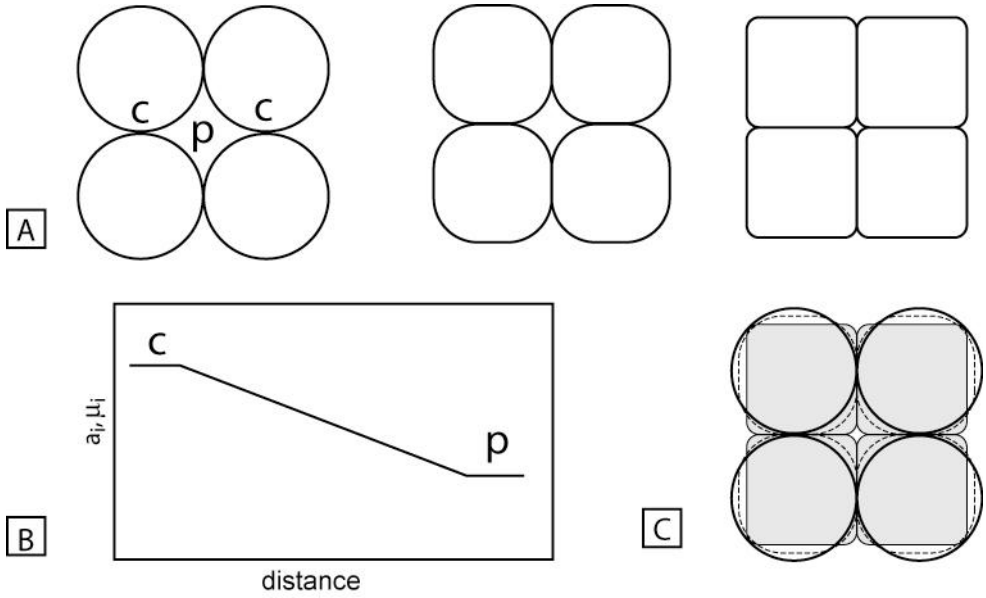


Figure III.1 : Principe de la dissolution-cristallisation sous contrainte. A) Les différentes étapes de déformation des grains aboutissant à la compaction de l'agrégat. B) variations de l'activité et du potentiel chimique de l'espèce i entre le contact (C) et la porosité (P). C) Changements de volume (compaction) résultant des transferts de matière par dissolution-cristallisation sous contrainte.

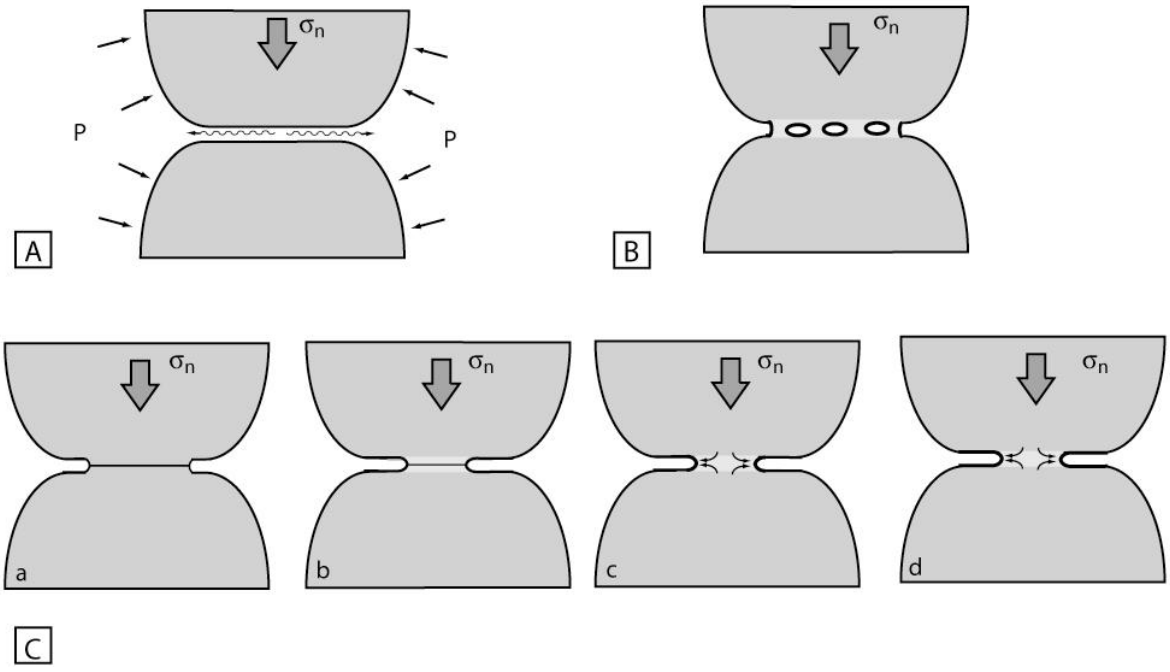


Figure III.2 : Représentation schématique des différents modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte. A) modèle de diffusion dans un film fluide. B) modèle couplé d'îles et chenaux ; C. modèle de réaction avec un fluide libre. (d'après Tada *et al.*, 1987)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

à la compaction et au durcissement des agrégats.

III.B.1.b Les marqueurs de la dissolution-cristallisation sous contrainte

Les *stylolites* sont parmi les marqueurs les plus caractéristiques de la dissolution-cristallisation sous contrainte. Leurs surfaces caractérisent l'interpénétration de deux parties d'une même roche sous l'effet de la diagenèse ou de contraintes compressives ; la direction de compression étant perpendiculaire à la surface stylolitique. Ils caractérisent donc des surfaces de dissolution et sont souvent associés à des concentrations d'éléments insolubles.

Les *galets impressionnés* et les *grains indentés* sont une autre manifestation très spectaculaire de déformation par dissolution-cristallisation sous contrainte. Le matériel dissous au niveau des contacts entre grains ou galets précipite généralement dans la porosité sous forme de minéraux néoformés ou d'excroissances sur les grains initiaux.

La dissolution-cristallisation sous contrainte participe également au développement de la *schistosité de flux*. Les *ombres de pression*, dans les zones de cisaillement sont également associées à ce type de déformation.

D'autres structures, telles que la *schistosité de dissolution*, les *fentes tectoniques* et les *fibres minérales* qui apparaissent sur les failles résultent également de processus de dissolution-cristallisation sous contrainte.

III.B.1.c Les modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte

III.B.1.c.i Les modèles fondamentaux

Il existe à ce jour trois modèles principaux qui caractérisent la dissolution-cristallisation sous contrainte :

- *modèle de diffusion dans un film fluide* (figure II.2A, Weyl, 1959, Rutter, 1976, Hickman & Evans, 1991). Ce modèle suppose l'existence d'un film fluide très fin dans le contact entre les grains qui supportent le déviateur de contrainte. Ce film fluide sert de chenal pour le transport des éléments dissous depuis le contact vers la porosité.

- *modèle de déformation plastique et de dissolution sous contrainte sur les surfaces libres du contact* (figure II.2B ; Tada & Siever 1986; Tada *et al.* 1987). La différence de potentiel chimique est due ici à une différence d'énergies plastique et élastique (U_e et U_s dans l'équation (I.5)). Les grains se dissolvent dans le contact, réduisant ainsi la surface réelle de contact. Quand cette surface atteint une valeur critique, la résistance du matériau chute et la dissolution cède alors la place à une déformation plastique ou élastique (augmentation de la

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tableau III.1 : Lois de déformation des mécanismes avec transferts de matière.

Mécanismes de déformation	Loi de déformation	Références
Fluage Nabarro-Herring	$\dot{\varepsilon} \propto \frac{D_a \sigma_n \overline{V}_s}{RTd^2}$ (pour de faibles contraintes)	Nabarro, 1948
Fluage Coble Diffusion aux joints	$\dot{\varepsilon} \propto \frac{D_a \sigma_n \Delta \overline{V}_s}{RTd^3}$	Coble 1963
Dissolution sous contrainte (diffusion limitante)	$\dot{\varepsilon} \propto \frac{D_a \sigma_n \Delta \overline{V}_s C_0}{RTd^3}$	Rutter, 1976 Elliott, 1976
Dissolution sous contrainte (limitée par la cinétique)	$\dot{\varepsilon}_1 \propto \frac{\sigma_n \overline{V}_s C_0 k_{cin}}{RTd}$	Raj & Chyung 1981
Dissolution sous contrainte (limitée par la diffusion)	$\dot{\varepsilon}_2 \propto \frac{\sigma_n \overline{V}_s C_0}{\eta d^3}$	Raj & Chyung 1981
Dissolution sous contrainte (cinétique + diffusion)	$\dot{\varepsilon}_1 \propto \frac{\dot{\varepsilon}_2 \dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2}$	Raj & Chyung 1981

T, température (K) ; D_a le coefficient de diffusion dans l'interface ($m^2.s^{-1}$) ; V_s le volume molaire du solide ($m^3.mol^{-1}$) ; R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; d le diamètre des grains (m) ; Δ l'épaisseur du contact solide / interface / solide entre deux grains (m) ; C_0 la concentration d'équilibre du minéral ($mol.m^{-3}$) ; k_{cin} la constante cinétique de dissolution ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) ; η la viscosité de la couche ductile (Pa.s). (d'après Gratier, 1984 ; Renard, 1997).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

taille du contact réel). Le matériel extrudé par plasticité ou élasticité est alors exposé dans le contact où il sera dissous. La dissolution est également présente au niveau des faces libres du contact.

- *modèle en îles et chenaux* (figure II.2C ; Raj & Chyung 1981). Ce modèle est une sorte de combinaison des deux modèles précédents. Il suppose que le contact est constitué de vrais contacts (îles) qui se déforment de manière plastique. Entre ces contacts, le film fluide est connecté par un réseau de chenaux le long desquels la dissolution est efficace.

III.B.1.c.ii Processus limitants et variables physico-chimiques

La dissolution, le transport et la précipitation constituent les trois étapes essentielles des différents modèles de dissolution-cristallisation sous contrainte. L'étape la plus lente contrôle le taux de déformation (Raj, 1982). Ces trois étapes sont caractérisées par plusieurs paramètres, tels que la géométrie des grains, la texture de la roche, la géométrie de la surface de contact, la nature et les propriétés de l'interface de contact, les cinétiques de dissolution, de précipitation et de transport, la contrainte et la température, et enfin la composition chimique du fluide et des minéraux (Renard, 1997).

III.B.1.c.iii Lois de déformation

Plusieurs lois de déformation ont été développées en fonction du modèle utilisé et de la nature du processus limitant pour un système clos à l'échelle du grain (tableau III.1). Toutes ces lois ressemblent aux lois de déformation plastique de la diffusion solide (fluage de Nabarro-Herring, Nabarro, 1948 ; fluage Coble, Coble, 1963). Il s'agit ici de lois linéaires de la forme :

$$\dot{\varepsilon} \propto A.\sigma_n \qquad \text{(III.1)}$$

où $\dot{\varepsilon}$ est le taux de déformation (s^{-1}), A une constante qui dépend du processus limitant et σ_n la contrainte normale effective (Pa, ou contrainte déviatorique s'il n'y a pas de fluide dans le système). A regroupe divers paramètres (tableau III.1).

III.B.1.d Les études expérimentales déjà réalisées

De nombreuses études expérimentales ont été menées ces 30 dernières années pour contraindre la dissolution-cristallisation sous contrainte. Ces études ont été principalement réalisées sur deux types de matériaux : la halite et le quartz. Des expériences d'indentation (p.ex. Tada & Siever 1986) et de compaction ont été menées sur des agrégats de halite (Spiers

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

et al. 1990 ; Renard *et al.* 2001 ; Zubstov *et al.* 2004) et sur des monograins de halite (Hickman & Evans 1991, 1995 ; Martin *et al.* 1999) pour modéliser l'efficacité de la dissolution sous contrainte dans les sédiments évaporitiques. D'autres expériences utilisent du sable de quartz ou du grès pour représenter la compaction lors de la diagenèse de sédiments siliceux. Ces études mesurent la déformation totale d'un agrégat lors d'expériences en compaction (p.ex., Renton *et al.* 1969 ; De Boer 1977 ; De Boer *et al.* 1977 ; Rutter 1983; Kronenberg & Tullis 1984 ; Gratier & Guiguet 1986 ; Cox & Paterson 1991 ; Rutter & Wanten 2000 ; Ngwenya *et al.* 2001), d'expériences en cisaillement (Bos & Spiers, 2000 ; Stünitz *et al.* 2001) et d'expériences où la pression fluide est contrôlée (Niemeijer *et al.* 2002 ; Niemeijer & Spiers 2002).

Afin d'accélérer les cinétiques de déformation, la plupart de ces expériences sont réalisées sous un fort déviateur de contrainte (plusieurs dizaines de MPa voire 100 MPa) ou en présence d'un fluide agressif tel que NaOH 1M (Gratier & Guiguet, 1986). Cependant de telles conditions ne se retrouvent pas dans les systèmes naturels. En effet, les déviateurs de contrainte utilisés expérimentalement sont environ 10 fois supérieurs à ceux estimés dans la croûte au niveau des limites de plaques comme le long de la faille de San Andreas (Hardebeck & Hanksson, 2001), dans la zone de subduction andine (Husson & Ricard, 2004) ou encore dans la zone de collision entre l'Inde et l'Eurasie (Flesch *et al.*, 2001). La plupart des expériences réalisées pour étudier la déformation ductile à basses pression et température ne peuvent donc pas être directement extrapolées aux systèmes naturels.

De nombreux modèles théoriques et numériques ont également été développés pour appréhender la physique de la dissolution-cristallisation sous contrainte. (p.ex. Weyl, 1959 ; Rutter, 1976 ; Raj & Chyung 1981 ; Tada & Siever 1986 ; Tada *et al.* 1987). A la différence des approches expérimentales, ces modèles sont généralement basés sur la déformation de particules sphériques qui composent l'agrégat déformé (p.ex., Renard *et al.* 1999, 2000 ; Gundersen *et al.* 2002 ; Yasuhara *et al.* 2003). Il est donc difficile de comparer les modèles théoriques avec les résultats expérimentaux puisque ceux-ci ne caractérisent pas les mêmes systèmes (échelles différentes).

III.B.2 Etude expérimentale de la dissolution sous contrainte

III.B.2.a Les expériences réalisées

Afin d'étudier la déformation au niveau des grains et de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec les modèles théoriques, nous avons réalisé des expériences pour des

conditions de pression, température, contrainte et quantité de fluide réalistes. Nous avons donc conduit des expériences dans des autoclaves à joints froids (figure III.3), sous pression de confinement isotrope, pour des pressions et des températures caractéristiques de la croûte moyenne, en présence d'un fluide ayant une forte activité d'H_2O. Nous avons choisi d'utiliser un agrégat de billes de verre, car leur forme étant bien connue, il est alors possible de quantifier la déformation des grains simplement en les observant au microscope électronique à balayage (MEB). Cette morphologie, qui est également celle utilisée dans les modèles théoriques, devrait donc permettre de tester la validité de ces modèles. De plus l'utilisation de billes de verre permet de réaliser des expériences de courtes durées car les cinétiques de dissolution et de précipitation du verre sont beaucoup plus élevées que celles des minéraux silicatés.

Plusieurs séries d'expériences avec billes de verre ont été menées afin d'étudier d'une part l'évolution de la déformation au cours du temps au conditions de la croûte supérieure et moyenne (200 MPa, 350°C), et d'autre part de déterminer l'effet sur la déformation de la quantité, de la nature du fluide, de la pression et de la température. Des expériences identiques ont été réalisées en remplaçant les billes de verre par des grains de quartz (d_{50} = 150-200 μm) et par un mélange de 50 % de quartz et 50 % de feldspaths alcalins. Ces expériences ont permis de tester si l'utilisation de billes de verre comme analogues des minéraux naturels était justifiée.

Bien que ces expériences aient été réalisées pour étudier la dissolution-cristallisation sous contrainte, les résultats expérimentaux montrent que la déformation de billes de verre aux conditions de la croûte moyenne est dominée par la déformation plastique (loi de déformation suivant une loi puissance). Nos expériences ne sont donc pas un analogue directe de la déformation des roches quartzo-feldspathiques aux conditions P-T de la croûte moyenne.

III.B.2.b Résultats des expériences sur billes de verre (quartz) + mica + H_2O

Ces expériences font l'objet d'un article en cours d'écriture, pour être soumis à la revue Tectonophysics, qui est présenté dans le paragraphe suivant.

III.B.2.b.i Experimental study of ductile deformation processes within an aggregate under isotropic conditions (Article 2)

"Article 2: Experimental study of ductile deformation processes within an aggregate under isotropic conditions"

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

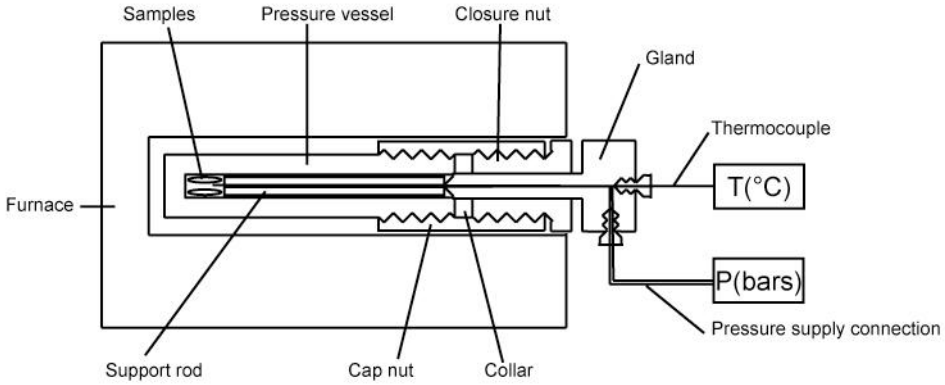


Figure III.3 : Dispositif expérimental utilisé. Les échantillons sont placés au fond d'un autoclave à joint froid placé dans un four horizontal. La température est mesuré à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur de l'autoclave et la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à l'entrée de celui-ci.

Experimental study of ductile deformation processes under isotropic conditions

M. Rossi*[1], O. Vidal[1], B. Wunder[2]

[1] Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, OSUG, BP 53, 38 041 Grenoble Cedex 9, France

[2] GeoForschungsZentrum Potsdam, Division 4, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany

* Corresponding author

Phone: +33 4 76 51 40 60

Fax: +33 4 76 51 40 58

E-mail address: mrossi@ujf-grenoble.fr

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Abstract

Theoretical models of intergranular pressure-solution (IPS) focus on the deformation that occurs at the contacts between the constitutive grains of an aggregate, assuming these grains are spherical. In order to investigate the applicability of such models, we performed isostatic experiments in cold-sealed vessels on glass sphere aggregates at 200 MPa and 350°C with various amount of fluid. We performed several runs in order to investigate the effect of both time, fluid content, pressure and temperature, by varying one of these parameters and holding the others fixed. For comparison with natural materials, similar experiments were also performed with quartz sand instead of glass spheres. Experiments with quartz show evidence of IPS, but no quantification of the deformation could be made. On the other hand, experiments with glass spheres show evidence of several types of deformation: both brittle (fracturing) and ductile (plastic flow and IPS or sintering). In experiments with a large amount of water (≥ 5 vol%) dissolution-crystallization additionally occurred. Experiments performed with a fluid content of less than 1 vol% yield exponential law creep behaviour that is typical of glass deformation. Nevertheless, these experiments can also be fitted with a power law creep, with a stress exponent increasing with increasing the amount of fluid from n = 11.3 in dry experiments to n = 14 in wet experiments. The observed increase of the stress exponent in experiments conducted at 350°C with a small amount of fluid is compatible with similar observations made on olivine at higher P and T conditions.

Keywords: hydrostatic experiments, glass spheres, ductile deformation, power law creep

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

1 Introduction

Ductile deformation is typical of lower-crust P-T conditions, but can also be efficient under mid-crustal P-T conditions in presence of fluids. In the "brittle field", ductile deformation is accommodated with mass transfer in a fluid phase (e.g., intergranular pressure-solution – IPS; e.g., Rutter, 1976; Gratier *et al.* 1999). IPS results from a pressure gradient at grain-scale that is responsible for dissolution at grain contacts, transport through the contacts to the pore and precipitation of new phases within the porosity (e.g., Weyl 1959; Tada & Siever 1989). This deformation mechanism thus compacts and strengthens the initial aggregate, and leads to a reduction of porosity.

Numerous experimental studies have been performed in order to understand ductile deformation in silicate rocks under mid-crustal P-T conditions, including 1) compaction experiments (e.g., Renton *et al.* 1969; Rutter 1983; Kronenberg & Tullis 1984; Gratier & Guiguet 1986; Rutter & Wanten 2000), 2) shearing experiments (Bos & Spiers, 2000; Stünitz *et al.* 2001), and 3) experiments controlling the fluid pressure (i.e. the effective pressure: Niemeijer *et al.* 2002; Niemeijer & Spiers 2002). All these studies measure the bulk deformation of an aggregate in the presence of a fluid. In order to enhance the kinetics of IPS and to make it observable in laboratory experiments, most experiments have been conducted under strong deviatoric stress conditions and/or using aggressive fluids such as concentrated NaOH solutions (Gratier & Guiguet, 1986). However, such conditions are unrealistic in nature. In compaction experiments, the imposed deviatoric stress is often about 100 MPa, which is ten times larger than the maxima estimated along faults (e.g. the San Andreas fault; Hardebeck & Hanksson, 2001), within subduction zones (e.g. the Andean subduction zone; Husson & Ricard, 2004) or at plate boundaries (e.g. the India-Eurasia collision zone; Flesch *et al.*, 2001). Therefore, although the experiments cited above provide valuable data to understand the general mechanism of ductile deformation at low P-T conditions, their extrapolation to natural conditions is not straightforward.

Supplementing the experimental approaches, several numerical and theoretical models have been proposed to explain IPS (e.g. Weyl, 1959; Rutter, 1976; Raj & Chyung 1981; Tada & Siever 1986; Tada *et al.* 1987). These models are generally based on the deformation of spherical elements that compose an aggregate (e.g., Renard *et al.* 1999, 2000; Gundersen *et al.* 2002; Yasuhara *et al.* 2003). Here again, the comparison between models, experiments and nature is not straightforward because compaction experiments are generally not conducted with sphere aggregates (one noticeable exception is the study of Gratier & Guiguet, 1986), and because models focus on the grain-scale deformation, whereas compaction experiments

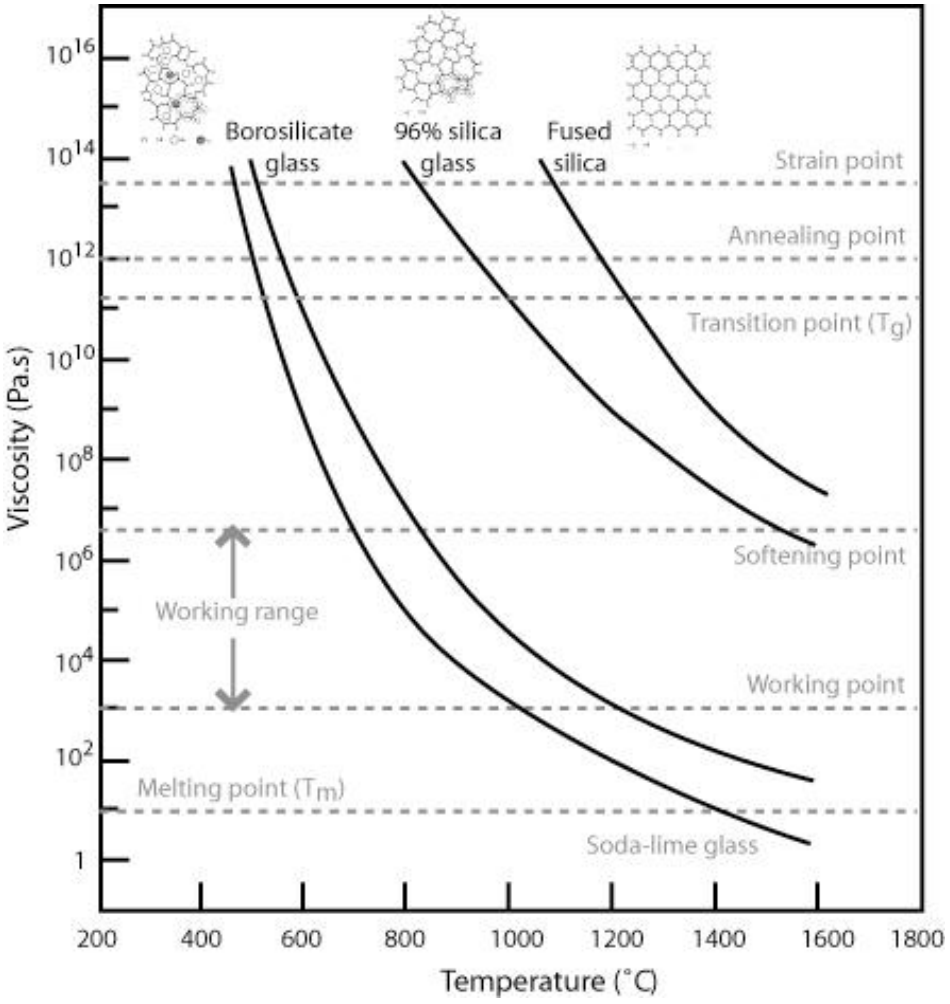


Figure III.4 : Comparison of the viscosity of several kinds of glass versus temperature. Some characteristic temperatures are also reported:

- melting temperature (T_m, η = 10 Pa.s) above which glass is a liquid.

- working range ($\eta = 10^3$-10^4 Pa.s) for which glass is easily deformed.

- softening temperature ($\eta = 4.10^6$ Pa.s) which is the maximum temperature for which a glass piece doesn't flow due to its own load.

- glass transition temperature (T_g, $\eta = 2.10^{11}$ Pa.s) corresponds to the transition from supercooled liquid to solid glass.

- annealing temperature ($\eta = 10^{12}$ Pa.s) at which the glass releases its internal stress (by solid diffusion).

- strain temperature ($\eta = 3.10^{13}$ Pa.s) below which brittle deformation occurs before plastic deformation.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tableau III.2 : Experimental data. t: duration of each experiment; d_c: contact diameter; N_c: number of measured contact; ε: strain; σ: stress. (1) errors are calculated using $2\Sigma/\sqrt{N_C}$, with ∑ the standard-deviation; (2) from equation III.2 ; (3) from equation III.6.

	t (h)	d_c (μm)	error d_c (1) (μm)	N_c	ε (2)	error ε (1)	dε/dt (s^{-1})	ln(dε/dt) (s^{-1})	σ (3) ($.10^9$ Pa)	ln(σ) (Pa)
350°C 200 Mpa, 1vol.% H2O										
GmW16	1	18.74	0.68	158	0.057	0.019	$8.08.10^{-07}$	-14.03	3.25	21.90
GmW14	2	21.78	0.90	117	0.051	0.004	$4.37.10^{-07}$	-14.64	2.55	21.66
GmW12	6	21.45	0.76	139	0.051	0.004	$1.57.10^{-07}$	-15.67	2.58	21.67
GmW10	24	22.38	0.90	97	0.050	0.004	$4.31.10^{-08}$	-16.96	2.59	21.67
GmW3	168	24.39	0.81	80	0.058	0.005	$7.03.10^{-09}$	-18.77	2.24	21.53
GmW2	336	21.40	1.01	74	0.058	0.009	$3.57.10^{-09}$	-19.45	2.26	21.54
GmW8	504	23.03	1.13	88	0.071	0.009	$2.53.10^{-09}$	-19.80	1.87	21.35
GmW6	672	25.18	1.94	34	0.069	0.012	$1.93.10^{-09}$	-20.06	1.91	21.37
GmW9	1344									
350°C 200 MPa, dry										
Gm6	1	16.19	0.41	217	0.032	0.002	$6.16.10^{-07}$	-14.30	3.99	22.11
Gm10	2	18.18	0.96	71	0.037	0.004	$3.23.10^{-07}$	-14.95	3.51	21.98
Gm5	6	16.57	0.37	242	0.032	0.002	$1.16.10^{-07}$	-15.97	4.07	22.13
Gm3	24	19.53	0.68	126	0.043	0.003	$3.19.10^{-08}$	-17.26	3.01	21.83
Gm1	168	21.03	1.42	72	0.043	0.005	$5.20.10^{-09}$	-19.07	3.01	21.83
Gm4	336	20.60	0.94	102	0.053	0.005	$2.72.10^{-09}$	-19.72	2.46	21.62
Gm2	336	21.04	0.66	177	0.049	0.003	$2.72.10^{-09}$	-19.72	2.67	21.71
350°C 200 Mpa, 1vol.% H2O+NaOH										
GmOH10	6	20.90	0.98	119	0.048	0.005	$1.52.10^{-07}$	-15.70	2.70	21.72
GmOH8	24	20.73	0.95	99	0.049	0.005	$4.18.10^{-08}$	-16.99	2.67	21.71
GmOH1	168	20.84	1.13	55	0.043	0.007	$6.81.10^{-09}$	-18.80	3.01	21.82
GmOH3	336	21.51	1.72	36	0.046	0.008	$3.57.10^{-09}$	-19.45	2.84	21.77
GmOH7	1344	22.82	0.73	138	0.055	0.004	$9.81.10^{-10}$	-20.74	2.38	21.59
GmOH5	2688	21.17	1.49	27	0.060	0.010	$5.14.10^{-10}$	-21.39	2.19	21.51
150°C 200 Mpa, 1vol.% H2O										
GmW30	1	16.30	0.73	66	0.027	0.003				
GmW29	2	16.09	0.48	112	0.027	0.001	$2.38.10^{-07}$	-15.25	4.82	22.30
GmW17	6	15.39	0.58	135	0.024	0.001	$8.56.10^{-08}$	-16.27	5.39	22.41
GmW25	84	16.06	0.67	89	0.025	0.002	$7.30.10^{-09}$	-18.73	5.14	22.36
GmW18	168	16.69	0.81	80	0.029	0.004	$3.83.10^{-09}$	-19.38	4.49	22.23
150°C 200 MPa, dry										
Gm18	1	15.20	0.77	45	0.025	0.003	$3.28.10^{-09}$	-19.54	5	22.35
Gm17	2	16.47	0.70	74	0.029	0.003	$2.05.10^{-07}$	-15.40	5.16	22.36
Gm7	6	14.93	0.68	95	0.024	0.003	$7.36.10^{-08}$	-16.43	5.33	22.40
Gm13	24	17.04	0.72	59	0.031	0.003	$2.02.10^{-08}$	-17.72	4.21	22.16
Gm8	168	14.97	0.69	97	0.025	0.002	$3.29.10^{-09}$	-19.53	5	22.35
25°C 200MPa										
GmW32	6	16.30	2.41	16	0.019	0.005				
Gm20 (dry)	6	15.51	1.10	26	0.025	0.004				
250°C, 200MPa										
GmW31(1vol.% H2O)	6	17.03	0.68	104	0.032	0.003				
Gm19 (dry)	6	17.38	0.59	137	0.033	0.003				
350°C, 100 Mpa										
GmW28 (1vol.% H2O)	6	18.90	0.45	218	0.043	0.003				
Gm16 (dry)	6	16.61	0.61	105	0.030	0.003				
350°C, 300 MPa										
GmW27 (1vol.% H2O)	6	21.63	0.69	165	0.052	0.004				
Gm15 (dry)	6	21.93	0.78	93	0.049	0.004				

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

study deformation of the bulk aggregate.

In order to improve on this situation, we conducted new compaction experiments at realistic P-T-σ-fluid composition conditions (isotropic confining pressure, mid-crustal P-T conditions, high water activity), using aggregates of glass spheres. Since the initial geometry of the glass sphere aggregates is known, the deformation of the individual grains can be quantified at the end of the runs by simple observation of the grain contacts using a Scanning Electron Microscope (SEM). Another advantage of using glass is that dissolution and precipitation kinetics are higher than that involving crystallized materials. Therefore, such experiments allow the study of deformation evolution even for short run durations.

Although the initial aim of this study was to quantify ductile deformation under mid-crustal P-T conditions (e.g., IPS), the experimental results indicate that even under low-temperature, glass deformation is accommodated by plastic flow instead of IPS. Plastic flow can be coupled to some extent with some diffusive processes depending on the amount of fluid in the porosity. Our simple experiments were thus tested with plastic deformation laws by comparing the resulting power law parameters, activation volume and activation energies with literature data of both glasses and natural minerals.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

2 Experimental method

The starting material was an aggregate of 45-90 µm diameter spheres of soda-lime glass (72 % SiO_2, 14 % Na_2O, 10 % CaO and 3 % MgO) from Sandmaster-France. At atmospheric pressure this glass has a softening point at 730°C. According to figure III.4, and assuming that viscosity increases with pressure, the glass should behave elastically under stress at T < 450°C. Therefore, most experiments have been conducted at 350°C and 200 MPa isotropic pressure. For comparison with crystallized material, some additional experiments have also been performed with fine-grained quartz sand (Nemours sand; d_{50}=199 µm), instead of glass spheres. In order to investigate the evolution of deformation with time, several runs were made at the same P-T conditions for time durations ranging from 2 hours to four weeks. To investigate the effect of temperature at constant pressure, same experiments of varying duration were conducted at a constant pressure of 200 MPa at temperatures of 300, 350 and 450°C. The effect of pressure was studied at a constant temperature of 350°C, for experiments conducted at 100, 200, 300 and 400 MPa (table III.2).

In all experiments the glass spheres (or quartz grains) were mixed with about 3 wt% biotite to investigate the possible enhancement of IPS at the contacts with phyllosilicates (Bos & Spiers, 2000; Rutter & Wanten, 2000; Niemeijer & Spiers, 2002). 100 mg of this starting

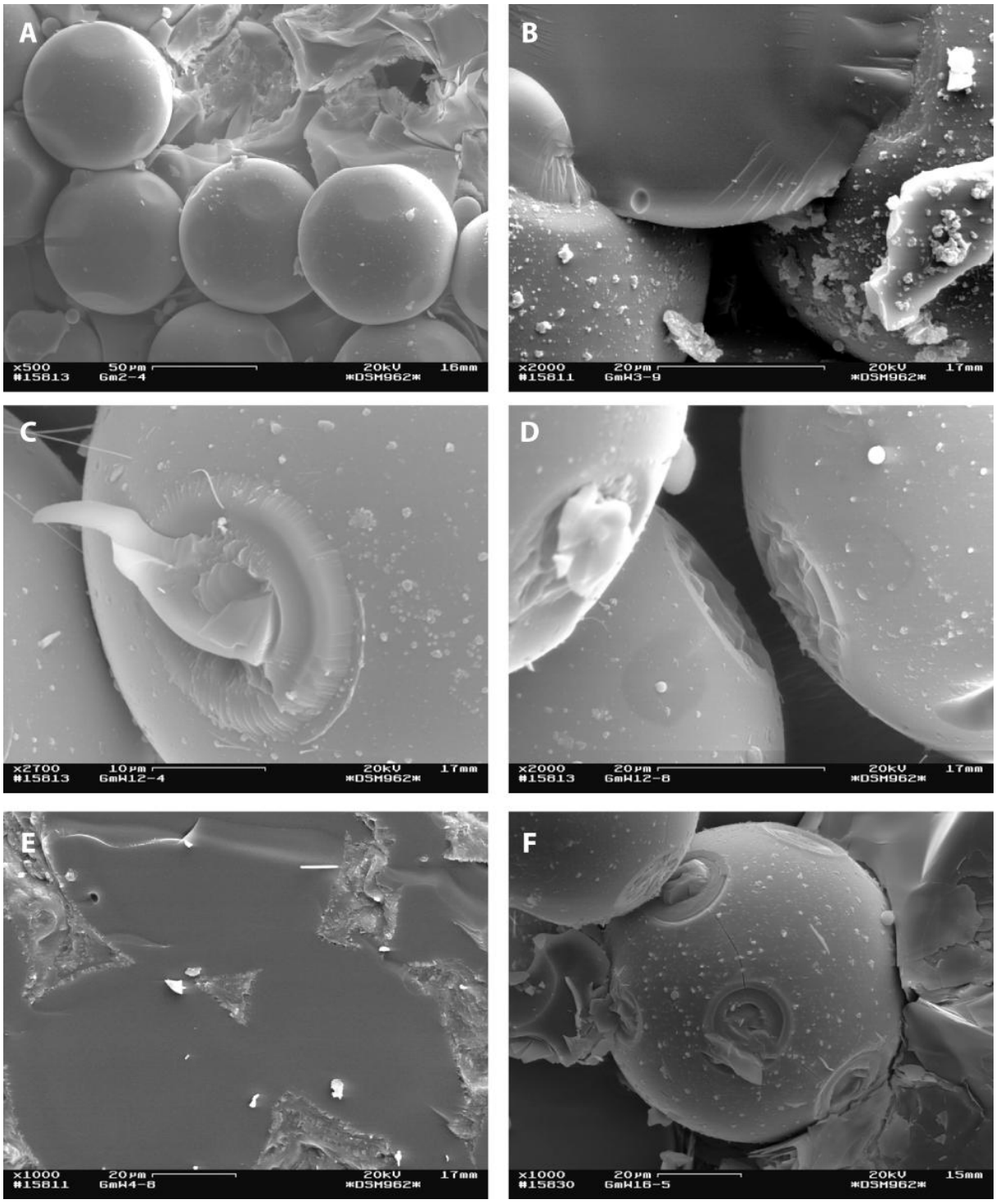


Figure III.5 : SEM-pictures showing the contact morphology in a glass sphere aggregate in experiments performed at 200 MPa and 350°C. A) flat contacts in dry experiments (Gm2). In experiments with 1 vol% fluid, three types of contacts are observed. B) contacts with binding at the core and a flat rim (GmW3). C) concentric rims of outgrowths and depressions (GmW12). D) stylolite-like contacts (GmW12). E) Filled porosity in 5 vol% fluid experiments (cross section); similar structure is also observed at 450°C with 1 vol% fluid (GmW4). F) Initiation of fractures that radiate from a contact to the others (GmW16).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

mixture was loaded with a controlled amount of fluid into a three cm long, 4 mm diameter gold capsule. As the effective pressure corresponds to the confining pressure minus the pore fluid pressure, the amount of fluid in the porosity (pore fluid pressure) directly acts on the effective pressure. To investigate the effect of effective pressure on deformation, various amounts of fluid were thus introduced in the sample: 0, 1 and 5 vol% double de-ionized water (volume of fluid related to 100 % volume of glass spheres). The capsule was welded shut and put in a horizontal cold-sealed pressure vessel pressurized with water. Confining pressure was measured using a strain gauge within ± 5 MPa, and temperature was measured within ± 1°C with a chromel-alumel thermocouple placed inside the vessel at the contact with the gold capsule.

In each experiment, pressure was applied first. Then the sample was heated up to the desired temperature, keeping the pressure constant. At the end of the runs, the samples were cooled down to room temperature (RT) in 15 minutes. During cooling, pressure was maintained and only released when the samples had reached RT. After the runs, the capsules were checked for leakage and opening of the capsules was performed with care in order to remove some material for SEM observations using a Zeiss DSM 962 at the GFZ Potsdam and a Leica Stereoscan 440 at Université de Savoie. During this procedure, the structural relationship of the aggregate (i.e., the cohesion) was lost, which facilitated the observations of the grain contact sizes and morphology. Thin sections were also made from the capsules of selected experiments for optical observations. The amount of fluid that possibly entered the glass spheres during the experiments was qualitatively estimated from Raman spectroscopy (LabRam HR800 at ENS-Lyon, France) conducted directly on the spheres or on the polished thin sections.

3 Results

3.1 Effect of water content on the morphology of contacts

We first focus on observations from experiments with varying amounts of fluid, performed at 200 MPa and 350°C. SEM observations were carried out to characterize the morphology of the grain-grain contacts in detail. This morphology is strongly dependant on the amount of fluid within the sample.

In dry experiments, the contacts between the grains have flat circular surfaces (figure III.5A) and the porosity is preserved after the runs. *In experiments with 1 vol% of fluid*, most of the contacts present a flat rim and a conchoidal cracking at the core, which suggests that the spheres were bound before being separated after the opening of the capsule (figure III.5B).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

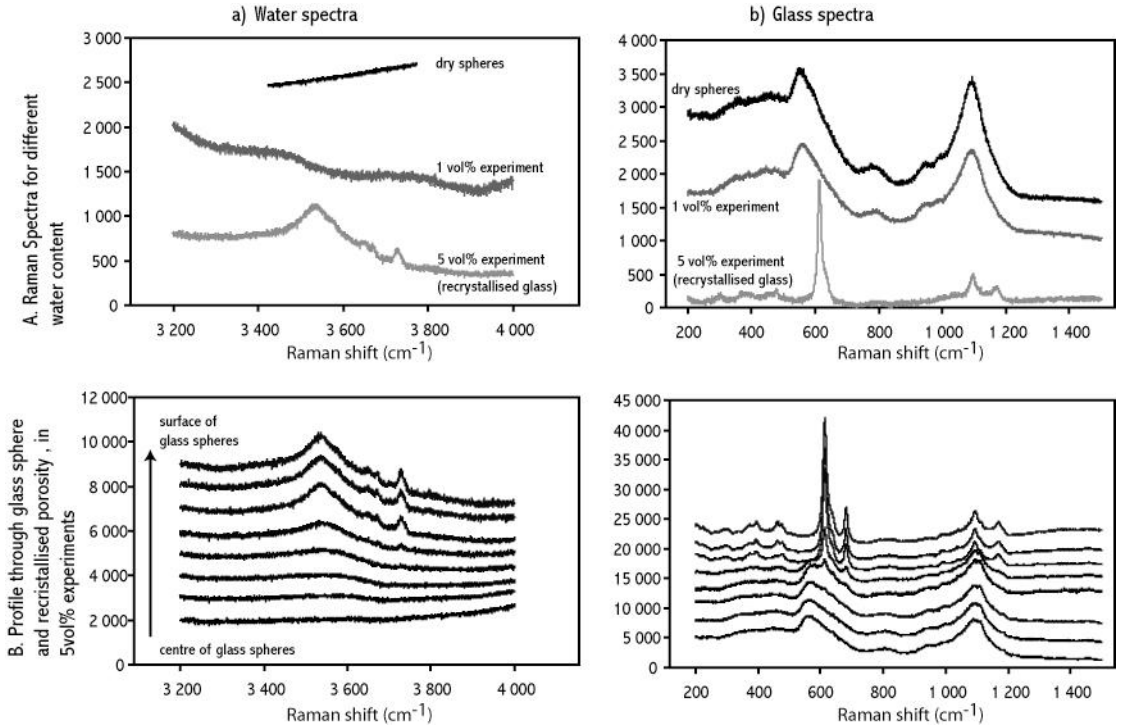


Figure III.6 : Raman spectra within the glass spheres of experiments performed at 200 MPa and 350°C. a. spectra of the water content within the material, b. spectra of the glass spheres and recrystallized material. A) Overview of the difference between experiments: in black the starting dry glass spheres, in grey the glass sphere from 1 vol% experiment, and in light grey recrystallised material from the porosity of 5 vol% fluid experiment. B) Profiles from within the glass spheres (lower spectra) through the recrystallised material (higher spectra) in the porosity of experiments with 5 vol% fluid.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Numerous contacts are composed of concentric circles of alternating outgrowths and depressions, with the spheres bound at the centre of the contacts (figure III.5C), and rare contacts are stylolite-like, with the spheres both dissolving and penetrating one another (figure III.5D). For dry and for experiments performed with low amounts of fluid, the initial porosity is preserved despite deformation. *In experiments with ≥ 5 vol% fluid*, the initial porosity is completely filled with a matrix having the same composition as the glass spheres. Contact spheres are bound and show recrystallisation of their rims on free surfaces (figure III.5E). The diameter of the spheres decreases slightly, without any deformation, suggesting strong dissolution of the glass. Porosity filling and sphere binding contribute to strengthen the material. A further increase of the amount of fluid leads to the same morphology of contacts, but increases the glass reactivity.

Raman spectroscopy was used to broadly estimate the amount of water entering the glass spheres (glass hydrolyzing). Raman spectra of the starting glass spheres indicate that they are water-free (figure III.6Aa). *In experiments with 1 vol% fluid*, only smooth peaks in the spectral range 3500 - 3750 cm^{-1} were detected. This indicates that only a very small amount of water is absorbed at the very rim of the spheres (figure III.6Aa). In contrast, the material that precipitates within the porosity *in experiments with 5 vol% fluid,* contains a significant amount of fluid, as shown by the peak close to 3550 and 3750 cm^{-1} (figure III.6Ab). This material has a very different spectrum at low wave-lengths than the glass spheres with two main peaks at 615 and 1100 cm^{-1} (figure III.6Aa), which suggests that this experimental product is now crystalline, probably a Ca-bearing zeolite (identification unconfirmed). A profile from this material towards and through the glass sphere in contact (figure III.6B) shows a significant increase of the water content in the rims of about 10 μm size. The increase in the water content is correlated with increasing crystallization of the glass (figures III.6B & III.5E). Raman spectra performed at the contact between two glass spheres did not provide any evidences for the presence of water. These observations again suggest that significant hydrolysis of glass is associated with recrystallisation. At the glass contacts no recrystallisation occurs as no water is incorporated into the glass.

In all experiments, whatever the amount of fluid, some spheres show cracks spreading from one sphere contact to the next (figure III.5F). When these cracks formed is ambiguous; they might have been formed during the very first stage of the experiments in response to the pressure increase at RT, or might have appeared during cooling at the end of the experiments or even might have been formed during the runs.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

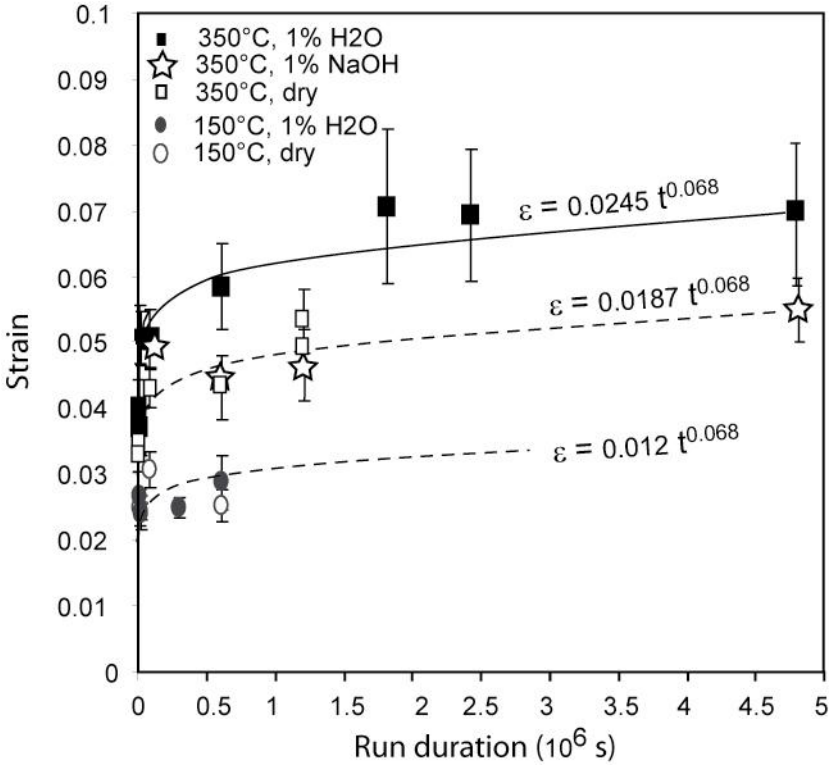


Figure III.7 : Diagram representing the temporal evolution of the average 1-D deformation for dry (circles) and 1vol% fluid (squares) experiments performed at 150°C and 350°C (P = 200 MPa). The stars represent the temporal evolution of experiments performed at 350°C with 1vol% NaOH 1 M. The curves represent fits of the experimental data following a power law.

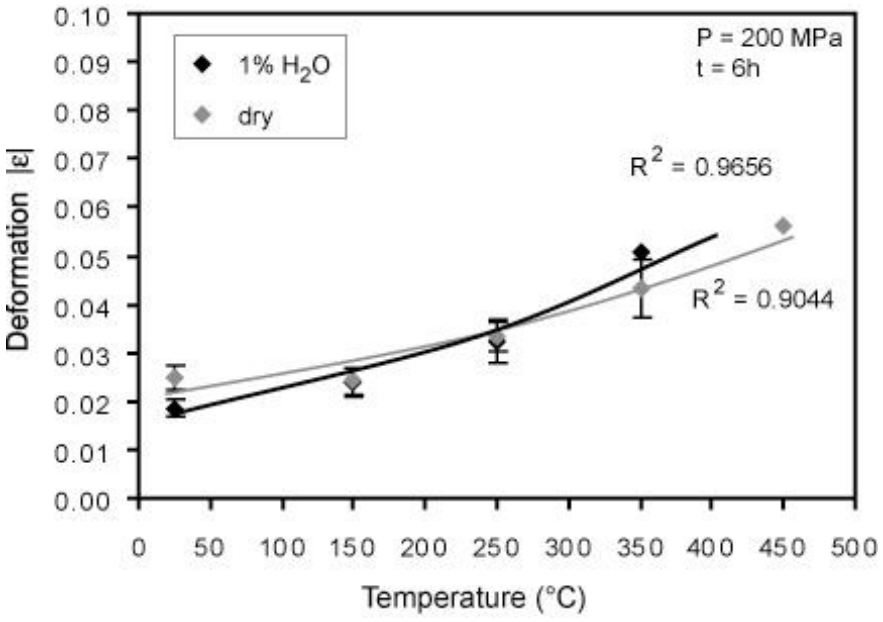


Figure III.8 : Evolution of the average contact deformation of dry (grey) and 1 vol% fluid (black) experiments versus temperature (P = 200 MPa). The full lines represent fits of the experimental data. Error bars represent the standard-deviation normalized to the average strain.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

The occurrence of all the features described above enable us to identify at least three main responses to stress: ductile deformation in experiments performed with no or a small amount of fluid (≤ 1 vol%), brittle deformation in all runs, and chemical reaction (dissolution-crystallization) in experiments with a large amount of fluid (≥ 5 vol%).

3.2 Temporal evolution of deformation and T, P, water content dependency

From SEM pictures of run products, the size of the contacts between the glass spheres was determined. For each experiment, about 100 contacts were measured to calculate average contact diameters. Assuming that the changes of the sphere diameters due to deformation are negligible, the contact diameters were used to calculate the 1-D strain associated to each contact (ε, shortening of the radius of the sphere at the contact) using the following relation:

$$|\varepsilon| = \frac{d_s - \sqrt{d_s^2 - d_c^2}}{d_s} \qquad \text{(III.2)}$$

with d_c the contact diameter and d_s the associated sphere diameter. The evolutions of strain with time duration of the experiments are plotted on figure III.7. In all experiments, most deformation occurs at the very beginning of the experiments, during the first ten hours. Then, deformation quickly slows down at time duration above few hours. At 350°C, deformation is clearly more important in the 1 vol% fluid experiments than in the dry experiments, whereas the addition of water in the 150°C experiments does not introduce any difference compared to the dry ones. The results plotted in figure III.7 show that the magnitude of deformation increases with temperature. This can also be seen in figure III.8, where we have plotted the deformation observed after 6 hours in experiments conducted at 200 MPa, for 25°C, 150°C, 250°C, 350°C, and 450°C. In contrast to figure III.7, the results plotted on figure III.8 do not show any enhancement of deformation with the addition of water at low temperature (below 250°C). However, the enhancement of deformation is observed at higher temperature. At 450°C with 1 vol% fluid, the system is not only deformed, but the spheres chemically react with the fluid and the porosity is filled with new material, as also observed (figure III.2E) at lower temperatures (350°C) with a higher fluid contents (5vol.%).

A set of 6 hours run time experiments was also performed at various confining pressures (100, 200, 300, 400MPa), at 350°C (figure III.9). As expected from the previous ε-T results at 6 hours, experiments containing 1 vol% fluid show a stronger deformation than dry experiments at all pressures. Figure III.9 also shows that increasing confining pressure at constant water content yields to a linear increase of average deformation. Radial fracturing

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

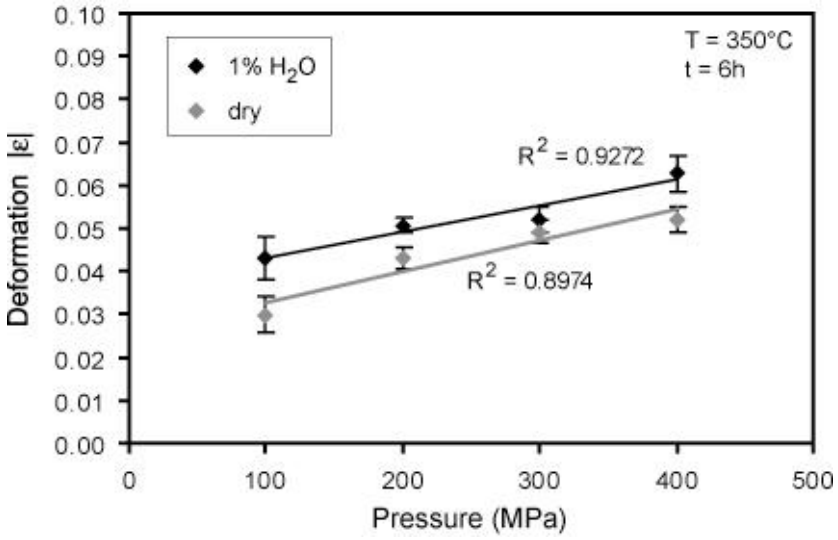


Figure III.9 : Evolution of the average contact deformation of dry (grey) and 1 vol% fluid (black) experiments versus confining pressure (T = 350°C). The full lines represent fits of the experimental data. Error bars represent the standard-deviation normalized to the average strain.

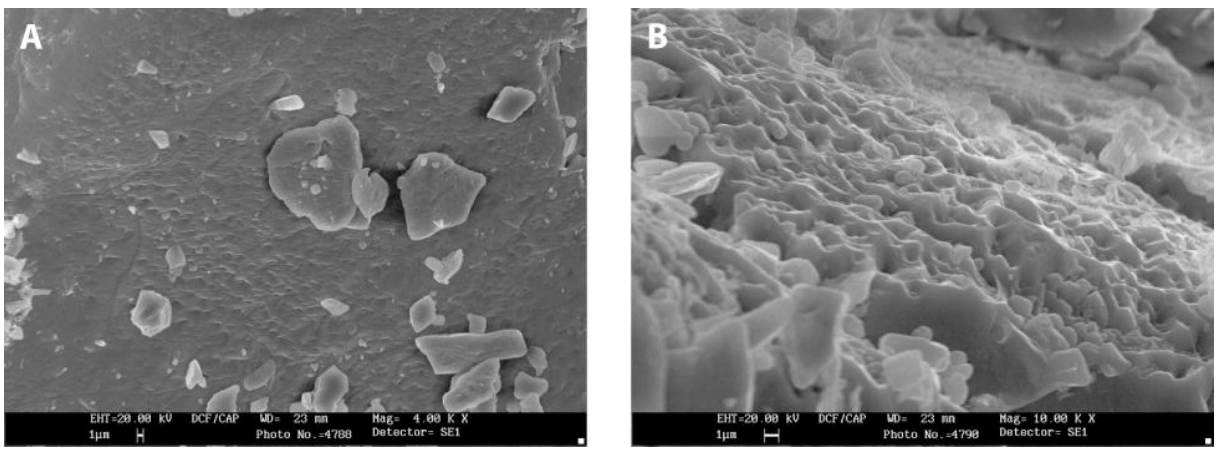


Figure III.10 : Dissolution structures on quartz grains (QmW10). A) Morphology of the contacts between quartz grains. B) Dissolution features due to chemical reaction with the fluid on free faces of a quartz grain.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

spreading from the contacts also increases with increasing pressure. At high pressure, most spheres are broken and it is difficult to measure a significant number of contacts while at low pressure brittle deformation is much weaker.

All these observations indicate that deformation increases with temperature, pressure, and addition of even very small amount of water. It is noteworthy that the time required for the enhancement of deformation due to water decreases with increasing temperature. This strongly suggests that the effect of water is thermally activated. In contrast, the effect of pressure is similar for the dry and 1vol.% experiments. The increase of pressure is simply due to a corresponding increase of stress at the contact between the spheres.

3.3 Effect of phyllosilicates

We introduced 3 wt.% biotite in the starting mixture, in order to investigate whether or not the presence of mica enhances deformation as discussed in the literature (Rutter 1983; Tada & Siever, 1989; Dewers & Ortoleva 1995; Hickman & Evans 1995; Bos *et al.* 2000; Rutter & Wanten 2000; Renard *et al.* 2001; Niemeijer & Spiers 2002). As identification of the glass spheres – mica contacts are difficult to identify, their observation is therefore limited. In dry experiments, the mica deforms mechanically (kinking) but never reacts with the spheres. In experiments with 1 vol% of fluid, the spheres are slightly dissolved at the contact with mica, but the mica also dissolves when a fine flake is sandwiched and kinked between two spheres. In experiments with 5 vol% of fluid, no direct observations of the micas could be done because the flakes are strongly sandwiched within the very compact glass spheres aggregate. Nevertheless, the spheres seem sometimes to be truncated at their contacts with mica. Despite these observations, it is hardly possible to quantify any deformation or dissolution of the spheres in contact with micas. If any, the dissolution of the glass spheres at the contact with micas is low, and mica also dissolved.

3.4 Comparison with natural materials

The main objective of this experimental project was to study the deformation of a sphere aggregate at pressure, temperature and strain close to natural mid-crustal conditions. In order to compare the results obtained for the glass spheres with the natural materials, we carried out several experiments using natural quartz under the same conditions. The initial grains already presented some features of previous dissolution, but the surface of the grains was rather smooth. After a few weeks stylolites developed at the contact between quartz grains forming rough surfaces, while free faces only showed dissolution features from

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

chemical reaction with the fluid (figure III.10). These observations indicate that IPS is efficient even with very small amounts of water. Nevertheless, the unknown and variable initial shape of the quartz grains precluded any quantification of deformation.

4 Discussion

4.1 Deformation processes

Three main deformation processes have been identified by SEM in our very simple system involving only glass spheres + 3 wt% mica and supercritical water:

- *brittle deformation* occurs in each experiment, the importance of which depending primarily on the confining pressure.

- *ductile deformation* was also observed in all experiments. It is illustrated in the dry experiments by development of flat contacts due to plastic flow. This deformation process is very rapid and occurs during the very beginning of all experiments. Figure III.8 shows that plastic flow is thermally activated, which is consistent with a decrease of the glass viscosity with increasing temperature (figure III.4). There is no doubt that plastic flow also occurred in the experiments conducted with water. This is suggested by the flat outer rings bordering the contacts between the spheres in these experiments. Although the Raman spectroscopy suggests that within the detection limit, the glass spheres are not hydrated in the 1vol% fluid experiments, the increase of deformation with the addition of water is likely due to the decrease of glass viscosity resulting from a partial hydration of the glass. Water affects glass by decreasing the connectivity of the network via the following chemical reaction which is promoted by mechanical stress:

$$\text{—Si—Si— } + H_2O - \rightarrow \text{ —Si—OH HO—Si—} \qquad \text{(III.3)}$$

This reaction leads to the replacement of covalent chemical bonds by hydrogen bonds and a reduction of the glass viscosity. The observed enhancement of deformation due to water is shorter than 6 hours at T > 350°C and longer than 6 hours below this temperature (figure III.8). This observation suggests that the hydration reaction of glass is thermally activated. However, at least another deformation process occurred in the water bearing experiments, as suggested by the shape of the inner contacts and the fact that spheres are often bounded together. This suggests that all water does probably not enter the glass spheres. In these conditions, IPS might be also active in the 1 vol% water experiments, although it is clearly

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

less efficient than plastic deformation at the beginning of the experiments. However, IPS is possibly the core of dominant deformation mechanism for experiments of long run duration (after two weeks), once the size of the contact between the spheres has attained a critical size above which the local deviatoric stress is too low for plastic deformation. Our observations also suggest that in presence of small amount of water, there is also a critical size of the contact above which sintering occurs, which strengthens the aggregate and acts against further ductile deformation. Therefore, the unanswered question is whether IPS is effective in our experiments after plastic deformation and before sintering. Future experiments should be carefully designed to estimate the critical size of the contact and deviatoric stress at which these different processes occur.

Concentrated NaOH usually enhances deformation (Gratier & Guiguet, 1986). However, some experiments performed with 1 M NaOH show similar strain evolution as dry experiments (figure III.7). The fact that NaOH doesn't enhances deformation is consistent with dominant plastic deformation (reaction III.3 doesn't occur).

- *chemical solid-fluid reactions* occur at 450°C even for low fluid content and at 350°C in the 5 vol% experiments. At these conditions, the glass spheres crystallize and also dissolve on their free faces. This is attested to the occurrence of reaction rims on free faces and by the presence of a new phase in the porosity (figure III.5E). The extent of reaction is surprisingly high in view of the low amount of fluid involved in our experiments, even a highly reactive glass was used. Saturation must thus be rapidly achieved. Assuming that the initial porosity of the aggregates is about 30 %, 5 vol% and 1 vol% of water respectively fill 14 % and 3 % of the porosity at the experimental P-T conditions. Since the porosity is far from saturation, the transport of elements from the spheres towards the porosity occurs by diffusion in a fluid layer at the surface of the spheres within the contacts. At 350°C with 5 vol% fluid, the glass spheres show a dissolution rim and the porosity is completely filled with new precipitated materials. Therefore, not only is the dissolution and precipitation very fast, but the kinetics of transport in the fluid layer must also be very high. The huge contrast between experiments at 350°C with 1 vol% fluid (little precipitation in the porosity) and 5 vol% fluid (porosity almost completely filled with newly crystallized products) is also surprising and remains enigmatic. This difference might be due to different degrees of fluid connectivity (i.e., fluid-glass ratio). At 450°C, the amount of water required to obtain a significant chemical reaction is lower than at 350°C (below 1 vol%), suggesting that fluid-glass interactions are closely dependant on both temperature and amount of fluid.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

4.2 Deformation law

The three deformation mechanisms mentioned above possibly evolve and change during the experiments, but they can also be efficient at the same time. However, we have seen that creeping is mostly accommodated by plastic flow in our experiment. The plastic deformation in glasses cannot occur by the movement of dislocation as for crystallized material. Instead, deformation occurs by the rearrangement of groups of 10 to 100 atoms. The macroscopic strain rate of plastic deformation in amorphous material can be described by the following law (Heggen *et al.*, 2004):

$$\dot{\varepsilon} = 2ck\frac{B}{\Omega}\sinh(\frac{B}{2kT}\sigma) \qquad \text{(III.4)}$$

where σ is the external stress, k is the Boltzman constant, Ω is the atomic volume, c is the concentration of flow defects, T is the temperature, and B is the activation energy (B is often called the activation volume because it corresponds to the product of the volume of small regions v_0 undergoing a strain rate ε_0 at a rate that depends on stress). In the case where $\frac{B}{2kT}\sigma$ is high, $\sinh\frac{B}{2kT}\sigma$ can be simplified as $\exp(\frac{B}{2kT}\sigma)$ and the deformation law (3) can be rewritten as a more classical exponential law with a stress exponent = 1:

$$\dot{\varepsilon} = AB\exp(\frac{B}{2kT}\sigma) \qquad \text{(III.5)}$$

From equation (III.2) we could calculate the strain at each contact at the end of the experiment (table III.2) and plot changes of the average strain versus duration of an experiment (figure III.4). By combining all the experiments conducted with the same starting aggregate (glass spheres of calibrated size) but with different time, it is also possible to constrain a ε-time relation of the spheres at given temperature and confining pressure conditions. This procedure is not valid for the very short time experiments (less than two hours), during which a very strong decrease of stress and strain rate occurred (important deviation from the steady state conditions). For this reason, the $\varepsilon = f(t)_{[P,T]}$ relations were fitted using only the experiments at t > 2 hours. The $\varepsilon = f(t)_{[P,T]}$ data have be fitted by power laws. The power exponent is best constrained by the 350°C, 1vol% water experiments (n= 0.068). In view of the important scatter and large error bars for all experiments, we kept this power exponent unchanged to fit the other experiments (figure III.7). For the 150°C experiments, we first fit both the wet and dry experiments using the same only $\varepsilon = 0.12\, t^{0.068}$ function (dashed line in figure III.7). Differentiation of the ε-time relations at given P and T yields the microscopic strain rate (values listed in table III.2).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

The local stress at the sphere contacts at the end of the experiment can be recalculated from the size of the contact and the applied confining pressure from the following relation:

$$\frac{\sigma_c}{d_s^2} = \frac{4\sigma}{\pi d_c^{\,2}} \qquad \text{(III.6)}$$

with σ_c the confining pressure (MPa), d_s the sphere diameter (m) and d_c the contact diameter (m). For reasons of simplicity, a fixed value of d_c = 75 µm (average diameter of the starting spheres) was used for the calculations. In the 1 vol% fluid experiments, only 3 % of the porosity is filled by the fluid, so that fluid pressure is low and can be neglected for the calculation of the differential stress occurring at a sphere contact.

A plot of the $\ln \dot{\varepsilon}$ values as a function of the normal stress (figure III.11) indicates that the different experimental datasets can be reasonably explained by the exponential law (equation III.5). The slope of the $\ln \dot{\varepsilon}$-σ lines corresponds to B/2kT, which are $5.42.10^{-9}$ and $3.48.10^{-9}$ for the 350°C, wet and dry experiments, respectively. From these values, we obtain activation volumes of 110.5 A^3 and 60 A^3 for the wet and dry experiments, respectively (table III.3). These calculated activation volumes are lower but similar to those obtained by Heggen *et al.* (2004) for $Pd_{41}Ni_{10}Cu_{29}P_{20}$ metallic glass (126.3 A^3) and Hey *et al.* (1998) for $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ ribbons (130 A^3). In view of the very large scatter of the $\ln \dot{\varepsilon}$-σ experimental data at 150°C, it was not possible to calculate an activation volume from these data. However, both activation volumes obtained for the 350°C experiments are broadly compatible with the 150°C data. The pre-exponential factors derived from figure III.11 are $AB = 4.65\ 10^{-14}\ s^{-1}$ and $3.8\ 10^{-13}\ s^{-1}$ for the wet and dry experiments, respectively. These values are 4 to 6 orders of magnitude lower than those reported by Heggen et al. (2004) for metallic glass (4 to 6 $10^{-8}\ s^{-1}$) at 277°C. Such a difference cannot be explained by the difference in Ω. Therefore, it probably reflects a much lower concentration of flow defects and rate constant (c and k in equation III.4) in soda-lime glass than in metallic glasses. For the 150°C experiments, we obtain much lower pre-exponential factors ($4.36\ 10^{-28}$ when using B = 110 A^3, and $5.75\ 10^{-19}$ when using B = 60 A^3). The decrease of AB with temperature corresponds to a decrease of A from 10^{-6}-10^{-4} at 350°C to 10^{-20}-10^{-10} at 150°C. This variation is consistent with an increase of the glass viscosity (which is in first approximation inversely proportional to A). Following the same logics, A should be lower in the dry than in the wet experiments at 350°C. However, using the activation volumes calculated above, we find the opposite variation: $A = 1.11\ 10^{-4}$ and 1.10^{-6} for the dry and wet experiments at 350°C, respectively (table III.3). This observation suggests that the difference in the activation volume obtained from regression of the data in

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

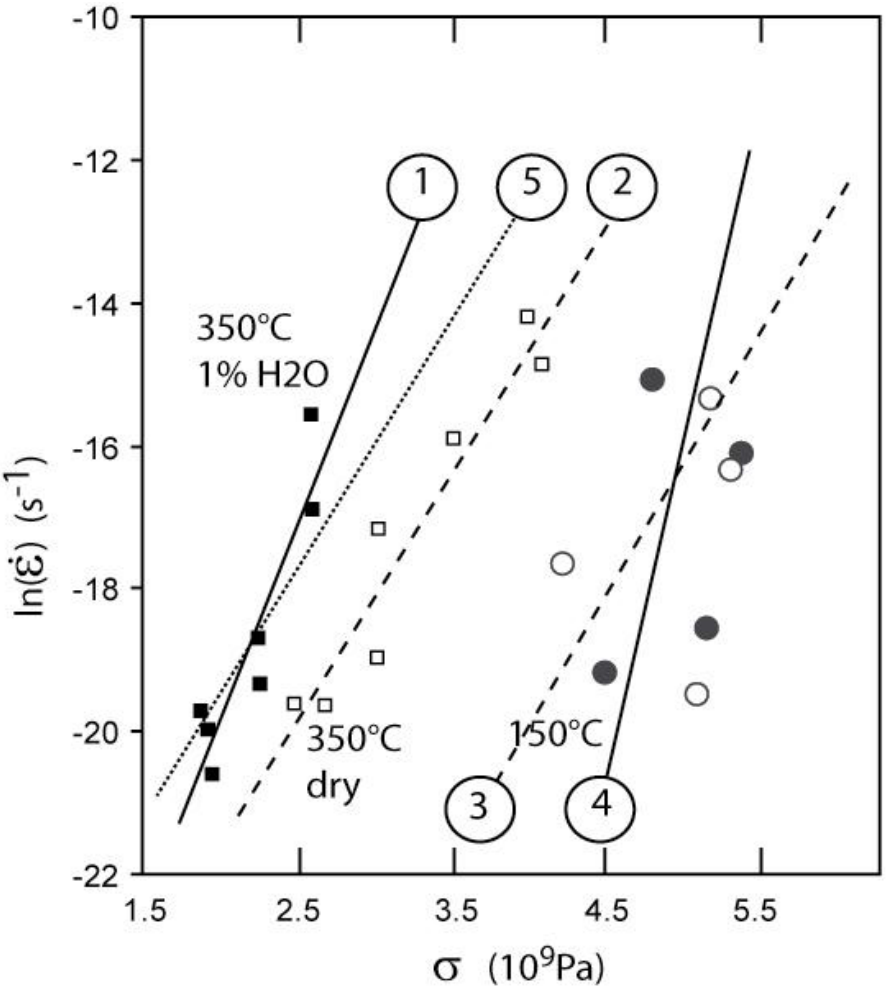


Figure III.11 : Strain rate (s^{-1}) versus stress (GPa) for both dry (empty symbols) and 1 vol% experiments (full symbols) performed at 150°C and 350°C (circles and squares respectively) using an exponential deformation law (ln $\dot{\varepsilon}$ versus σ, from equation 4). Lines 1 and 2 are the best fits of both dry and 1 vol% experiments data at 350°C. Lines 3 and 4 represent the fits the experiments performed at 150°C using the parameters of fits 1 and 2 respectively. Line 5 is the fit of the1 vol% experiments at 350°C using the fit parameters of fit 2.

Tableau III.3 : Deformation laws parameters. (1) values obtained by regression of the ln ($\dot{\varepsilon}$) – σ experimental data; (2) values obtained by a best fit of the ln ($\dot{\varepsilon}$) – σ experimental data with a fixed B.

		Equation 4		Equation 6		
		B (A^3)	A (s^{-1})	E (kJ/mol)	A1 ($Pa^{-n}s^{-1}$)	n
350°C	(1)	110 (1)	5.10^{-9} (1)	45.5	$1.84.10^{-111}$	11.3
dry	(2)	60	1.10^{-4} (2)			
350°C,	(2)	110	1.10^{-6} (2)	86	4.10^{-133}	14
1vol%H_2O	(1)	60	9.10^{-4} (1)			
150°C,	(2)	110	$4.6.10^{-20}$ (2)			
dry and wet	(2)	60	$1.1.10^{-10}$ (2)			

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

figure III.11 is probably too high. To illustrate this, we have plotted in figure III.11 the best fit of the $\ln\dot{\varepsilon}$-σ data obtained at 350°C in the dry experiments for a fixed B = 110.5 A^3 (as obtained from the wet experiments). In this case, $AB_{dry} = 3.14\ 10^{-17}$, which corresponds to $A = 4.9\ 10^{-9}$. This value of A is now lower than that obtained for the wet experiments, which is consistent with a decrease of the viscosity resulting from the glass hydration. Similarly, a plot of the wet experiments with B = 60 A^3, as derived from the dry experiments leads to $A = 9\ 10^{-4}$, which is higher than the value obtained for the wet experiments with the same B). It is therefore likely that the activation volumes of the dry and hydrated glass are similar. Another conclusion is that the variation of glass viscosity is much higher between the 350°C and 150°C dry experiments than between the dry and wet experiments (if any) at 350°C.

4.3 Comparison with the deformation of natural material

Deformation of crystalline material at low temperature involves dislocation creep. As mentioned above, glass deformation does not involve the movement of dislocation but it occurs through the rearrangement of localised groups of 10-100 atoms. However, in view of the large variation of strain rate with varying stress (a five order of magnitude difference in $\dot{\varepsilon}$ is observed when doubling σ, see figure III.11) and the scatter of the experimental data, it is reasonable to try using a power law to describe our experiments. Such law is often used for crystalline material submitted to stress and strain rates corresponding to those of the crust:

$$\dot{\varepsilon} = A_1 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)\sigma^n \qquad \text{(III.7)}$$

The Arrhenius term (E: activation energy) accounts for the increase of strain rate with temperature (figure III.8). The validity of the power law for the conditions of our experiments is shown in figure III.12 which shows that the $\ln(\dot{\varepsilon})$-$\ln(\sigma)$ data for the different experimental sets can be reasonably fitted by a straight line. The stress exponent and pre-exponential factors in eq. 3 can be obtained from the slope and the intercept of these plots. Figure III.12 shows that the dry and wet experiments are best fitted with different stress exponent (n = 11.3 and n = 14 for the 350°C, dry and wet experiments, respectively). These values are much higher than those generally obtained for crystalline material deformed by dislocation creep at similar conditions (n = 2 to 4 for silicate minerals and n = 5-8 for salt (Poirier, 1985). However, the high stress exponents deduced from our experiments are in reasonable agreement with those reported by Kingery *et al.* (1976) for glass (from 4 to 20) or plasticine at room temperature (up to n = 7.3; Zulauf & Zulauf, 2004). Moreover, an interesting

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

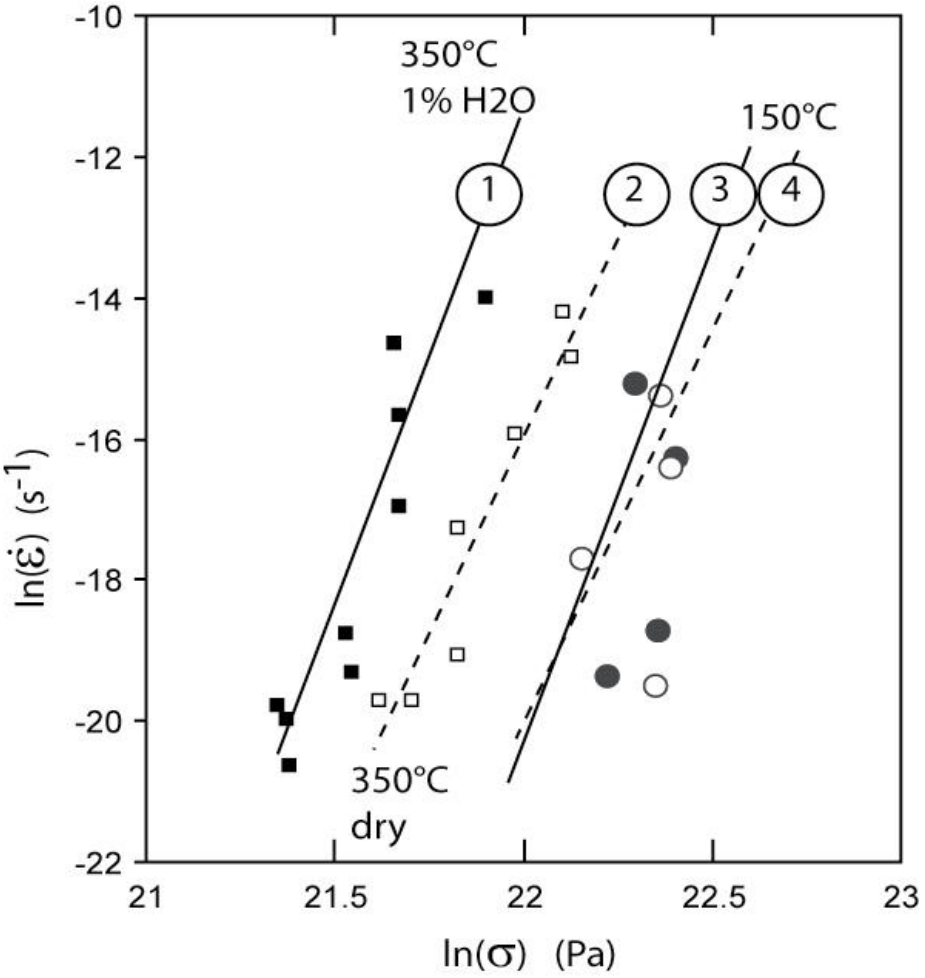


Figure III.12 : Strain rate (s^{-1}) versus stress (Pa) for both dry and 1 vol% experiments performed at 150°C and 350°C following a power law (ln $\dot{\varepsilon}$ versus ln σ, from equation III.7). The symbols and fit numbers have the same signification as in figure III.11.

observation is that the stress exponent increases with the addition of water, which is consistent with the values obtained for olivine (n = 3 for dry olivine and n = 4.45 for slightly hydrated dunite with 96% olivine; Kirby & Kronenberg, 1987; Chopra & Paterson, 1979). The activation energy in equation III.7 can be calculated using the intercepts ($A_1 \exp(E/RT)$ in equation III.7) of the $\ln(\dot{\varepsilon}) = f(\ln(\sigma))$ fit obtained for the 150°C and 350°C experiments with the same stress exponent. Since the same $\varepsilon = f(t)_{[P,T]}$ function was used to fit the dry and wet experiments at 150°C (dashed line in figure III.12), different activation energies are obtained when using the dry or wet experiments at 350°C. We obtain E = 45.5 kJ ($R\ln A_1$= -2120) and 86 kJ ($R\ln A_1$= -2536) when using the dry and wet experiments, respectively. These values are lower but of the same order of magnitude as those of quartzite (134 kJ/mol, see Kronenberg and Tullis, 1984). In contrast, the values of A_1 estimated for the glass spheres ($1.84.10^{-111}$ $Pa^{-11.3}s^{-1}$ for the dry and 4.10^{-133} $Pa^{-14}s^{-1}$ for the wet experiments) are much lower than that of quartz ($3.98.10^{-21}$ $Pa^{-3}s^{-1}$). However, the variations obtained from the wet and dry experiments are compatible with those observed for olivine: the activation energy also decreases with hydration of olivine (although the variations are much lower in magnitude than observed for glass) and A_1 decreases from 10^{-14} to 10^{-25} $1Pa\text{-}^n s^{-1}$ with hydration. Another interesting result is that the effective viscosity estimated as $\eta_{eff} = \sigma/2\dot{\varepsilon}$ is within 10^{15} - 10^{18} Pa.s. These values are in agreement with the extrapolation of the viscosity of soda-lime glass measured at high at the temperature toward the temperature of our experiments (figure III.4).

Experiments using glass spheres and quartz aggregates under the same P-T-water content conditions differ not only in magnitude of deformation but also in the involved processes leading to deformation. Quartz grains in our experiments show stylolitic contacts indicative of IPS, whereas experiments with glass spheres indicate a more complex deformation process involving mostly plastic flow. Glass spheres are thus not a good analogue of silicates under upper and mid-crustal P-T conditions. However, the calculations reported above suggest that the data obtained in the present study for glass can be interpreted using a power-law similar to that classically used to describe dislocation creep in crystalline material at moderate stress conditions. The evolution we infer with the addition of water is qualitatively compatible with that obtained for crystalline material such as olivine using a much more sophisticated method. Therefore, our low-T experiments on glass spheres may be a first order analogue for the macroscopic study of silicate deformation at higher P-T conditions. It might be also adapted to studying the deformation of ductile shear zones where

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

fluid circulation coupled with deformation changes the rock rheology through softening (e.g. quartzofeldspathic mylonites under amphibolite and granulite facies conditions which deform by dislocation creep; Boullier & Gueguen, 1975; Behrmann & Mainprice, 1987; Martelat *et al.*, 1999; Zulauf *et al.*, 2002; Rosenberg & Stünitz, 2003). In this context, we note that observations of HT rocks and HT experiments indicate that creep is enhanced in the presence of partial melting (Dell'Angelo *et al.*, 1987; Scheuvens, 2002; Garlick & Gromet, 2004). A mechanism change is observed under the same P-T conditions from dislocation creep to a process involving mass transfer by diffusion in the presence of a low amounts of melt (< 20 % melt, Dell'Angelo *et al.*, 1987; Rosenberg, 2001). The rate of deformation is higher in the presence of melt because, in addition to dislocation creep that occurs at dry conditions, melt allows dissolution at the grain contact and diffusion of dissolved material through grain boundary fluid (dissolution under stress, process equivalent to IPS). The effect of water in our experiments is similar. It has the same effect as the presence of small amounts of melt in the porosity of HT rocks (< 20 % melt). Further experiments might provide information on both diffusion and dislocation creep (plasticity and solution creep in the presence of small amounts of fluid) in the lower crust.

Another field of application for similar experiments such as those conducted here is volcanological sciences. Deformation experiments of glass sphere aggregates at relevant P-T and water content conditions should provide the necessary data for modelling the deformation of pyroclastic material. In this context, Quane *et al.* (2004) also conducted deformation experiments with glass spheres at constant displacement. In complement to such experiments that can be more safely used to constrain constitutive relationships for the rheology of pyroclastic material, our much simpler approach provide another frame to study more realistic natural situation, and to discuss the influence of water-solid interactions on deformation and material welding.

5 Conclusion

We conducted isostatic experiments on quartz and glass spheres aggregates at mid crustal P-T conditions (200 MPa and 350°C) in order to quantify grain scale deformation and to enable comparison with theoretical models of e.g. intergranular pressure-solution. Under the experimental P-T conditions, quartz and glass spheres are not deformed by the same processes. Natural material evidences IPS features, while experiments with glass spheres show that both, brittle and ductile processes of deformation coexist. Even though experiments using glass spheres are not a good analogue to model deformation of silicate rocks at the same

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

P-T conditions, they show that deformation can be significant in systems submitted to isotropic pressure conditions. They also show that IPS is an efficient mechanism in the quartz aggregates in presence of 1 to 3 vol% water and in absence of strong external deviatoric stress.

In dry and wet experiments, deformation of a glass sphere aggregate is accommodated mostly by plastic flow that can be described by a power law for the range of experimental conditions. The observe increase of the stress exponent in experiments conducted at 350°C with a small amount of fluid is compatible with the same observations made on olivine at higher P and T conditions. In particular, our simple experimental approach with no imposed deviatoric stress and indirect measure of deformation leads to reasonable estimations of the constant parameters, which is quite satisfactory. The apparent increase of the stress exponent might also be indicative of an additional process of deformation resulting from the addition of water. Indeed, our experiments show that fluid-glass interactions can be very high even with very low amounts of fluid at T > 250°C. Below this temperature, the influence of water on deformation decreases rapidly, and no influence was even found for long run durations up to two weeks at 150°C. In contrast, a very high reactivity of glass with water is observed at 450°C, leading to the precipitation of new material in the porosity. The same observations are also made at 350°C, but in presence of a larger (but still very low) amount of water. With a large amount of fluid, chemical processes are dominant due to very rapid kinetics of dissolution-transport-precipitation of the glass. These observations, must be taken into account to modelling the formation and collapse of lava flow and domes or the rheology of pyroclastic material.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.B.2.b.ii Résumé et conclusions de l'article

L'étude expérimentale montre que les billes de verre ne sont pas un bon analogue des minéraux silicatés aux conditions de pression et de température de la croûte moyenne. Sous ces conditions, la déformation d'un agrégat composé de minéraux naturels est principalement contrôlée par des mécanismes de dissolution-cristallisation sous contrainte mis en évidence par la présence de surfaces stylolitiques aux contacts entre grains. Ces observations montrent que la dissolution-cristallisation sous contrainte est efficace sans pour autant nécessiter la présence d'un déviateur de contrainte. Cependant, sous des conditions identiques, la déformation des billes de verre n'est pas contrôlée par le même mécanisme de déformation que les échantillons naturels, mais témoigne de la compétition de plusieurs processus:

- des processus de déformation fragile (fracturation)
- des processus de déformation ductile : fluage plastique ± processus diffusifs (dissolution sous contrainte ou frittage)
- des réactions chimiques avec la phase fluide

La déformation ductile prédomine pour de faibles rapports fluide/billes de verre (i.e., pour une teneur en fluide $\leq$ 1 vol%. La quantité d'eau présente dans la porosité joue cependant un rôle très important. En effet, pour des teneurs en fluide d'au moins 5 vol%, les réactions chimiques sont prépondérantes, ce qui indique des cinétiques de réaction élevées. Les billes réagissent alors avec le fluide : elles recristallisent sous une nouvelle forme cristalline (en bordure des billes et dans la porosité). La teneur en fluide et la température contrôlent la nature du processus qui accommode la déformation (déformation ductile ou réactions chimiques). En effet, les interactions entre les billes de verre et l'eau sont importantes au-delà de 250°C. A plus basse température, l'effet de l'eau sur le déformation diminue très rapidement (on n'observe aucune influence de la présence d'eau dans les expériences à 150°C, même pour des temps longs).

La déformation des billes de verre (déformation plastique) suit une loi exponentielle caractéristique de la déformation du verre. Cependant, la déformation peut également être décrite par une loi puissance qui caractérise généralement la déformation plastique des minéraux silicatés à plus hautes températures et pressions. A 350°C, l'exposant n de la loi estimée augmente en présence d'une faible quantité de fluide (de n = 11.3 à n = 14, exposants élevés, mais normaux pour du verre). Une augmentation similaire est observée à plus haute température et plus haute pression lors de la déformation d'olivine hydratée (de n = 3 pour

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

l'olivine sèche à n = 4.5 pour l'olivine hydratée). L'augmentation de n témoigne de l'augmentation de la plasticité en présence de fluide. Les paramètres de la loi de déformation (volume d'activation, énergie d'activation) estimés à partir de nos expériences, sans déviateur de contrainte, sont raisonnables. Ainsi, les expériences réalisées à partir de billes de verre en milieu isotrope renseignent sur les processus de déformation ductile dans la croûte inférieure. Cependant, afin d'avoir une meilleure analogie avec la déformation plastique des minéraux naturels, il faudrait réaliser des expériences similaires en utilisant d'autres types de verre, afin de réduire la valeur de l'exposant (p.ex, en utilisant du verre de silice au lieu de verre sodi-calcique).

- La dissolution-cristallisation sous contrainte est efficace dans les minéraux naturels aux conditions de la croûte moyenne en conditions isotropes, sans nécessiter l'intervention de déviateurs de contrainte.

- La présence de fluide change la rhéologie et augmente la plasticité.

- Bien que les billes de verre ne soient pas un bon analogue de minéraux silicatés déformés aux conditions de la croûte moyenne, nos expériences peuvent être considérées comme une analogie de la déformation plastique de ces minéraux à haute température ou dans des zones de cisaillement ductile (déformation plastique).

III.B.2.b.iii Effet de la nature du fluide

Afin d'étudier l'influence de la composition du fluide sur la déformation, deux séries d'expériences ont été effectuées à 350°C et 200 MPa : la première avec NaCl 1M et la seconde avec NaOH 1M. Quel que soit le type de fluide, la morphologie des contacts est identique à celle observée avec de l'eau pure. Cependant, on observe avec NaCl et NaOH de fines recristallisations sur les surfaces libres des billes (figure III.13). L'analyse de la composition de ces billes ne donne aucun résultat satisfaisant (analyse EDS couplée à un microscope électronique à balayage), probablement à cause d'un problème de taille des recristallisations. Avec NaCl les billes sont recouvertes de fins filaments ou de minéraux sous forme de petits feuillets alors qu'avec NaOH les phases nouvellement précipitées sont plus massives et forment de petits prismes.

La figure III.14 représente les diamètres moyens des contacts bille/bille pour les trois types de fluides utilisés. On remarque avant tout l'absence de hiérarchisation. En effet les valeurs moyennes des diamètres mesurés dans les expériences avec NaCl et NaOH ne

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

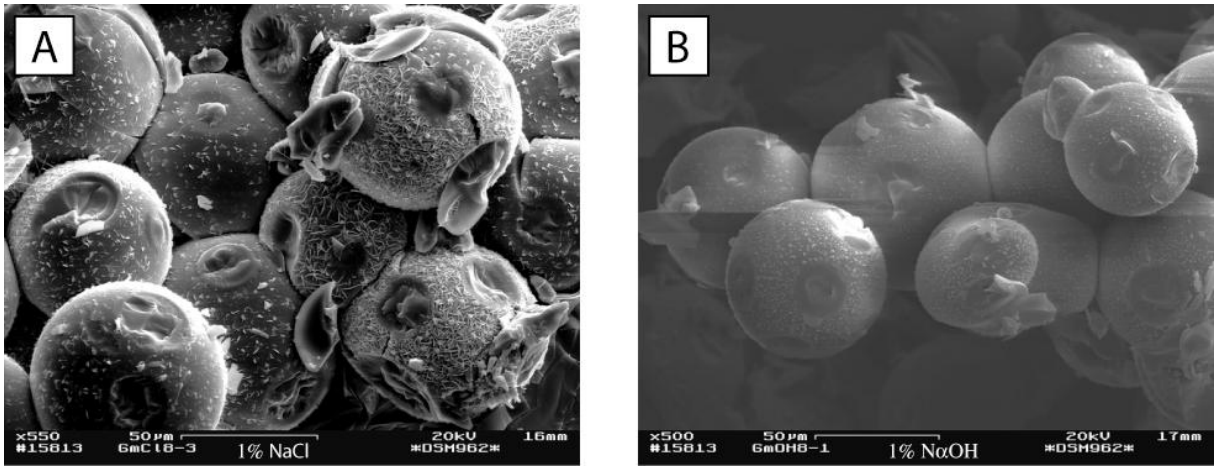


Figure III.13 : A) Photographie prise au microscope électronique à balayage (MEB) des expériences avec 1 vol% de NaCl. B) photographie prise au MEB d'une expérience avec 1 vol% de NaOH.

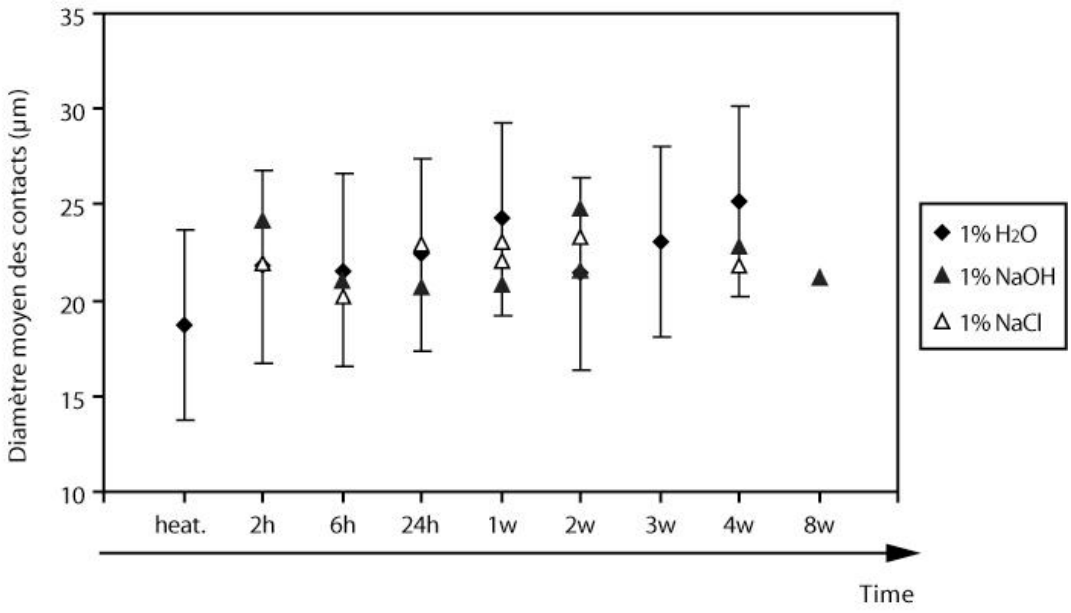


Figure III.14 : Comparaison de l'évolution des diamètres moyens des contacts pour les expériences avec 1 vol% d'eau pure, 1 vol% de NaOH et 1 vol% de NaCl.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

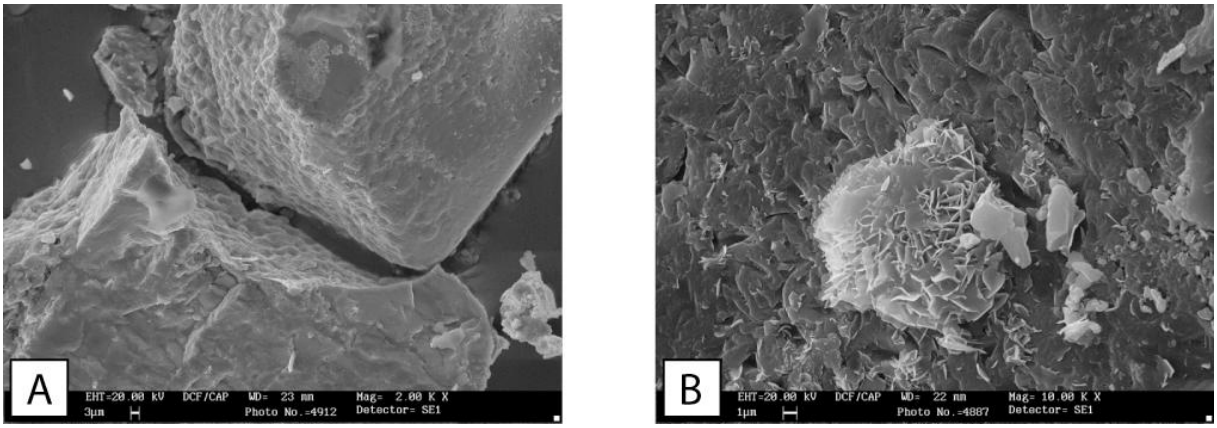


Figure III.15 : Photographies prises au MEB des expériences réalisées avec un agrégat de quartz + feldspath alcalin + mica. A) Surface de dissolution entre deux grains de quartz. B) Phyllosilicate néoformé de type smectite.

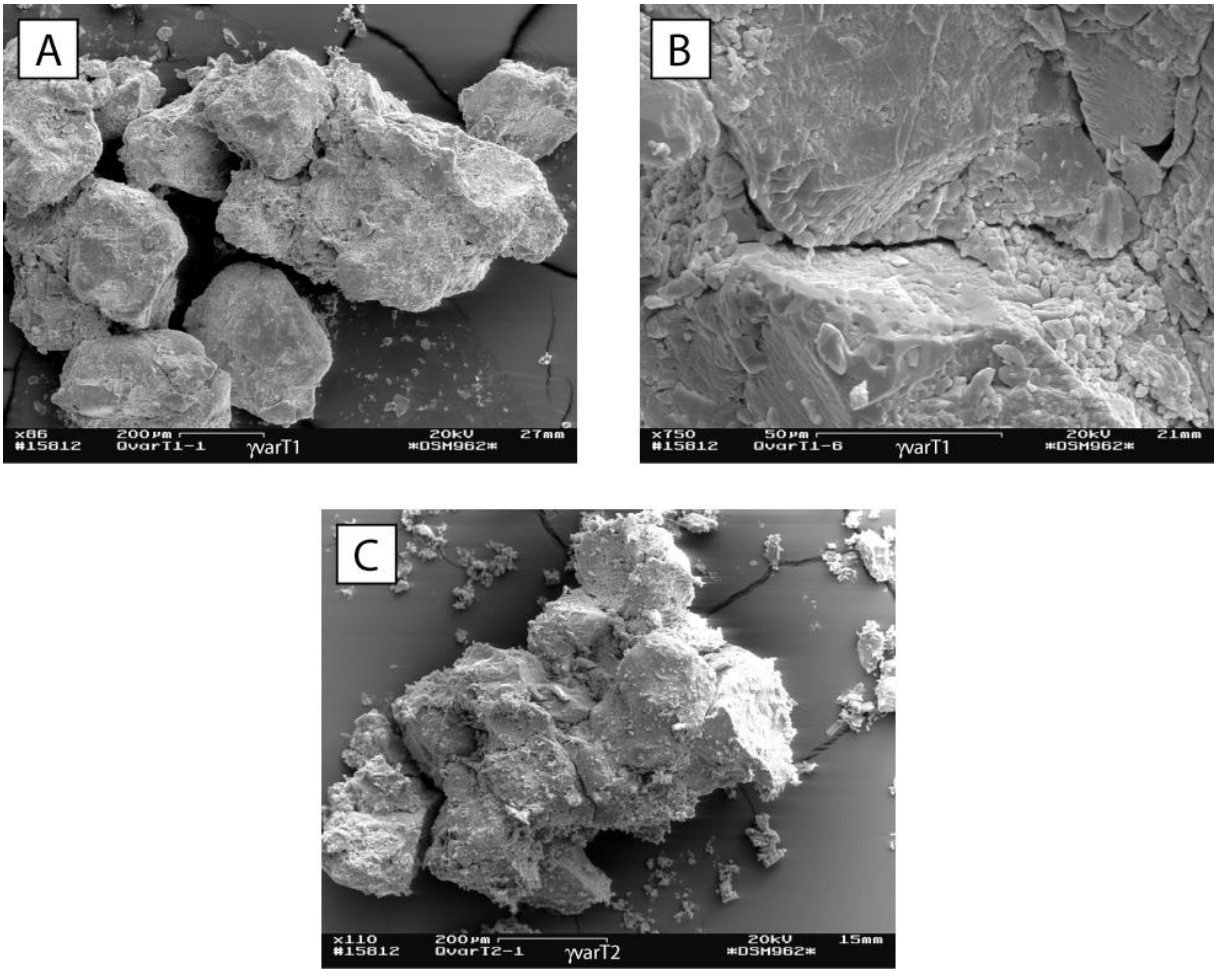


Figure III.16 : Photographies prises au MEB des expériences dont la température changeait au cours du temps. A) Vue d'ensemble de l'agrégat de l'expérience avec augmentation de la température. B) Structure de dissolution dans la même expérience. C) Vue d'ensemble de l'agrégat de l'expérience dont la température diminuait au cours du temps.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

définissent pas une tendance ou un plateau aussi net que les expériences avec de l'eau pure.

Ainsi, après 2h, les diamètres sont les plus larges avec NaOH, alors qu'après une semaine, les diamètres les plus larges sont observés avec NaCl, et que ceux avec NaOH sont les plus petits. La nature du fluide semble donc ici n'avoir que peu d'influence sur la dissolution des billes.

III.B.2.c Résultats des expériences à quartz + feldspath alcalin + mica + H_2O

Les expériences réalisées avec un mélange de quartz, de feldspaths alcalins et de micas en présence d'une faible quantité d'eau montrent des structures de déformation très différentes de celles observées avec les billes de verre, mais qui sont similaires à celles obtenues avec un mélange de quartz + mica. En effet, on observe l'apparition de surfaces stylolitiques aux contacts entre grains (figure III.15A), qui suggèrent que les processus de dissolution-cristallisation sous contrainte sont efficaces sans qu'il soit nécessaire d'appliquer des contraintes externes (déviateur). Ces surfaces n'ont été observées qu'entre grains de quartz, et n'ont pu être identifiées aux contacts quartz-feldspath alcalin. Il semble donc soit que le quartz accommode l'essentiel de la déformation ductile, soit que les cinétiques de dissolution du quartz sont beaucoup plus élevées que celles du feldspath. Ainsi la déformation par dissolution-précipitation sous contrainte serait limitée par la diffusion ou la précipitation pour le quartz et par la dissolution pour les feldspaths.

Il existe cependant une différence majeure entre les expériences à quartz + feldpsaths alcalins + micas et celles à quartz + micas. En effet dans les premières, outre la recristallisation de fins grains de quartz, des phyllosilicates précipitent dans la porosité (figure III.15B), qui témoignent d'interactions chimiques entre le fluide et les feldspaths. Lles feldspaths sont également sujets à la dissolution, même si aucune structure de dissolution n'a pu être identifiée sur ces minéraux.

III.B.3 Effet de variations de température

III.B.3.a Protocole expérimental

Deux expériences (γvarT1 et γvarT2) ont été réalisées afin d'étudier la stabilité des minéraux et la déformation d'un agrégat soumis à des variations de température. Ces expériences ont été réalisées en suivant un protocole similaire à celui utilisé pour les expériences décrites précédemment. 100 mg de poudre de granite ont été introduits dans une capsule en or en présence d'une faible quantité d'eau pure (5 vol% H_2O). Les échantillons ont

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

ensuite été placés dans un autoclave à joint froid sous une pression de 400 MPa pendant 10 jours. γvarT1 a été soumise à une température initiale de 500°C et la température a été diminuée de 20°C par jour jusqu'à atteindre 300°C. γvarT2 correspond à l'expérience inverse : soumis au départ à 300°C, cet échantillon a été chauffé de 20°C par jour jusqu'à atteindre 500°C.

III.B.3.b Résultats et conclusions

Ces deux expériences n'ont pas été concluantes. En effet, elles ont été réalisées dans le but d'étudier les transformations de phases liées à une augmentation et à une diminution de température. On s'attendait donc à identifier des phases différentes entre les expériences γvarT1 et γvarT2. Or à l'issue des expériences, γvarT1 et γvarT2 présentent des morphologies identiques dont il est impossible au MEB de distinguer les phases minérales. En effet, les deux échantillons sont constitués à l'issue des expériences d'agrégats de grains où il est très difficile d'identifier les nouvelles phases néoformées et d'observer des structures de dissolution (figure III.16).

Le fait que ces expériences ne soient pas concluantes est probablement du à une trop faible quantité de fluide dans la porosité des agrégats de départs. Des expériences identiques devraient être réalisées en saturant la porosité de fluide afin de favoriser les échanges et le transport d'éléments dissous, ce qui n'a pu être réalisé dans cette thèse faute de temps.

III.B.4 Conclusions

Bien que notre étude expérimentale ait été développée dans le but de mieux déterminer l'efficacité de la dissolution sous contrainte dans un milieu isotrope, aux conditions de pression et de température de la croûte moyenne (proches des conditions de formation des épisyénites), les résultats obtenus ne nous permettent pas de déterminer si ce processus participe à la dissolution du quartz dans les épisyénites.

En effet, l'utilisation de billes de verre ne permet pas de modéliser la dissolution sous contrainte des minéraux naturels tels que le quartz, mais renseigne par contre sur la déformation ductile des minéraux soumis à des températures élevées. Ces expériences montrent également que la quantité d'eau présente dans les roches est un paramètre critique. La quantité de fluide contrôle en effet la déformation ductile : elle active de nouveaux processus de déformation tels que la dissolution sous contrainte et elle contrôle la déformation plastique en jouant directement sur la rhéologie des minéraux. Ainsi, les expériences avec

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

billes de verre renseignent sur la déformation ductile en présence de fluide (zones de cisaillement ductiles par exemple), et sur la déformation plastique aux conditions de température et de pression élevées..

Bien que ne permettant pas de quantifier la déformation, les expériences réalisées en remplaçant les billes de verre par du quartz (ou un mélange de quartz + feldspaths alcalins) montrent que la dissolution sous contrainte est un processus de déformation efficace aux pressions et températures caractéristiques de la croûte supérieure et moyenne dans des conditions isotropes. La présence d'un déviateur de contrainte, si elle accélère le processus n'est cependant pas nécessaire pour déformer les roches par ce mécanisme.

Dans le contexte de formation des épisyénites, il est donc possible qu'un processus équivalent à la dissolution sous contrainte soit responsable de la dissolution du quartz dans les épontes des veines.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.C Stabilité des minéraux granitiques sous un fort gradient géothermique : étude de la précipitation de phases en équilibre

La précipitation de phases néoformées implique des transferts de matière. Ces transferts peuvent se faire à l'échelle du grain et des minéraux (transformations métamorphiques) ou à des échelles plus grandes (précipitation d'éléments transportés par un fluide). Quelle que soit l'échelle des transferts de matière, les minéraux précipitent toujours en équilibre avec les conditions de température et de pression. Ainsi, comme pour la dissolution, la précipitation de nouvelles phases traduit des changements de pression ou de température. Bien que les transferts liés à une variation de pression puissent être efficaces (dissolution-précipitation sous contrainte), la plupart des minéralisations observées dans les zones de cisaillement, les épisyénites ou les autres types de veines sont souvent associés au refroidissement d'un fluide (Etheridge *et al.*, 1984 ; Cox & Etheridge, 1989 ; Ferry & Dipple, 1991 ; Ferry, 1994 ; Ferry & Gerdes, 1998 ; Oliver & Bons, 2001 ; Richards *et al.*, 2002).

D'un point de vue expérimental, les expériences qui utilisent un gradient thermique comme moteur des transferts sont beaucoup plus faciles à mettre en place que celles qui utilisent un gradient de pression. De plus, pour des expériences réalisées en autoclaves à joints froids, il est aisé de contraindre le gradient de température alors qu'il est quasiment impossible de contraindre le gradient de pression. Afin de modéliser expérimentalement la précipitation des minéralisations observées dans les épisyénites et veines du Mont Blanc (aux températures et pressions calculées par les données minéralogiques), nous avons donc choisi d'utiliser un gradient thermique comme moteur des transferts.

III.C.1 Protocole expérimental

III.C.1.a Principe théorique des expériences sous gradient thermique

La modélisation analogique de systèmes en déséquilibre thermique est aisée à réaliser. Considérons un système tubulaire soumis à un gradient de température. Une extrémité du tube étant plus chaude que l'autre (figure III.17), d'après l'équation I.3 il existe donc un gradient de potentiel chimique sur toute la longueur du tube. Afin de rétablir l'équilibre thermo-dynamique, le matériel situé à l'extrémité chaude est dissous et transporté vers l'extrémité froide où il précipite en une nouvelle phase minérale. Si le fluide présent dans le tube est non saturé, il existera donc une relation entre les cinétiques de dissolution-précipitation et les cinétiques de transport.

Goffé *et al.* (1987) ont mis au point un protocole expérimental basé sur ce principe afin d'étudier la minéralisation de veines en fonction de la chimie des roches environnantes. L'étude expérimentale sous gradient thermique stable permet de tester l'influence de ce gradient sur les processus de dissolution, transport et précipitation. Le principe est le même que dans les expériences menées ici. Les minéraux se dissolvent au point chaud pour équilibrer la composition du fluide environnant, puis les solutés diffusent (ou sont transportés par convection) vers le bout froid. Pour des minéraux dont la solubilité décroît en même temps que la température (cas des silicates), la sursaturation est atteinte en diminuant la température. De nouveaux minéraux précipitent alors aux basses températures. Ils sont alors séparés des produits de départ et peuvent ainsi être étudiés de manière indépendante. Ce type d'expérience a été repris et adapté par plusieurs auteurs pour étudier entre autre la stabilité des phyllosilicates en fonction de la température (Vidal, 1997 ; Baldeyrou *et al.*, 2003) ou encore la mobilité d'éléments souvent supposés inertes tels que l'aluminium (Vidal & Durin, 1999).

III.C.1.b Dispositif expérimental utilisé pour cette étude

Afin de contraindre les conditions de pression et de température et d'avoir un gradient thermique stable, nous avons réalisé nos expériences en utilisant des autoclaves à joints froids (pression hydrostatique isotrope, températures fixées) identiques à ceux utilisés pour les expériences de dissolution sous contraintes. A l'intérieur des autoclaves, il existe une différence de température entre la base de l'autoclave (chaude) et l'extrémité donnant sur le milieu extérieur (froide). Si on place une capsule suffisamment longue dans l'autoclave, celle-ci est donc soumise à un gradient de température significatif. La différence de température est mesurée par deux thermocouples placés de part et d'autre de la capsule : l'un à l'intérieur de l'autoclave mesure la température directement au contact de la capsule (point froid), et l'autre placé dans la base de l'autoclave mesure la température au point chaud. La température ne varie pas de manière linéaire dans l'autoclave, mais suit une courbe convexe (figure III.18).

La variation de température le long du tube est légèrement courbe et décroît plus rapidement vers le point froid (Vidal, 1997) : le gradient est donc également courbe. Cette forme nous permet de réaliser des expériences pour différents écarts de température en utilisant des capsules ayant les mêmes caractéristiques géométriques. Lorsque le four est avancé au maximum sur l'autoclave, une capsule de 10 cm de long est soumise à une différence de température de 50°C. Par contre si on recule la position du four, nous pouvons

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

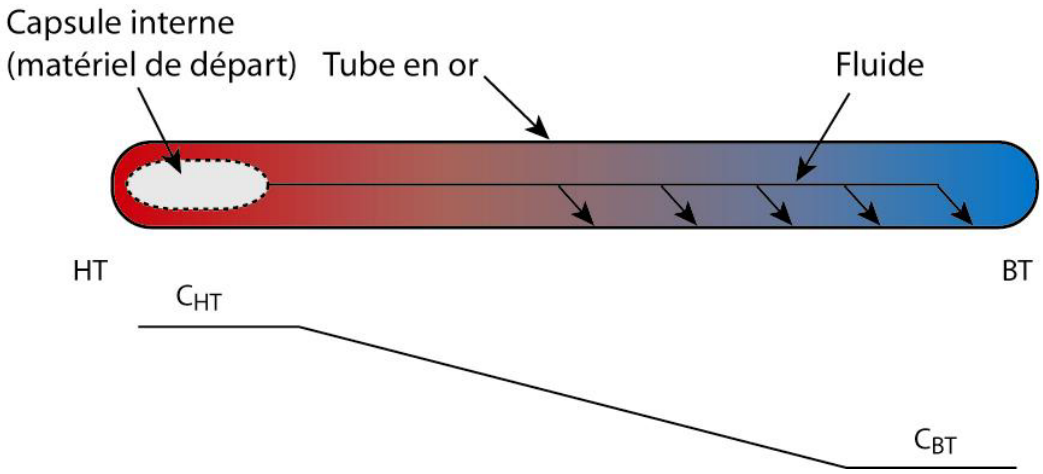


Figure III.17 : Principe des transferts de matière liés à un déséquilibre thermique.

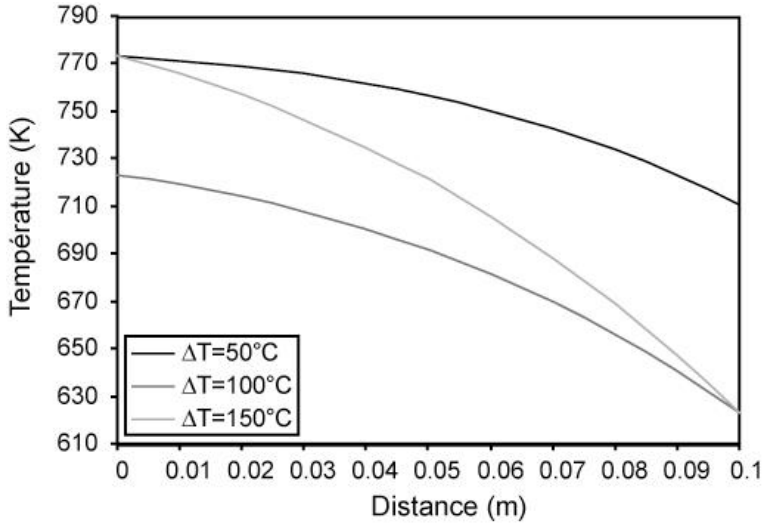


Figure III.18 : Formes des variations de température dans l'autoclave en fonction de la différence de température.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

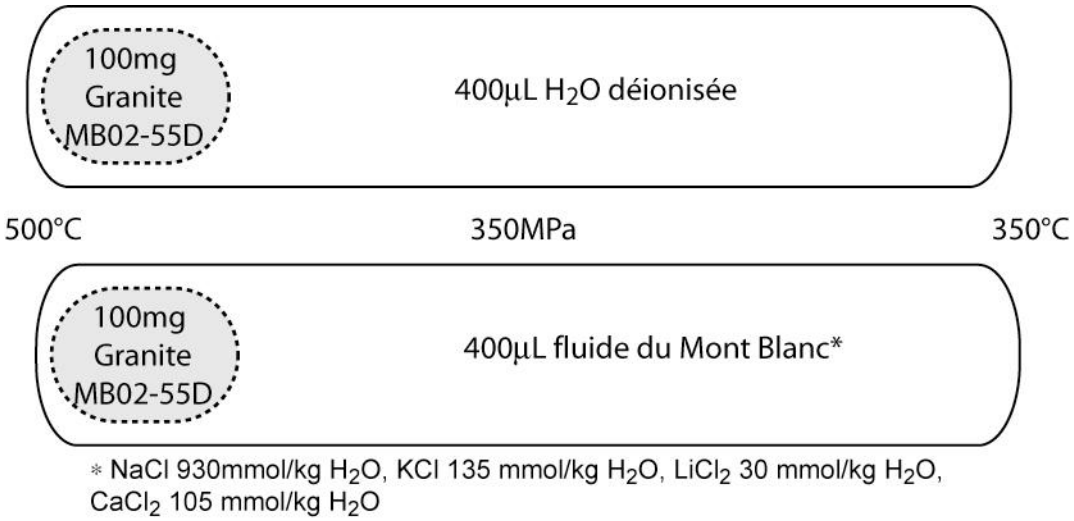


Figure III.19 : Description des deux expériences réalisées pour observer les séquences de cristallisation à partir d'un fluide saturé par la composition du granite du Mont Blanc le long d'un gradient thermique.

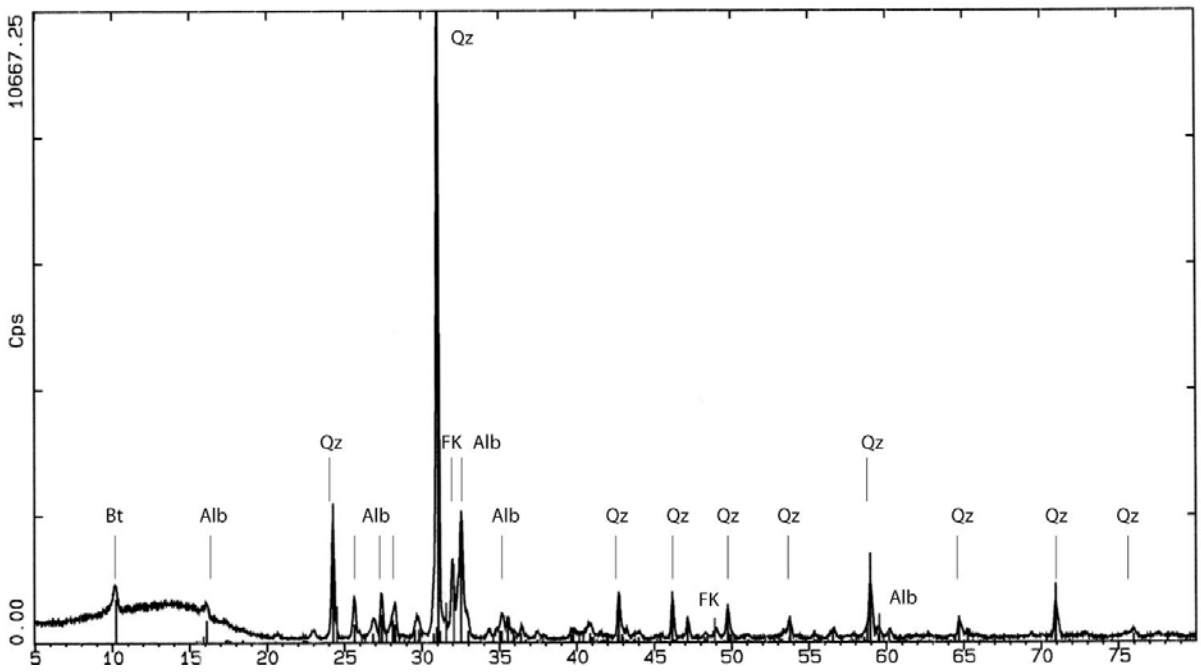


Figure III.20 : Diagramme DRX du granite du Mont Blanc.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

augmenter la différence de température à volonté (100°C, 150°C). Dans ce cas, on accentue la curvature du profil de température dans l'autoclave.

100 mg de poudre de granite du Mont Blanc (échantillon MB02-55D, composition chimique reportée dans le tableau II.9, figure III.19 & III.20) sont insérés dans une capsule en or perforée et placée à l'extrémité chaude d'un tube en or de 10 cm de long rempli par environ 400 µL de fluide. La capsule interne est pincée à ses extrémités pour éviter que le matériel ne s'en échappe. La perforation permet l'interaction entre la poudre granitique et la phase fluide (dissolution) ainsi que le transport des solutés vers l'extérieur de la capsule au travers du tube. Nous avons réalisé deux expériences de ce type, pour deux compositions chimiques différentes du fluide. Pour l'expérience γ∇T3 le tube en or est rempli d'eau déionisée. Pour l'expérience γ∇T4 nous avons reconstitué la composition chimique d'un fluide naturel analysé par Fabre *et al.* (2002) dans les inclusions fluides des quartz d'épisyénites de la zone d'Helbronner dans le massif du Mont Blanc (zone proche du site d'échantillonnage de MB02-55D). Ce second fluide que nous qualifierons de « fluide du Mont Blanc » a la composition chimique suivante : NaCl 930 mmol/kg H_2O, KCl 135 mmol/kg H_2O, $LiCl_2$ 30 mmol/kg H_2O, $CaCl_2$ 105 mmol/kg H_2O (Fabre *et al.*, 2002). Une fois soudé, le tube en or est sensiblement déformé pour lui donner un forme en accordéon. Cette géométrie favorise d'une part le piégeage des minéraux néoformés et diminue d'autre part les risques de déplacement des minéraux et particules par convection ou encore lors du maniement de la capsule.

Les conditions de pression et de température estimées dans les épisyénites du Mont Blanc sont de 300-400°C et 150-400 MPa en utilisant les méthodes de thermométrie basée sur la minéralogie des feldspaths Na/K (Cathelineau & Nieva, 1985) et de 350-420°C et 200-300 MPa en utilisant une approche basée sur l'étude des multiéquilibres (Rossi *et al.*, 2005). Afin d'étudier la minéralisation des veines situées au cœur des épisyénites du Mont Blanc, nous avons donc réalisé nos expériences pour des pressions de 350 MPa et une différence de température de 150°C : 500°C au point chaud et 350°C au point froid (température de formation des épisyénites ; figure III.19). Les expériences ont duré 6 semaines chacune pour que les transferts de matière soient significatifs.

Dès que les expériences s'achèvent, les capsules sont placées dans de l'azote liquide afin de figer les minéraux précipités et de geler le fluide. Une fois gelées, les capsules sont tronçonnées en 5 morceaux de 2 cm chacun. Les minéraux néoformés de chaque segment sont ensuite étudiés en utilisant plusieurs techniques analytiques.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

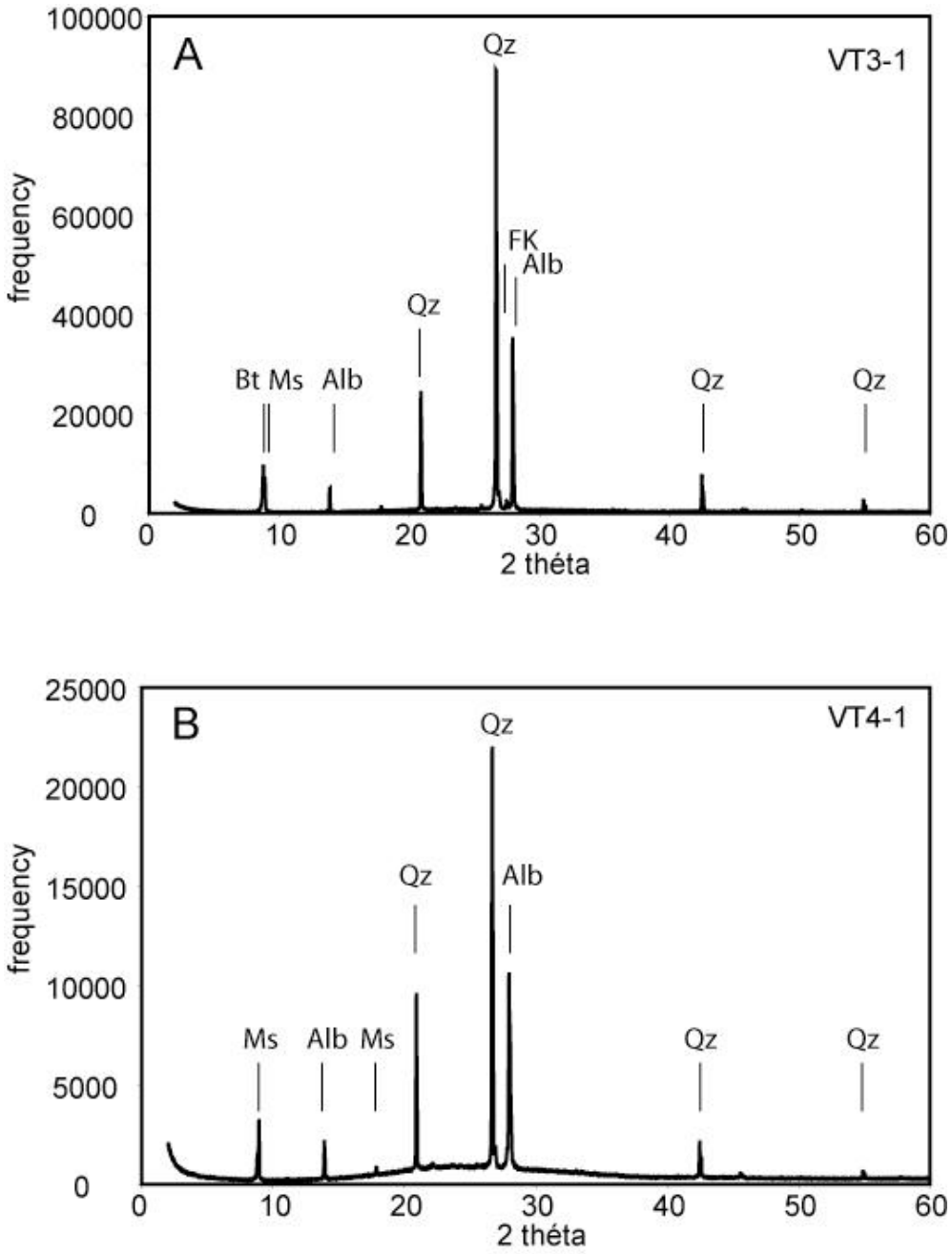


Figure III.21 : Diagrammes DRX des minéraux néoformés au point chaud des capsules. A) expérience avec de l'eau pure , γ∇T3. B) expériences avec un fluide naturel (fluide du Mont Blanc, γ∇T4).

Dans les expériences γ∇T3 et γ∇T4, plusieurs dizaines de milligrammes de minéraux ont précipité au point froid des capsules, ce qui suggère que les cinétiques de transport et de réactions sont élevées.

III.C.1.c Techniques analytiques utilisées

A la fin des expériences, trois techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les minéraux néoformés le long du tube, et surtout au point froid : la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse des compositions par spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS couplé au MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX).

Les observations par microscopie électronique à balayage et les analyses EDS ont été réalisées au GFZ à Potsdam (Allemagne) sur un système Zeiss DSM962. Elles ont permis d'identifier les phases majeures ayant cristallisé (feldspath, albite, quartz, et phyllosilicates). Cependant, la détermination exacte de la nature des phyllosilicates nécessite l'utilisation de techniques liées à la diffraction X. Ces analyses ont été réalisées au LGIT à Grenoble sur diffractomètre Siemens D5000 et diffractomètre Siemens D501.

III.C.2 Les cristallisations observées

III.C.2.a Matériel résiduel au point chaud (T = 500°C)

A l'issue des 6 semaines d'expérience, bien qu'une quantité non négligeable de matière ait cristallisé au point froid (plusieurs mg), il reste encore de la matière en abondance au point chaud. Chaque phase minérale constitutive du granite de départ est toujours présente au point chaud (figure III.21).

III.C.2.b Cristallisations au point froid (T = 350°C)

III.C.2.b.i Identification au MEB et analyses EDS

Les deux tubes γ∇T3 et γ∇T4 montrent des cristallisations semblables en microscopie électronique qui s'organisent essentiellement autour de quelques phases : quartz, feldspath alcalin (type adulaire), albite, mica et phyllosilicate interstratifié.

La figure III.22 représente les principales morphologies identifiées au MEB. Les parois de la capsule sont recouvertes d'associations à feldspath alcalin prismatique (probablement de l'adulaire), albite en petits grains, quartz bi-pyramidés lamellaires et micas en paillettes (figure III.22A). Cet ensemble est recouvert dans la partie la plus froide par une

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

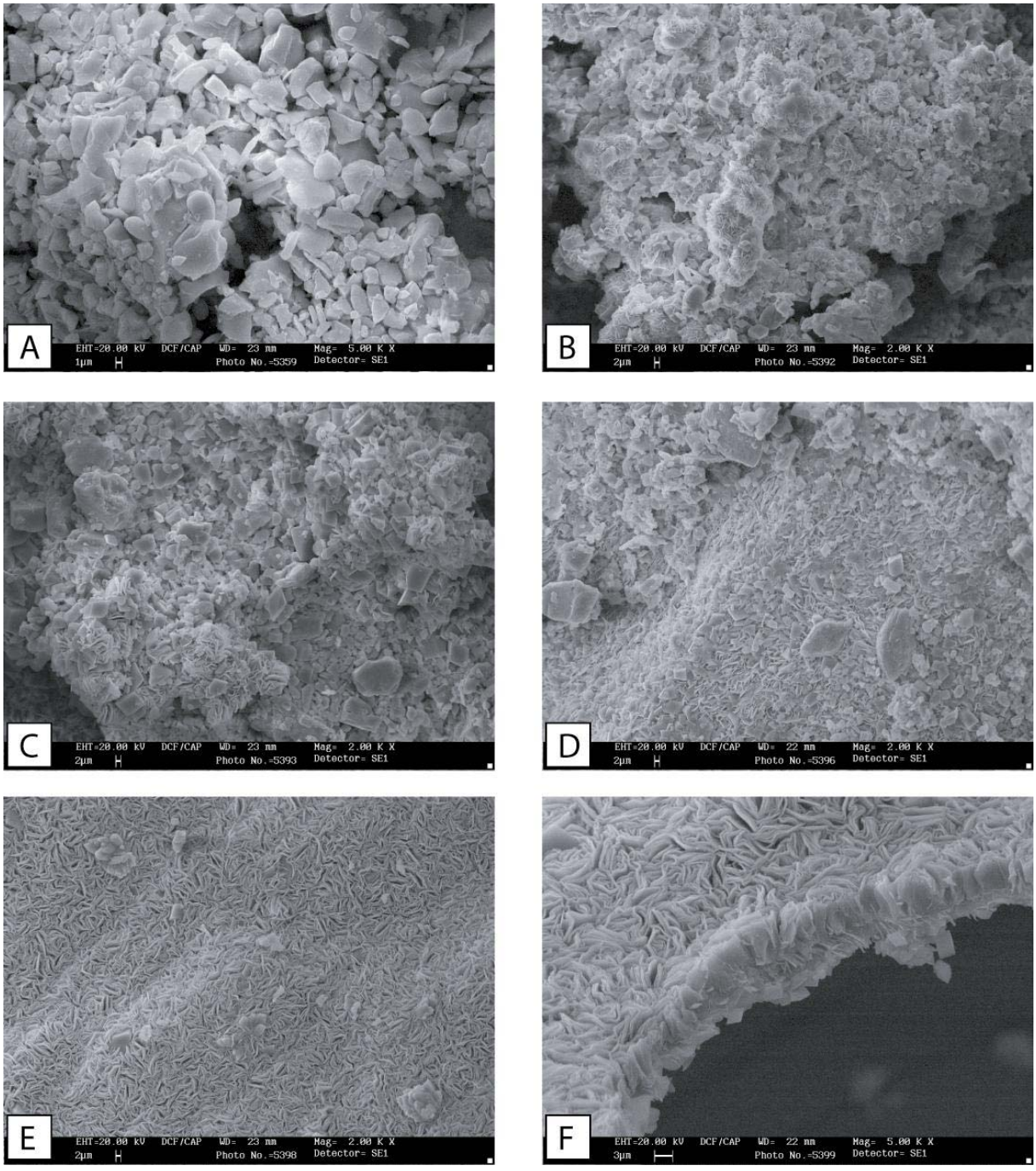


Figure III.22 : Photographies prises au MEB des cristallisations observées dans l'expérience γ∇T3 avec de l'eau pure (les morphologies des cristallisations observées dans γ∇T4 avec un fluide naturel sont similaires). A) Cristallisations observées au point chaud (essentiellement des feldspaths de type albite). Les photos B) à F) montrent les cristallisation observées au point froid. B) & C) Agrégats de feldspaths et de phyllosilicates. D) Précipitation de quartz bi-pyramidés lamellaires sur un tapis de feldspaths alcalins (adulaire). E) & F) Tapis de phyllosilicates (argiles) qui recouvrent les feldspaths et quartz de la photo D).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

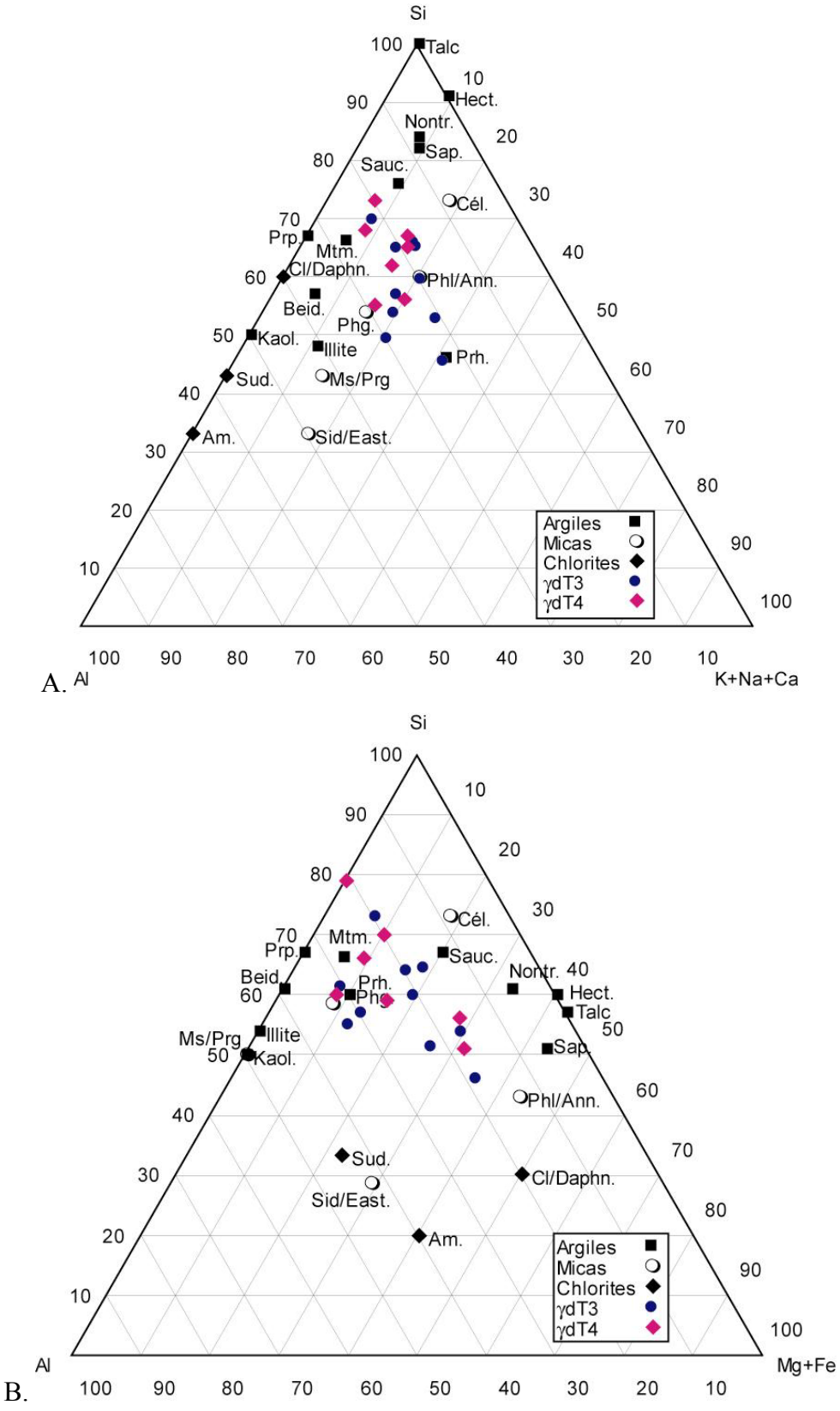


Figure III.23 : Composition chimique des phyllosilicates observés aux points froids des expériences γ∇T3 et γ∇T4. A) Teneur en éléments alcalins. B) teneur en éléments ferromagnésiens.

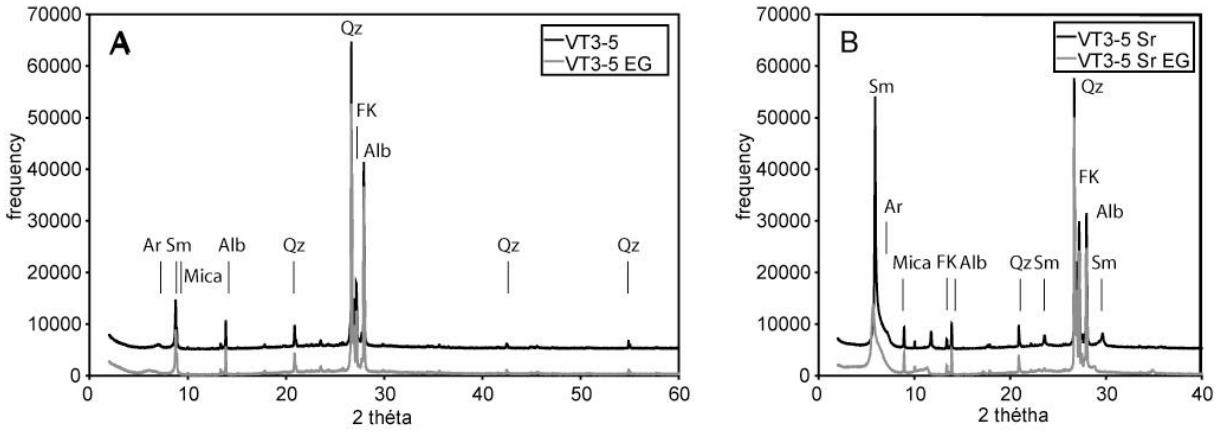


Figure III.24 : Diagrammes DRX des cristallisations observées au point froid de l'expériences γVT3 avec de l'eau pure. A) Spectres DRX avant saturation en strontium. B) Spectres DRX après saturation en strontium

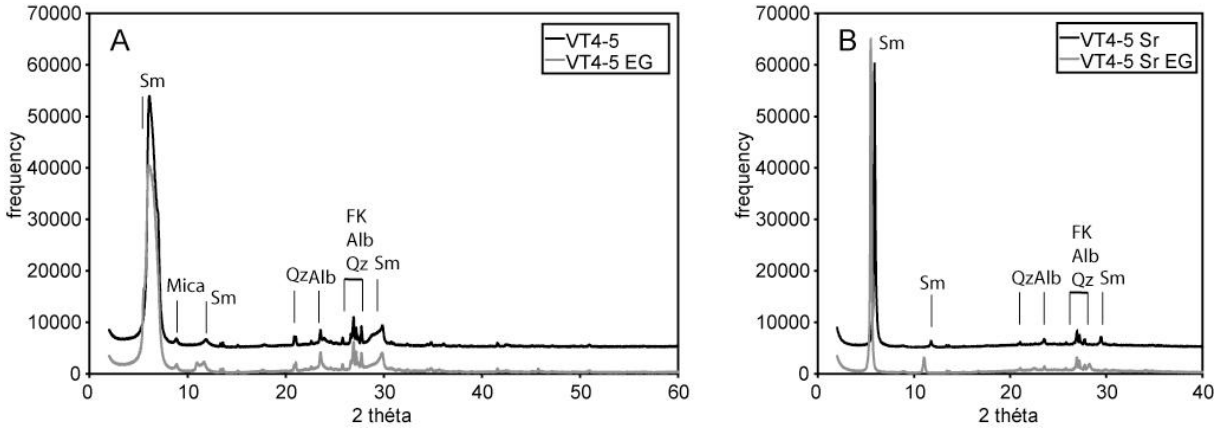


Figure III.25 : Diagramme DRX des cristallisations observées au point froid de l'expériences γVT4 avec un fluide naturel. A) Spectres DRX avant saturation en strontium. B) Spectres DRX après saturation en strontium

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

couche de phyllosilicates potassiques et/ou calciques plus sombres que l'association précédente (figure III.22A). Ces morphologies sont communes aux deux expériences.

L'analyse EDS des phyllosilicates identifiés au MEB a permis de déterminer la composition chimique de ces minéraux. Ces compositions sont reportées dans des diagrammes ternaires Si-Al-(K+Na+Ca) et Si-Al-(Mg+Fe) (figure III.23). Les compositions chimiques des phyllosilicates qui précipitent aux points froids des expériences γ∇T3 et γ∇T4 sont similaires. Les mêmes phases précipitent dans ces deux expériences malgré la différence existant au niveau de la composition chimique du fluide. La composition chimique du fluide n'a donc guère d'influence sur la nature des minéraux principaux néoformés.

III.C.2.b.ii Analyse DRX

Afin de déterminer plus exactement la nature des phyllosilicates qui précipitent aux points froids de chaque tube, nous avons effectué des analyses de diffraction aux rayons X. Outre les pics des minéraux principaux mis en évidence par microscopie électronique à balayage, nous pouvons distinguer sur les spectres plusieurs types de phyllosilicates qui diffèrent entre l'expérience avec de l'eau pure et celle avec un fluide riche en ions (figures III.24 & III.25).

Lorsque le solvant est de l'eau pure (expérience γ∇T3), deux pics apparaissent dans les diffractogrammes (figure III.24A) : un pic à 10 Å qui ne se décale pas après traitement à l'éthylène glycol et qui est quasiment superposé avec le pic des micas, et un second pic caractéristique d'argiles hydratées à 12.5 Å qui se décale vers 14.5 Å lorsque l'échantillon est traité à l'éthylène glycol. Il semble, d'après la figure III.24A, que ces pics soient corrélés avec un large pic de faible amplitude situé vers 27-28 Å. Si on sature l'échantillon en Sr (i.e., on sature l'espace interfoliaire des phyllosilicates par des ions Sr, afin de contraindre leur comportement), les pics décrits précédemment sont décalés (figure III.24B). Le pic à 10 Å se décale à 12.5 Å après saturation en Sr puis à 14 Å une fois traité à l'éthylène glycol. Ce pic est partiellement caché par le second grand pic situé à 14.7 Å qui est décalé à 15.5 Å après traitement à l'éthylène glycol. Le premier pic décrit caractérise vraisemblablement une argile de type smectite ne contenant pas d'ions interfoliaires, plutôt qu'un mica. Le second pic décrit correspond vraisemblablement à un interstratifié de feuillets gonflants et de feuillets non gonflants.

Lorsque le solvant est représenté par un fluide naturel, contenant plusieurs types de cations en solution, les phases argileuses sont sensiblement différentes de celles observées au

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

contact d'eau pure. Dans l'expérience γ∇T4, les spectres DRX montrent une raie de diffraction et d'intensité très importante situé vers 13.5 Å (figure III.25A). Cette raie résulte vraisemblablement de la superposition de plusieurs pics, comme l'indiquent les petits décrochements observables à 12.5 Å et à 15 Å. Lorsque l'échantillon est traité à l'éthylène glycol, on remarque un très faible décalage vers des distances plus élevées. Le pic situé à 12.5 Å n'est plus visible, le grand pic situé à 13.5 Å est décalé à 14 Å, et le pic à 15 Å est lui décalé à 16 Å. Si on sature les phyllosilicates en Sr, on ne distingue plus les différents pics, mais seulement un pic situé à 15 Å qui se décale à 16 Å après traitement à l'éthylène glycol (figure III.25B). Il semble donc qu'ici il n'y ait qu'un seul type de phyllosilicate de type smectite, mais que ces smectites contiennent plusieurs types de cations dans l'espace interfoliaire et qu'elles aient différents états d'hydratation.

III.C.3 Interprétations et conclusions

La réalisation d'expériences sous gradient de température permet d'observer les processus de dissolution, transport et précipitation dans un système fermé où les transferts résultent de variations de température. Ces expériences présentent donc une analogie directe avec le refroidissement d'un fluide (variations de température dans l'espace ou dans le temps), lié par exemple à la circulation d'un fluide profond et chaud qui se refroidit au cours de sa remontée vers la surface.

III.C.3.a Effet de la composition chimique du solvant

Malgré le fort rapport fluide-roche de nos expériences, la composition initiale du fluide utilisé n'a pas d'influence particulière sur la nature des minéraux néoformés au point froid de nos capsules (350°C). En effet, dans les deux expériences (avec eau pure et fluide du Mont Blanc), on observe la cristallisation de feldspath potassique, d'albite, de quartz, de mica et d'argiles (smectites et interstratifiés smectite/vermiculite). Seule la nature des cations présents dans l'espace interfoliaire des argiles diffère entre ces deux expériences. Avec de l'eau pure, deux types d'argiles se forment : la première ne possède pas de cations interfoliaires, alors que la seconde constitue un interstratifié entre des feuillets non gonflants (type vermiculite) et des feuillets gonflants (type smectite). Avec un fluide chargé en ions, un seul type d'argile se forme. Ce sont des argiles peu gonflantes (interstratifié de smectite/vermiculite) possédant probablement plusieurs types de cations interfoliaires tels que Na^{+}, Ca^{2+}, Li^{2+}, K^{+} qui sont présents en solution dans le fluide.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

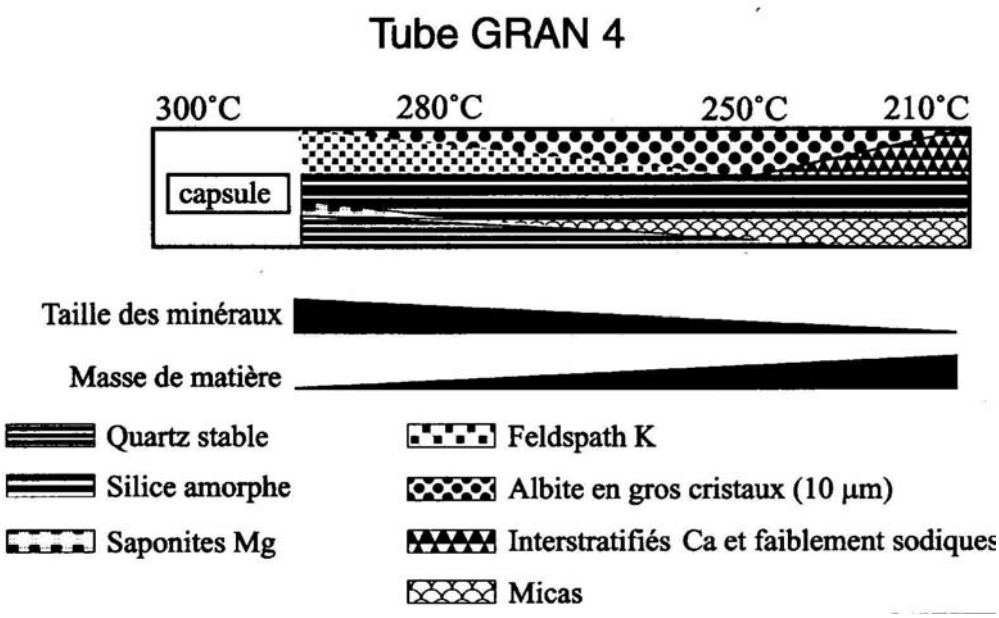


Figure III.26 : Répartition schématique des minéraux secondaires observé dans le tube GRAN 4 de Baldeyrou *et al.* (2003) . Il s'agit d'une expérience similaire à celles réalisées pour cette étude, à partir de poudre du granite de Soultz-sous-Forêts, entre 300°C et 200°C à 60 MPa.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

La similitude des résultats entre les deux expériences (H_2O ou fluide du Mont Blanc) indique que *la composition chimique du fluide à partir duquel se forment les minéraux au point froid est rapidement tamponnée par le granite qui est au point chaud*.

III.C.3.b La mobilité des éléments en solution

Le fait que la composition des minéraux néoformés soit similaire à la composition du granite de départ montre que *tous* les éléments majeurs sont mobiles et donc réactifs avec la phase fluide. C'est notamment le cas de l'aluminium qui est souvent considéré comme inerte dans la plupart des interactions fluide-roche (p.ex., Gresens, 1967 ; Kerrich *et al.*, 1977 ; Gratier, 1984 ; Sketchley & Sinclair, 1986), et qui est immobile dans le cas des épisyénites et des zones de cisaillement du Mont Blanc. Pourtant, la mobilité de l'aluminium a déjà été observée au cours d'autres expériences sous gradient de température (Goffé *et al.*, 1987 ; Robert & Goffé, 1993 ; Vidal & Durin, 1999 ; Baldeyrou *et al.*, 2003) comme dans des certains systèmes naturels (p.ex., Ague, 1991). Les expériences antérieures (p.ex., Vidal & Durin, 1999) indiquent que la mobilité de l'aluminium est étroitement corrélée avec celle des alcalins en particulier celle du potassium. En effet, la présence d'alcalins permet de former des complexes alumino-alcalins tels que $KAl(OH)_4$ ou $NaAl(OH)_4$ qui sont plus solubles et mobiles que AlO(OH). L'apparition de tels complexes contrôle et favorise la solubilité de l'aluminium (Anderson & Burnham, 1983 ; Diakonov *et al.*, 1996 ; Vidal & Durin, 1999). Toutes les argiles néoformées au point froid de nos capsules ont des rapport K:Al variant de 2:3 à 3:3. La mobilité de l'aluminium est donc bien corrélée avec celle des alcalins. Dans nos expériences des complexes alumino-alcalins se forment au point chaud des capsules, puis sont transportés vers le point froid où ils sont dissociés. Les ions libérés par cette dissociation sont ensuite incorporés dans différentes phases alumineuses néoformées (phyllosilicates, micas, feldspaths).

III.C.3.c Stabilité des phyllosilicates : implications pour la formation des épisyénites et des zones de cisaillement

Des expériences similaires aux nôtres ont été réalisées par Baldeyrou *et al.* (2003) à plus basses températures (300-200°C) à partir de poudre du granite de Soultz-sous-Forêts. A 300°C ces expériences indiquent la précipitation massive de quartz et de feldspaths alcalins, ainsi que l'apparition de smectites tri-octaédriques (figure III.26). Lorsque la température diminue, ces minéraux disparaissent et de l'albite apparaît (elle est la plus abondante vers

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

250°C) ainsi que des micas. A 200°C, l'albite disparaît au profit des phyllosilicates (micas et smectites di-octaédriques). Les précipitations observées dans le granite de Soultz-sous-Forêts concordent avec la séquence de cristallisation obtenue expérimentalement, qui simule le refroidissement d'un fluide. Les minéralisations secondaires observées dans ce granite résultent donc bien de la précipitation de matière à partir d'un fluide qui se refroidit. Les expériences modèlent donc bien la réalité puisque le granite de Soultz-sous-forêts est situé sur un site géothermal, et par conséquent est soumis à une forte circulation de fluides.

D'après la séquence de cristallisation obtenue à plus haute température à partir du granite du Mont Blanc, si les précipitations alpines sont dues au refroidissement d'un fluide profond, on devrait observer à 350°C la précipitation de quartz, de feldspath alcalin, d'albite, de mica et de phyllosilicate (smectite). Or que se soit dans les zones de cisaillement comme dans les épisyénites, on n'observe pas de telles précipitations. En effet, dans les zones de cisaillement, malgré la précipitation de chlorite et de muscovite, l'étude des bilans de masse n'indique pas d'enrichissement systématique en silice, sodium, potassium ou en fer comme le suggère les expériences. La différence observée entre la minéralogie des zones de cisaillement (ou veines) et la séquence de cristallisation déterminée expérimentalement indique donc soit que ces structures se sont formées à une température supérieure à 350°C, soit qu'elles ne se sont pas formées à partir du refroidissement d'un fluide d'origine profonde. Le fait que les bilans de masse des zones de cisaillement n'indiquent pas d'enrichissements systématiques semble plus favorable au fait que la formation des zones de cisaillement ne nécessite pas le refroidissement d'un fluide extérieur mais qu'elle puisse se faire en système clos. *L'hypothèse avancée dans le chapitre II.E comme quoi la déformation contrôle la minéralogie des zones de cisaillement semble donc ici confirmée.*

La différence existant entre la minéralogie des différentes structures alpines et la séquence de cristallisation prédite par nos expériences *confirme l'absence d'une circulation fluide significative dans le massif du Mont Blanc* au cours de leur mise en place. ***La minéralogie des zones de cisaillement et des veines alpines est donc essentiellement contrôlée par la déformation (i.e., en système clos).***

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.D Efficacité des transports de matière diffusifs

La modélisation analogique des processus de dissolution et de précipitation dans des systèmes en déséquilibre thermodynamique a été décrite dans les deux chapitres précédents. Pour contraindre tous les mécanismes qui interviennent lors des transferts de matière, il reste encore à modéliser le transport des éléments dissous.

L'étude de terrain montre que plusieurs structures alpines du massif du Mont Blanc, pour lesquelles des transferts de matière ont été identifiés, résultent de faibles interactions fluide-roche faisant probablement intervenir des quantités limitées de fluide. Dans les épisyénites et certaines zones de cisaillement, le transport est donc probablement diffusif. Les expériences décrites dans le chapitre précédent montrent que les cinétiques de transport sont importantes. Cependant, peu de données existent sur les coefficients de diffusion à moyenne température. Il est par conséquent difficile de modéliser ces expériences. Nous avons donc réalisé d'autres expériences dans le but de déterminer le coefficient de diffusion des espèces majeures aux conditions de pression et de température calculées pour les structures alpines dans le massif du Mont Blanc.

Nous avons choisi ici de tester un nouveau dispositif expérimental tout en étudiant la diffusivité de la silice. Le choix de la silice semble évident car il s'agit de l'élément le plus abondant dans la croûte continentale et qu'elle est aisément mobilisée par les fluides. De plus, la silice est l'élément le plus mobilisé dans les épisyénites (ses variations sont responsables à elles seules des changements de volume et de masse observés). Plusieurs études ont déjà été réalisées pour déterminer le coefficient de diffusion de la silice pour des conditions P-T très différentes, ce qui permet de faire des comparaisons entre nos résultats expérimentaux et les données de la littérature (p.ex., Walton, 1960 ; Applin ; 1987 ; Watson & Wark, 1997).

III.D.1 Dispositif expérimental

III.D.1.a Protocole expérimental

Pour déterminer le coefficient de diffusion d'éléments dissous, nous nous sommes inspirés du protocole expérimental utilisé par Watson & Wark (1997). Le dispositif expérimental est basé sur les mêmes principes que celui que nous avons utilisé au chapitre III.C pour étudier les précipitations de phases : il utilise un gradient thermique comme moteur des transferts. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est représenté par la figure III.27.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

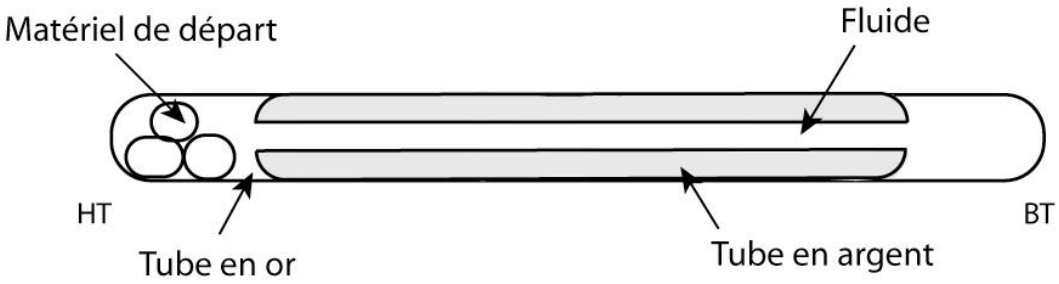


Figure III.27 : Dispositif expérimental utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion d'espèces dissoutes sous un gradient de température. HT : haute température, BT : basse température.

Comme dans le chapitre III.C, nous avons utilisé un tube en or de 10 cm de long afin d'obtenir un gradient de température suffisamment large pour initier des transferts de matière significatifs. Au centre de ce tube, nous avons placé un tube en argent de 7 cm de long et 2 mm de diamètre interne, ajusté aux dimensions internes du tube en or. Le tube en argent permet d'éviter l'écrasement du tube en or au cours de l'expérience et de maintenir un diamètre constant (la pression est alors uniquement transmise par la déformation des extrémités). Nous verrons par la suite que la quantification du coefficient de diffusion nécessite d'avoir un diamètre constant.

Des grains de quartz synthétique sont placés au point chaud, puis le tube est rempli d'environ 400 µl d'eau déionisée. Une fois soudé, l'assemblage expérimental est placé dans un autoclave à joints froids horizontal identique à ceux utilisés dans le chapitre III.C. Du fait de l'absence de silice au point froid, il se crée un déséquilibre en terme de potentiel chimique qui initie la dissolution du quartz au point chaud, le transport des éléments dissous le long du tube en argent et la précipitation de quartz secondaire au point froid. La géométrie du dispositif (capsule allongée maintenue horizontale) a été choisie dans le but d'éviter le développement de cellules de convection. En effet, le rapport de forme du tube (10 cm de long et 2 mm de diamètre), ainsi que l'orientation horizontale du gradient de température ne semble pas favorable au développement de la convection. Ce point est essentiel dans l'interprétation des expériences et sera discuté plus en détail par la suite. Comme pour l'étude de la précipitation, ces expériences ont été réalisées aux conditions de pression et de température calculées dans les structures alpines du Mont Blanc : P = 300 MPa, T_{PC} = 550°C et T_{PF} = 400°C.

A l'issue des expériences, les capsules sont percées et placées à l'étuve à 120°C jusqu'à ce que tout le fluide présent dans le tube soit évaporé. Une fois le fluide évaporé, les capsules sont coupées en trois morceaux (extrémité chaude, tube en argent, et extrémité froide) et pesées afin de déterminer la quantité de silice dissoute, précipitée, et en solution. Le matériel présent dans chaque segment est ensuite prélevé et chaque section du tube rincée à l'acide. Une pesée est effectuée (au centième de mg près) à chaque opération de manière à déterminer la quantité de silice transportée du point chaud vers le point froid du tube.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

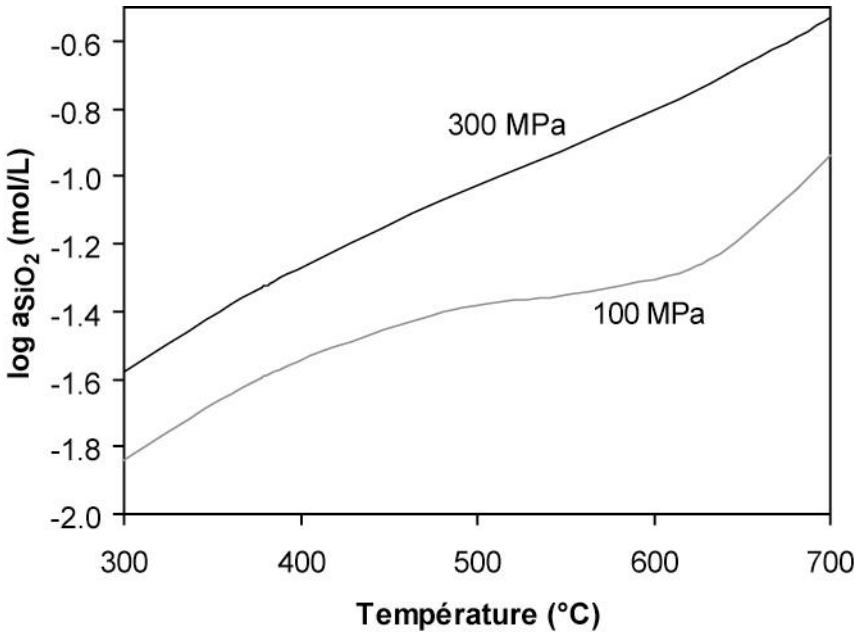


Figure III.28 : Digramme de l'activité de la silice en fonction de la température à 100 et 300 MPa.

Tableau III.4 : Conditions des expériences réalisées pour mesurer la diffusivité de la silice à 300 MPa. Sont représentées en italique les expériences ayant permi de déterminer un coefficient de diffusion effectif.

P=300 MPa		Fluide	HT(°C)	BT(°C)	Durée
Grains de	QdTW1	H2O	500	450	4 sem.
quartz	QdTW2	H2O	500	450	5 sem.
Poudre de	QdTW3	H2O	500	450	6 sem.
quartz	*QdTW4*	*H2O*	*550*	*400*	*6 sem.*
	QdTW5	H2O	500	400	5 j.
Poudre de	QdTW6	H2O	500	350	5 j.
quartz	QdTW7	H2O	500	400	3 sem.
+capsule	*QdTW8*	*H2O*	*550*	*400*	*3 sem.*
	QdTW9	*H2O*	*550*	*400*	*2 sem.*
	QdTW10	*H2O*	*550*	*400*	*2 sem.*
idem + nucléus	QdTW11	H2O	550	400	5 j.
	QdTW12	*H2O*	*550*	*400*	*10 j.*

Sont représentées en italique les expériences ayant permis de déterminer un coefficient de diffusion effectif

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

III.D.1.b Estimation du coefficient de diffusion : principe théorique

Le flux de matière dans une système soumis à un gradient de température est lié d'une part à l'existence d'un gradient de concentration entre le point chaud (PC) et le point froid (PF) et d'autre part à l'existence du gradient de température (effet Soret ou thermodiffusion) :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i D_T \frac{\partial T}{\partial x} \qquad \text{(III.8)}$$

avec D_T le coefficient de thermodiffusion et T la température. Cependant, on peut faire l'hypothèse que l'effet de la thermodiffusion est faible et qu'elle n'est responsable que d'une faible variation de concentration (Baldeyrou, 2003). Ainsi, la thermodiffusion peut être négligée devant la diffusivité de Fick.

Par définition le flux de matière (J_i) existant entre le PC et PF dans un système uniquement diffusif est défini par la relation suivante :

$$J_i = \frac{\Delta m_i}{At} = D_i \frac{\Delta a_i}{L} \qquad \text{(III.9)}$$

avec J_i le flux de matière ($g.cm^{-2}.s^{-1}$), Δm_i la quantité de matière transportée entre le PC et le PF (g), A la section du chemin de diffusion (cm^2), t la durée de la diffusion (s), D_i le coefficient de diffusion de l'élément i ($cm^2.s^{-1}$), Δa la différence d'activité entre les deux points PC et PF ($g.cm^{-3}$) et L la distance de diffusion (cm). Selon notre protocole expérimental, Δm_i est déterminé par bilan de matière (pesées), A, L et t sont connus, et Δa_i est donné par la thermodynamique (figure III.28). Ainsi, en supposant que toute la matière soit bien transportée par diffusion, nous pouvons donc déterminer le coefficient de diffusion de la silice pour une gamme de pression et de température donnée.

III.D.1.c Amélioration du dispositif expérimental

Plusieurs expériences ont été réalisées dans les mêmes gammes de pression et de température afin d'améliorer le dispositif expérimental. Nous avons ainsi testé d'une part l'effet de la surface d'activation de la dissolution (et donc le contrôle cinétique de la dissolution sur la réaction globale de dissolution-transport-précipitation), l'effet du gradient de température ainsi que l'effet de la nucléation. Après plusieurs expériences, il apparaît que le transport est le plus efficace lorsque les conditions suivantes sont respectées :

- le matériel de départ doit être réduit en poudre fine (ici, env. 60 μm) afin d'augmenter la surface d'échange (surface d'activation de la dissolution) avec le fluide et que les transferts ne soient pas limités par la dissolution.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

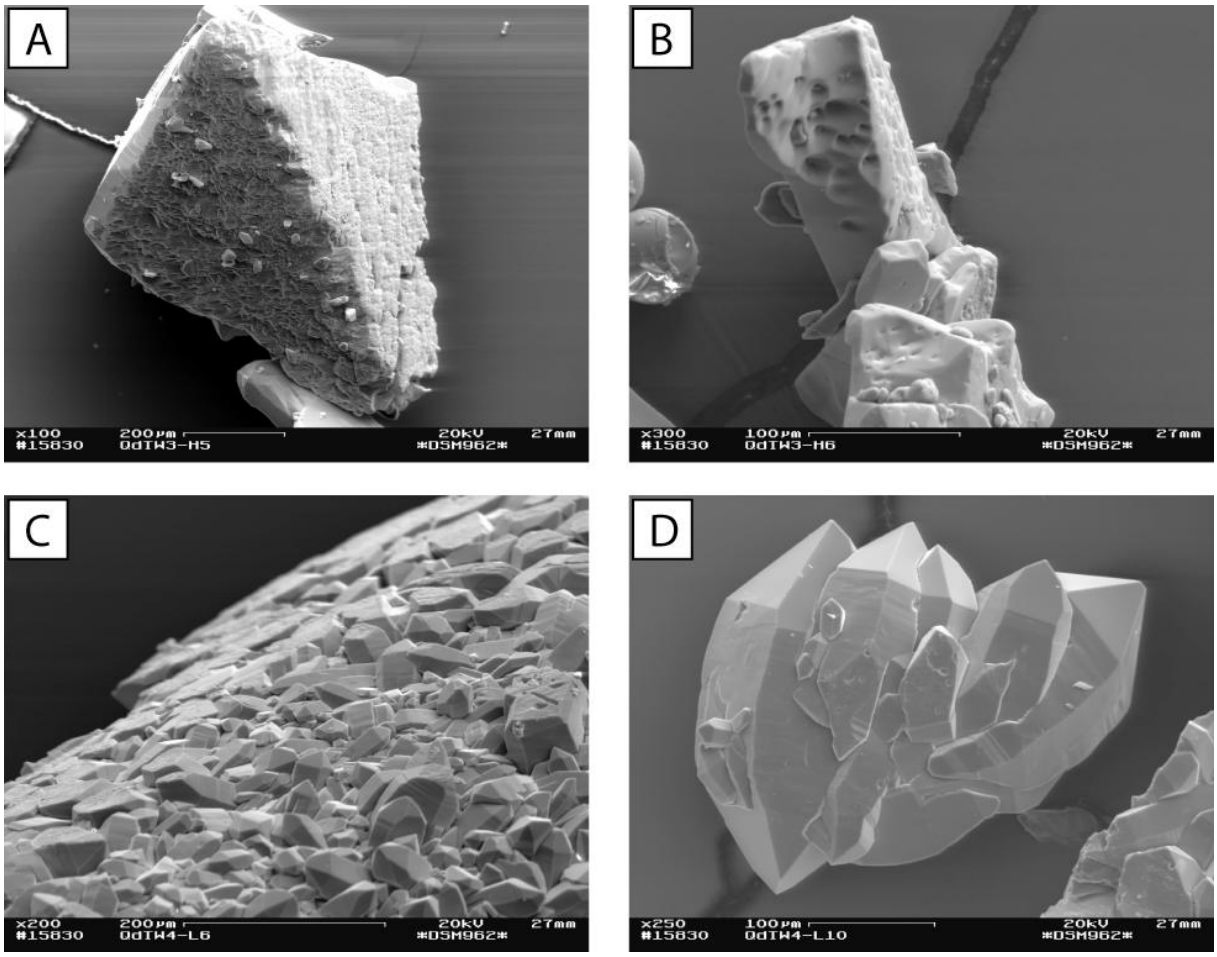


Figure III.29 : Photos des points chauds et froids des tubes en or des manips de détermination de la diffusivité de la silice. A) & B) Traces de dissolution sur les bouts de quartz synthétiques restant au point chaud. C) & D) quartz néoformés au point froid.

Tableau III.5 : Diffusivité de la silice calculées expérimentalement.

	QdTW4	QdTW8	QdTW9	QdTW12
	poudre	+ capsule	+ capsule	+ nucléus
Mo (mg)	90.99	96.78	95.09	95.09
Md (mg)	90.99	96.39	72.55	72.55
Mp (mg)	82.94	90.09	61.01	61.01
$DSiO_2$ (m^2/s)	$1.8\ 10^{-7}$	$3.9\ 10^{-7}$	$4.5\ 10^{-7}$	$5.5\ 10^{-7}$

Mo, la masse de quartz initiale; Md la masse de quartz dissoute au point chaud et
Mp la masse de quartz précipitée au point froid

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

- la poudre doit être placée dans une capsule perforée afin d'éviter qu'elle ne soit transportée mécaniquement lors du maniement du tube.
- les perforations de la capsule doivent être suffisamment larges et nombreuses pour que le transfert vers l'extérieur de la capsule ne soit pas limitant, mais elles ne doivent cependant pas permettre au matériel de s'en échapper mécaniquement. Les capsules internes ont donc été perforées à l'aide d'une aguille fine (> 60 trous de quelques dixièmes de millimètres).
- la présence au point froid (PF) de grains de silice servant de nucléi à la précipitation de silice évite que la cinétique de nucléation soit limitante. Cependant, on verra que cette dernière condition n'a que peu d'effet sur la réaction globale. La nucléation n'est donc pas un facteur limitant à l'inverse de la dissolution.

III.D.2 Résultats expérimentaux : estimation d'un coefficient de diffusion

Les conditions des différentes expériences réalisées sont reportées dans le tableau III.4. Seules les expériences sous une différence de température de 150°C ont montré des transports de matière significatifs qui ont permis l'estimation de coefficients de diffusion effectifs calculés en négligeant la convection. Dans ces expériences, on identifie clairement au MEB des quartz secondaires bi-pyramidés qui ont précipité au point froid, alors que des structures de dissolution sont clairement visibles au point chaud (figure III.29). Les autres expériences bien que présentant des traces de dissolution au point chaud ne montrent aucune trace de recristallisation au point froid. Q∇TW6, qui n'a duré que 5 jours, ne présente pas de phase néoformée au point froid alors que 10 mg de silice ont été dissous au point chaud. Cette expérience ne peut donc pas servir à estimer un coefficient de diffusion.

Les coefficients de diffusion effectifs estimés pour les expériences Q∇TW4, Q∇TW8, Q∇TW9 et Q∇TW12 sont reportées dans le tableau III.5. Dans les expériences Q∇TW4 et Q∇TW8 qui ont duré respectivement 6 et 3 semaines, on observe une importante quantité de matière ayant précipité au point froid, mais toute la matière a été dissoute au point chaud. A partir de ces expériences nous obtenons des coefficients de diffusion effectifs de $1.8\ 10^{-7}\ m^2.s^{-1}$ et $3.9\ 10^{-7}\ m^2.s^{-1}$ qui sont des valeurs minimales. Dans l'expérience Q∇TW9 qui a duré 2 semaines, une petite quantité de matière a été dissoute au point chaud et a précipité au point froid. Le coefficient de diffusion déduit de cette expérience est de $4.5\ 10^{-8}\ m^2.s^{-1}$. Cette valeur est basée sur l'hypothèse que les cinétiques de dissolution et de précipitation ne sont pas des facteurs limitants. L'expérience ayant le dispositif le mieux

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tableau III.6 : Comparaison des coefficients de diffusion de la silice mesurées dans cette étude avec les données de la littérature.

Références	$DSiO_2$ (m^2/s)
Cette étude (550°C-300 MPa)	***2-5.5 10^{-7}***
CRC Handbook, 1975 (25°C)	10^{-11}
CRC Handbook, 1975 (500°C)	10^{-10}
Aerstens *et al.,* 2003 (T?)	1-6 10^{-10}
Dysthe *et al.*, 2002 (film fluide, 300°C)	10^{-9}
Applin, 1987 (25°C)	2 10^{-9}
Walton, 1960 (500-400°C - 250 MPa)	1-2 10^{-8}
Watson & Wark, 1997 (600-500°C - 600 MPa)	2 10^{-8}
Oelkers & Helgeson, 1987 (500-400°C?)	2.5 10^{-8}
Goffé et al., 1987 (500-400°C - 300 MPa)	*~2 10^{-7}*

adapté est Q∇TW12 pour laquelle des nucléi ont été introduits à l'extrémité froide du tube. Dans cette expérience qui a duré 10 jours, une grande quantité de silice a précipité au point froid, mais il reste cependant une quantité non négligeable de quartz au point chaud. Le coefficient de diffusion calculé dans cette expérience est de 5.5 10^{-7} $m^2.s^{-1}$.

III.D.3 Comparaison avec les données issues de la littérature

Trois expériences (Q∇TW4, Q∇TW8 et Q∇TW12) permettent donc de calculer des coefficients de diffusion effectifs compris dans l'intervalle 2 $10^{-7} < D_{H4SIO4} < 5.5\ 10^{-7}$ $m^2.s^{-1}$, ce qui est **un ordre** de grandeur supérieur à ceux trouvés dans la littérature (tableau III.6). La valeur estimée par l'expérience Q∇TW9 est quant à elle proche des valeurs trouvées dans la littérature (tableau III.6). En se basant sur l'hypothèse que le transport est uniquement diffusif, essayons de comprendre pourquoi nos résultats sont plus élevés que les autres résultats expérimentaux.

Le coefficient de diffusion est lié à la température par une relation de type loi d'Arrhenius :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{A^* + PV^*}{RT}\right) \qquad \text{(III.10)}$$

où D_i^0 est le coefficient de diffusion standard de l'espèce i, A^* représente la surface d'activation, P la pression, V^* le volume d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température (p.ex., Oelkers & Helgesson, 1988).

Le coefficient de diffusion est également liée à la température et à la viscosité du fluide par la loi de Nernst-Einstein :

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta(T)R} \qquad \text{(III.11)}$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique du solvant (qui diminue avec l'augmentation de température) et R le rayon de la particule diffusante. Les équations III.10 et III.11 indiquent que le coefficient de diffusion augmente avec la température.

Les variations observées entre nos résultats expérimentaux (550-400°C) et les coefficients de diffusion de la silice obtenue à 25°C peuvent donc s'expliquer au moins qualitativement par la différence de température (équations III.10 et III.11). Par contre, nos résultats restent incompatibles avec ceux de Watson & Wark (1997) qui obtiennent des coefficients de diffusion inférieurs aux nôtres, même pour des températures plus élevées. Le

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

coefficient de diffusion estimé par Dysthe *et al.* (1997) est 1000 fois plus faible que le nôtre, car il a été estimé pour T = 25°C, dans un milieu très confiné (film fluide). Dans un film fluide très fin, la taille des particules est du même ordre de grandeur que les dimensions du chemin de diffusion, de sorte que les particules ne pouvant pas diffuser facilement, la diffusion est ralentie.

Nos expériences ont été réalisées selon un protocole et sous des conditions P-T similaires à celles utilisées par Goffé *et al.* (1987). Si on considère que le transport est uniquement diffusif, d'après l'équation III.9, le coefficient de diffusion effectif de la silice estimé dans leurs expériences serait de l'ordre de $2\ 10^{-7}$ $m^2.s^{-1}$, c'est-à-dire proche de nos estimations. Cette valeur étant supérieure au coefficient de diffusion donné par Oelkers & Helgesson ($2.5\ 10^{-8}$ m^2s^{-1} ; 1988), Goffé *et al.* (1987) ont cependant supposé qu'un tel coefficient de diffusion n'était pas réel et que la convection n'était pas négligeable.

Le coefficient de diffusion déduit de l'expérience Q∇TW9 est proche des valeurs trouvées dans la littérature (1-3 10^{-8} m^2s^{-1}, Watson & Wark, 1997), alors que les valeurs déterminées par les expériences Q∇TW4, Q∇TW8 et Q∇TW12 sont un ordre de grandeur plus élevé. Seule la taille des perforations de la capsule interne diffère entre ces expériences. Dans l'expérience Q∇TW9, les perforations de la capsule interne étaient plus fines que dans les autres expériences, ce qui a probablement ralenti le flux de silice hors de celle-ci.

D'après l'équation III.10, la différence observée entre nos expériences et les données de la littérature pourrait également s'expliquer par des différences de surface d'activation. En effet, toutes nos expériences ont été réalisées à partir de grains de quartz finement broyés. Même si la surface d'activation n'a pas été mesurée, elle peut être estimée à environ 22 cm^2 (pour 100 mg de quartz de 10-400 µm ; Tester *et al.*, 1994). La surface d'activation du quartz dans les expériences de Watson & Wark (1997) est beaucoup plus faible (moins de 7 cm^2 voire moins de 2 cm^2 pour 30 mg de quartz de moins de 500 µm). Cette différence peut en partie expliquer le plus faible coefficient de diffusion (flux plus faible) obtenu par ces auteurs, car le flux de matière serait limité par la cinétique de dissolution. Nos résultats (D_{H4SIO4} = 2-5.5 10^{-7} $m^2.s^{-1}$) seraient alors plus proches de la réalité car ils ne sont pas limités par les cinétiques de réaction.

III.D.4 Importance relative de la convection

Les mesures de coefficient de diffusion que nous obtenons par le biais de cette étude expérimentale sont au minimum un ordre de grandeur supérieur à celles obtenues par d'autres

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

auteurs. Plutôt que de discuter de coefficient de diffusion réel, il est plus correct d'utiliser le terme de coefficient de diffusion effectif pour nos résultats car nous ne connaissons pas l'importance de la convection dans notre dispositif. Avant d'extrapoler nos résultats aux domaine naturel, il est nécessaire d'estimer l'importance du possible transport par convection dans nos expériences.

Intéressons nous dans un premier temps au nombre de Schmidt, qui est défini par le rapport des effets visqueux (viscosité cinématique ν) sur les effets de diffusion chimique (coefficient de diffusion D_i, équation I.24). A 550°C, $\nu = 1.28\ 10^{-7}\ m^2.s^{-1}$. Si on suppose que le transport de silice est uniquement diffusif dans nos expériences, alors $D = 3.9\text{-}5.5\ 10^{-7}\ m^2.s^{-1}$, ce qui correspond à un nombre de Schmidt Sc = 0.23-0.33. Dans ce cas, la diffusion chimique serait donc trois à quatre fois plus efficace que la convection pour transporter les éléments en solution. Les expériences de Watson & Wark (1997) déterminent un coefficient de diffusion en utilisant l'équation III.9, pour des conditions P-T proches des nôtres et donc une viscosité du fluide équivalente. Pour un coefficient de diffusion estimé par ces auteurs ($D = 3\ 10^{-8}\ m^2.s^{-1}$) Sc = 4.27, ce qui signifie que la convection est quatre fois plus efficace que la diffusion chimique. Il semble donc que la convection ne soit pas négligeable dans les expériences réalisées par Watson & Wark (1997) et que le coefficient de diffusion estimé par ces auteurs ne soit pas un coefficient de diffusion réel mais un coefficient de diffusion effectif (diffusion + convection).

Dans nos expériences, il semble que le transport par diffusion soit sensiblement plus efficace que le transport par convection. Cependant, ***l'effet de la convection ne doit pas être négligé***.

Alboussière *et al.* (1999) ont étudié l'effet de la convection et de la thermodiffusion sur les mesures de coefficients de diffusion dans des métaux liquides. La géométrie du dispositif utilisé pour leur étude est similaire à la notre : un système tubulaire horizontal. Pour cette géométrie, ils ont pu déterminer une relation entre le coefficient de diffusion effectif mesuré et le coefficient de diffusion réel de la forme :

$$D_{eff} = D\left(1 + \frac{7(Gr.Sc)^2}{11796480}\right) \qquad \text{(III.12)}$$

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

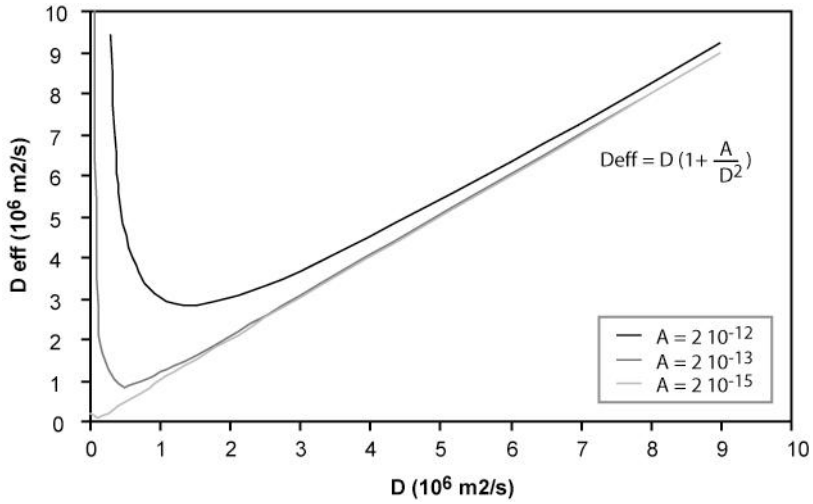


Figure III.30 : Représentation graphique du coefficient de diffusion effectif en fonction du coefficient de diffusion réel pour différents nombres de Grashof. L'équation III.12, issue de nos données expérimentale est représentée en noir. En gris sont représentées les courbes tracées en diminuant le diamètre du tube en argent : pour un diamètre 1.5 mm, $A = 2\ 10^{-13}$, et pour un diamètre de 1 mm, $A = 2\ 10^{-15}$.

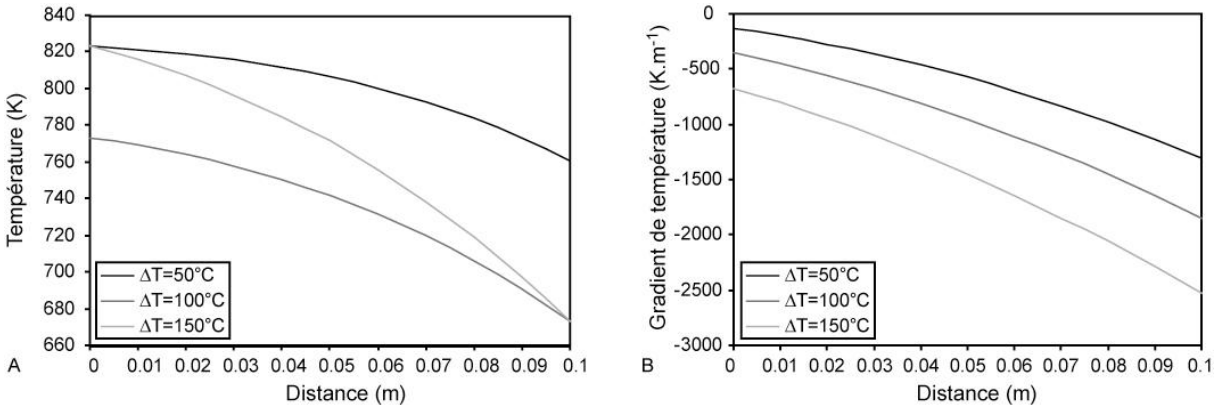


Figure III.31 : A) variations de température dans l'autoclave pour les différentes expériences réalisées. B) Formes des gradients de température correspondants aux profils précédents.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

où D_{eff} et D sont respectivement le coefficient de diffusion effectif mesuré et le coefficient de diffusion réel, Sc le nombre de Schmidt et Gr le nombre de Grashof défini par :

$$Gr = \frac{\alpha g \nabla T H^4}{\nu^2} \qquad \text{(III.13)}$$

avec α le coefficient d'expansion thermique, g la gravité, ∇T le gradient de température, H le diamètre interne du chemin de diffusion (ici, le diamètre interne du tube en argent), ν la viscosité cinématique et D le coefficient de diffusion réel. Dans l'équation III.12, le second terme entre parenthèse représente l'effet de la convection dans la géométrie décrite ci-dessus, pour un gradient de température linéaire (Alboussière *et al.*, 1999 pour plus de détails).

Il est donc possible en utilisant l'équation III.12 d'estimer le coefficient réel de diffusion de la silice à partir du coefficient de diffusion mesuré. Comme la plupart des paramètres qui interviennent dans l'équation III.12 varient avec la température, nous avons choisi pour ce calcul d'utiliser dans un premier temps les valeurs moyennes de ces paramètres à 550 et 400°C pour une pression de 300 MPa. Les paramètres suivants ont été utilisés (données thermodynamiques de l'eau issues du site internet NIST*):

$\alpha = 0.001016493\ K^{-1}$

$g = 9.81\ m.s^{-2}$

$\nabla T = 15\ K.cm^{-1} = 1500\ K.m^{-1}$

$H = 2\ mm = 2\ 10^{-3}\ m$

$\nu = 1.29973\ 10^{-7}\ m^2.s$

L'équation III.13 s'écrit alors :

$$D_{eff} = D\left(1 + \frac{2.10^{-12}}{D^2}\right) \qquad \text{(III.14)}$$

La représentation graphique de l'équation III.14 est donnée en figure III.30. Sur cette figure, la partie décroissante correspond au domaine de convection pure ($D_{eff} >> D$) et la partie croissante de pente 1 correspond à la diffusion pure ($D_{eff} = D$). La courbe passe par un minimum qui correspond au domaine où diffusion et convection sont de même importance. Malheureusement, cette méthode ne nous permet pas de déterminer quel processus de transport domine dans notre système. En effet, le minimum que nous calculons ici est beaucoup plus élevé que les mesures de coefficients de diffusion que nous avons pu estimer expérimentalement. L'équation III.14 n'est donc pas parfaitement adaptée à notre système. La différence résulte possiblement de la forme du gradient de température (figure III.31), qui est

* http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

intégrée dans la constante placée au numérateur dans l'équation III.14. En effet, le gradient de température est un paramètre très important qui est élevé au carré dans les équations III.12 et III.8. Or, pour le calcul de l'équation III.14, on utilise un gradient de température linéaire, ce qui ne reflète pas la réalité de nos expériences. Cependant, des coefficients de diffusion « réalistes sont obtenus en changeant légèrement les nombres de Grashof et de Schmidt. Une faible variation de l'un des paramètres de l'équation III.12, par exemple le diamètre interne du tube en argent, permet de réduire le numérateur de l'équation III.14 (figure III.30). Dans ce cas, le minimum de la courbe se décale le long d'une courbe vers des valeurs plus basses et permet d'atteindre des coefficients de diffusion réalistes (figure III.30). Pour $A = 2\ 10^{-15}$ $m^4.s^{-2}$ (diamètre interne du tube de 1 mm) et $D_{eff} \approx 210^{-7}$ $m^2.s^{-1}$, d'après la figure III.30, on a donc deux solutions pour le coefficient de diffusion : $D \approx 2\ 10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$ ou $D \approx 2\ 10^{-7}$ $m^2.s^{-1}$. Ainsi, soit nous estimons bien un coefficient de diffusion réel, soit le coefficient estimé par Watson & Wark (1997) est correct, et la convection n'est alors pas négligeable dans nos expériences.

Les deux approches décrites ici indiquent que la convection peut jouer un rôle dans nos expériences, bien que le nombre de Schmidt indique que la diffusion est sensiblement dominante. Quoi qu'il en soit, le coefficient de diffusion réel minimum est du même ordre de grandeur que celui estimé par Watson & Wark (1997) à partir d'expériences réalisées à plus hautes températures. Ainsi, même si la convection est présente dans nos expériences, le coefficient de diffusion reste parmi les plus forts mesurés jusqu'à présent (tableau III.6).

III.D.5 Conclusion

En utilisant l'équation III.14 avec les données expérimentales, le coefficient de diffusion effectif de la silice estimé est d'environ 2-5.5 10^{-7} $m^2.s^{-1}$. Ces résultats sont au moins un ordre de grandeur supérieurs aux données de la littérature, sous des conditions P-T comparables (Watson, 1960 ; Watson & Wark, 1997). La différence entre nos résultats et ceux de ces auteurs pourraient être expliquée par une différence de surface active : dans nos expériences, le flux est limité par le transport de matière, alors que la cinétique de dissolution est probablement limitante dans les expériences de Watson & Wark (1997). Si la convection est négligeable, cela signifie que le coefficient de diffusion de la silice est très élevé. Ainsi, des transferts de silice significatifs peuvent apparaître dans des systèmes clos s'il existe un moteur suffisant. Dans les systèmes sans gradient thermique important (p.ex., les épiysénites

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

du Mont Blanc), la déformation et l'existence de gradient de pression peuvent être les moteur des transferts de silice.

Le fait que le coefficient de diffusion de la silice aux conditions P-T de la croûte moyenne soit élevé, implique que les flux de matière par diffusion sont importants et ne doivent pas être négligés dans les bilans de matière. Les interprétations quasi-systématiques des transferts de matière uniquement basées sur les circulations de fluides (advection, e.g., Ferry & Dipple, 1991 ; Ferry & Gerdes, 1998 ; Streit & Cox, 1998) ne sont donc pas justifiées et les bilans de fluides associés ne sont probablement pas toujours sensés.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Conclusions et perspectives

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Cette thèse, intitulée « Déformation, transferts de matière et de fluide dans la croûte continentale : application aux massifs cristallins externes des Alpes », constitue l'un des volets d'un projet de recherche plus large sur l'évolution multi-échelles des systèmes minéralogiques en déséquilibres. L'effet couplé de la déformation, des circulations de fluides et des transferts de matière associés induit des transformations géochimiques et minéralogiques qui agissent directement sur la perméabilité ou encore la rhéologie des roches. La compréhension de l'évolution des systèmes minéralogiques en déséquilibre n'est pas uniquement importante d'un point de vue fondamental, mais peut être primordiale pour l'étude de certains sites d'intérêt économique ou public. L'étude des relations entre déformation et interactions fluide-roche aide à appréhender les transformations minéralogiques et les processus qui favorisent ou au contraire inhibent la rupture des roches (sismicité), ou encore permet de prévoir l'évolution de sites géothermiques ou de stockages de déchets. Dans un premier temps, afin d'améliorer notre connaissance de l'évolution minéralogique, chimique, isotopique et tectonique de la croûte continentale, il est donc important de réaliser des études pour comprendre les relations entre déformation, circulation de fluide et transferts de matière associés.

Cette thématique générale n'est pas nouvelle, et de nombreuses données sont disponibles dans la littérature. La détermination des transformations minéralogiques et géochimiques associées à des interactions fluide-roche dans des zones de cisaillement, des structures d'altération ou des failles a permis de quantifier les transferts de matière et les flux de fluides associés aux transformations observées (p.ex., Gresens, 1967 ; Potdevin & Marquer 1987 ; Marquer, 1989). De nombreuses études expérimentales ont également été réalisées dans le but de contraindre les différents mécanismes qui participent à ces transferts : la déformation des roches (p.ex., Gratier & Guiguet 1986; Bos & Spiers, 2000; Stünitz *et al.* 2001 ; Niemeijer *et al.* 2002), les cinétiques de réaction (p.ex., Rimstidt & Barnes, 1980 ; Tester *et al.*, 1994), ou encore les séquences de cristallisation associées à une circulation de fluides (Goffé et al., 1987 ; Robert & Goffé, 1993 ; Vidal 1997 ; Baldeyrou *et al.*, 2003). L'originalité de ce travail, et sa contribution à la thématique interactions fluide-roche dans un système en déséquilibre mécanique et/ou thermique, est de tenter de coupler l'approche de terrain et l'approche expérimentale afin de contraindre les transferts de matière dans la croûte continentale moyenne à travers l'exemple du massif du Mont Blanc.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Synthèse des résultats

Trois structures formées en réponse au raccourcissement alpin NW-SE ont été identifiées dans le massif du Mont Blanc. Toutes ces structures sont caractérisées par des transformations minéralogiques qui résultent de l'effet couplé de la déformation et d'interactions avec une phase fluide. Les échanges chimiques et les transformations minéralogiques associées sont divers.

On trouve ainsi au cœur du granite du Mont Blanc des roches ayant subi un fort métasomatisme. Ces roches sont caractérisées par la disparition des minéraux magmatiques (quartz et feldspaths) et par la précipitation massive de biotite magnésienne et de chlorite également enrichie en magnésium. L'analyse minéralogique, géochimique et isotopique indique que ces roches résultent de l'interaction avec des fluides magnésiens dont la composition est très différente de celle du granite. De plus, un front d'altération est nettement visible à l'affleurement, qui témoigne de la remontée de ces fluides préférentiellement dans des zones de cisaillement avant de pénétrer dans le granite peu déformé.

La déformation ductile dans le massif du Mont Blanc est localisée le long de zones de cisaillement subverticales généralement riches en mica blanc-chlorite. La précipitation des minéraux métamorphiques (épidote, mica blanc, chlorite, actinote, sphène) est généralement localisée dans les zones de cisaillement mais ne traduit pas pour autant des transformations chimiques importantes.

Une déformation cassante est systématiquement associée au réseau de zones de cisaillement. Elle se manifeste par la formation de fractures et de veines ouvertes horizontales qui sont contemporaines des zones de cisaillement. Aux épontes de ces veines, le granite est fortement altéré pour former ce qu'on appelle communément des épisyénites : le quartz et la biotite magmatique sont dissous et transportés vers la veine où de nouveaux minéraux précipitent (quartz, albite, adulaire, chlorite). Malgré la perte conséquente de matière, la texture magmatique est préservée : le lessivage de la biotite et du quartz est associé à l'augmentation de la porosité. La dissolution des minéraux magmatiques induit donc des pertes de matière importantes.

Les transferts de matière contrôlés par une circulation de fluides

Des expériences ont été conduites en laboratoire pour déterminer la séquence de cristallisation issue du refroidissement d'un fluide dont la composition chimique est tamponnée par celle du granite du Mont Blanc. Vers 350°C (température estimée dans

certaines zones de cisaillement et dans les épisyénites), ces expériences montrent la précipitation d'un assemblage de quartz + feldspath alcalin + argile ± albite ± mica (Baldeyrou *et al.,* 2003 ; cette étude). Si les fluides circulant (ou percolant) dans les structures développées au cours de la déformation alpine étaient tamponnés par la composition chimique du granite encaissant, on devrait donc observer ce type d'assemblage, ce qui n'est jamais le cas. **Il semble donc peu probable que les zones de cisaillement et les épisyénites se forment à partir du refroidissement d'un fluide tamponné par le granite.**

Au cœur du massif du Mont Blanc, un front métasomatique a été identifié, qui traduit la remontée de fluides profonds magnésiens à l'origine de la transformation des roches traversées. L'étude isotopique confirme l'origine métasomatique de ces transformations et indique que ces fluides sont des fluides profonds possiblement dérivés de l'interaction de fluides mantelliques et de sédiments riches en carbone organique. **Ce métasomatisme magnésien traduit donc une circulation de fluides à l'échelle de la croûte continentale.** La trace de cette circulation est également visible dans la couverture sédimentaire, au niveau d'une zone de cisaillement qui se connecte probablement au front pennique.

Les transferts de matière contrôlés par la déformation

Formation des zones de cisaillement

Les minéralisations observées dans les zones de cisaillement sont généralement attribuées au couplage entre la localisation de la déformation et les interactions fluide-roche résultant de la canalisation de fluides. La minéralogie des zones de cisaillement observées dans le massif du Mont Blanc est différente de celle généralement associée à la remontée de fluides ou à la descente de fluides surfaciques (cette étude, Takeno 1989). Il semble donc peu probable que la formation des zones de cisaillement du massif du Mont Blanc soit contrôlée par l'infiltration de fluides externes. Les données isotopiques ainsi que la quantification des transferts de matière abondent dans ce sens : les fluides présents dans les zones de cisaillement sont tamponnés par le granite et les transferts de matière sont limités. **La précipitation de phyllosilicates dans les zones de cisaillement est donc vraisemblablement contrôlée par la déformation, pour de faibles interactions fluide-roche.** Dans ce cas, les transferts de matière sont limités à la zone localisant la déformation et **le transport est essentiellement diffusif.**

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Formation des épisyénites

La dissolution des minéraux magmatiques des épisyénites est généralement associée à la circulation d'un fluide tardi-magmatique ou d'un fluide sous-saturé en silice alors que les précipitations secondaires sont associées à la circulation d'un fluide sursaturé en silice (p.ex., Cathelineau, 1986 ; Turpin *et al.*, 1990; Recio *et al.*, 1997). Cependant, dans le massif du Mont Blanc, les observations de terrain couplées à des études pétrographiques, géochimiques et isotopiques détaillées indiquent que **la formation des épisyénites du Mont Blanc est contrôlée par la déformation cassante et ductile** (ouverture d'une veine et déformation dans les épontes) **en système fermé**. Nous proposons que la dissolution et les transferts de matière sont initiés par l'existence d'un gradient de pression entre les épontes (contraintes maximales) et le cœur de la veine (en dépression). Ils résulteraient donc d'un mécanisme de déformation similaire à la dissolution-cristallisation sous contrainte. La dépression étant plus importante au cœur de la veine que dans la porosité, le matériel dissous diffuserait jusqu'à la veine où il précipiterait sous de nouvelles formes cristallines créant ainsi une porosité importante. Cette porosité correspond à la perte de matière observée dans les épontes.

Les expériences réalisées dans le but de déterminer l'efficacité de la dissolution-cristallisation sous contrainte aux conditions de formation des épisyénites n'ont pas été aussi fructueuses que nous l'avions souhaité. Cependant, les expériences réalisées à partir d'agrégats de quartz ou de mélange quartz + feldspath alcalin indiquent que la dissolution-cristallisation sous contrainte est efficace aux conditions P-T-σ de la croûte supérieure en milieu isotrope (sans déviateur de contrainte externe) en présence d'une faible quantité de fluides. Les micas qui étaient présents dans les agrégats déformés présentent également des traces de dissolution. D'après les observations expérimentales, **il est donc possible que la dissolution-cristallisation sous contrainte participe à la formation des épisyénites.**

Bilan

La réflexion menée au cours de ces trois ans de thèse m'a permis d'accéder à des éléments de réponse aux questions initialement posées, et d'ouvrir de nouvelles pistes d'investigation.

La déformation sans circulation de fluide est-elle vraiment efficace pour initier des transferts de matière significatifs ? Oui. Dans le massif du Mont Blanc, la formation de la majorité des zones de cisaillement et des épisyénites semble être contrôlée par la déformation (faibles interactions fluide-roche). Ces structures sont néanmoins le siège de transformations

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

minéralogiques importantes (précipitation de minéraux métamorphiques, dissolution de minéraux magmatiques)

Le transport diffusif est-il efficace à l'échelle de l'affleurement ou l'est-il uniquement à l'échelle du grain et de la lame mince ? D'après les observations de terrain, le transport diffusif est efficace au moins à l'échelle métrique (épisyénites) voire même décamétrique (zones de cisaillement).

Quels sont les moteurs des transferts de matière en système fermé ? Bien que les zones de cisaillement et les épisyénites soient contrôlées par la déformation, les processus mis en jeu sont cependant différents. Dans les zones de cisaillement, la déformation est essentiellement ductile (recristallisation dynamique, déplacement de dislocations, formation de sous-grains…) et se traduit par la précipitation de phyllosilicates métamorphiques (mica blanc et chlorite). La localisation de la déformation favorise donc les réactions métamorphiques qui sont à l'origine d'un adoucissement rhéologique (précipitation de phyllosilicates). Au contraire, les épisyénites sont associées à une déformation cassante (ouverture d'une veine ou fracturation) à l'échelle de l'affleurement et à une déformation plastique à l'échelle du grain (recristallisation dynamique du quartz, micro-bandes de cisaillement dans les plagioclases et possiblement dissolution-cristallisation sous contrainte).

Perspectives

Bien qu'ayant donné des éléments de réponse à la problématique posée en début de thèse, les travaux réalisés ici demandent à être complétés et ont permis de soulever de nouvelles questions. De nouvelles perspectives sont apparues, notamment concernant la compréhension des processus mis en jeu, qui ouvrent la voie à de nouvelles études aussi bien analytiques, expérimentales qu'à la modélisation numérique des processus.

Estimation de flux de fluides

L'estimation de flux de fluides à travers les zones de cisaillement et les veines de quartz n'a pas pu être réalisée par manque de temps. Les flux intégrés de fluides estimés dans les zones de cisaillement sont généralement de l'ordre de 10^4-10^6 $m^3.m^{-2}$ et peuvent atteindre 10^7 $m^3.m^{-2}$ dans les veines de quartz (p.ex., Ferry & Dipple, 1991 ; Ferry & Gerdes, 1998). L'estimation de flux de fluides dans les structures alpines et la comparaison avec les données bibliographiques et les observations de terrain devrait permettre de confirmer ou d'infirmer que les zones de cisaillement et les épisyénites se forment en système clos. *Les flux intégrés*

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

estimés dans les zones de cisaillement du massif du Mont Blanc seraient-ils cohérents avec les données pétro-géochimiques qui suggèrent un fonctionnement en système quasiment clos ?

Séquence de cristallisation liées à des variations temporelles de conditions P-T

Nous avons pu déterminer expérimentalement une séquence de cristallisation liée à la circulation d'un fluide vers la surface (refroidissement lié à un gradient thermique). Il serait dans un premier temps intéressant de réaliser des expériences en milieu saturé où les variations de températures ne seraient pas spatiales mais temporelles (expériences similaires à celles décrites dans le paragraphe III.B.3, mais en milieu saturé en fluide). On pourrait alors comparer la séquence de cristallisation avec celle obtenue au cours de cette thèse en présence d'un gradient thermique pour voir si elles sont identiques ou non. Des variations temporelles de conditions P-T pourraient également permettre de modéliser le métamorphisme.

Etude de la déformation en utilisant des billes de verre

Les expériences que nous avons réalisée avec les billes de verre indiquent que ce matériau n'est pas un bon analogue des minéraux naturels aux conditions de la croûte supérieure et moyenne. Cependant, d'après nos expériences, les billes de verre apparaissent comme un bon analogue de la déformation ductile de l'olivine (olivine sèche et hydratée). Ainsi, l'utilisation de billes de verre pourrait être utilisée pour étudier les processus de déformation ductile des minéraux silicatés à haute température.

Quantification de coefficients de diffusion

Peu d'expériences ont tenté de déterminer le coefficient de diffusion de la silice en solution pour des pressions et des températures caractéristiques de la croûte moyenne, et celles-ci donnent des résultats parfois variables. Les expériences que nous avons réalisées ici ne sont pas complètement concluantes, puisqu'il est possible que la convection joue un rôle dans le transport de matière. Cependant, même si la convection est présente, les coefficients de diffusion obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Watson & Wark (1997) à plus hautes températures, pour une surface de réaction plus petite. Les coefficients de diffusion de la silice sont donc élevés. De nouvelles expériences devraient être réalisées car il s'agit ici d'estimer un paramètre-clé pour la compréhension des processus intervenant dans les transferts de matière. Une étude numérique préalable devrait permettre de mettre au point

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

un dispositif expérimental simple et adapté à la détermination de coefficients de diffusion (i.e., qui ne favoriserait pas l'apparition de cellules de convection).

La formation des épisyénites

Nous avons émis l'hypothèse que la formation des épisyénites est contrôlée par la déformation : déformation cassante qui produit une dépression locale dans la veine/fracture associée à une augmentation des contraintes dans les épontes. Le mécanisme d'ouverture des veines restent pourtant peu contraint. Les transferts de matière pourraient résulter de processus équivalents à la dissolution-cristallisation sous contrainte. Bien que les études expérimentales montrent que ce mécanisme de déformation devrait être très efficace aux conditions de la croûte moyenne et supérieure, le mécanisme responsable des transferts entre les épontes et la veine n'est toujours pas clair. *La dissolution-cristallisation sous contrainte peut-elle expliquer la dissolution observée dans les épisyénites ou existe-t-il un autre processus responsable de transferts de matière significatifs à cette échelle ?*

Pour répondre à cette question il faudrait dans un premier temps faire une étude plus détaillées des systèmes épisyénite+veine pour déterminer précisément des bilans de matière entre les épisyénites et le matériel qui précipite dans les veines et la porosité. Cela permettrait de confirmer (ou non) que le matériel des veines provient de la diffusion des constituants dissous dans les épontes, ce que semblent indiquer les bilans préliminaires effectués au cours de cette étude.

Les expériences que nous avons conduites au cours de cette thèse ont montré que la dissolution-cristallisation sous contrainte est efficace dans des conditions P-T-σ isotropes. Pour déterminer si un processus similaire participe à la formation des épisyénites, l'idéal serait de réaliser des expériences à partir d'un granite présentant une fracture ouverte, qui représenterait la veine située au coeur des épisyénites (puits de matière). On pourrait ainsi dans un premier temps reprendre le même principe que les expériences de Sprunt & Nur (1977). Ces auteurs se sont intéressés à la déformation d'une cavité circulaire percée au centre des échantillons soumis à un déviateur de contrainte important. Avec du granite, ils ont constaté que la cavité demeurait circulaire mais que le quartz présent en bordure de celle-ci était dissous. Des expériences du même type pourraient être réalisées sous des conditions P-T-σ similaires à celles du massif du Mont Blanc, en remplaçant la cavité circulaire par une fracture qui s'ouvrirait sous l'effet du déviateur de contrainte. Ainsi, on pourrait modéliser de

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

manière analogique la formation des épisyénites et comprendre si l'existence d'un gradient de pression entre les épontes et la veine peut expliquer la dissolution du quartz et de la biotite.

Problèmes de rhéologie de la croûte

Les zones de cisaillement et les épisyénites se forment de manière synchrone comme l'indiquent les relations structurales qui sont confirmées par les datations à 16 Ma (cette étude, Leutwein *et al.*, 1974). Cependant, les zones de cisaillement sont associées à l'échelle de l'affleurement à une déformation ductile, alors que les épisyénites sont associées à une déformation cassante. *Comment peut-il exister à la fois une déformation ductile (zones de cisaillement) et une déformation cassante (fracturation, ouverture de veines) à échelle métrique dans la croûte ?* Cette coexistence repose le problème de la transition ductile-fragile, et de la stratification rhéologique de la croûte.

Les veines autour desquelles les épisyénites se développent se sont vraisemblablement ouvertes en même temps que les épisyénites se sont formées, et ont été maintenues ouvertes depuis. *Comment peut-on ouvrir et maintenir des veines ouvertes à près de 10 km de profondeur ?* La fracturation hydraulique permet l'ouverture de telles veines. Cependant, dans le granite du Mont Blanc, la présence de fracturation hydraulique ne semble guère envisageable puisque la production de fluides in-situ (issus de la déshydratation de minéraux hydratés) est quasiment nulle. Il doit donc exister un autre mécanisme, probablement lié au régime tectonique. *Les contraintes tectoniques sont-elles suffisantes pour maintenir des veines ouvertes à cette profondeur ?* La modélisation numérique semble ici un outil parfaitement adapté pour tenter de répondre à ces questions qui ont une importance majeure concernant la connaissance et la compréhension de l'évolution rhéologique de la croûte.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Références

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Aertsens, M., De Cannière, P., and Moors, H., 2003. Modelling of silica diffusion experiments with32Si in Boom Clay. *J. Contam. Hydrol.***61**, 117-129.

Ague, J.J., 1991. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites. *Geology* **19**, 855-858.

Alboussière, T., Grandet, J.P., Lehmann, P. and Moreau, R., 1999. Convective effects in the measurements of diffusivities and thermotransport coefficients. Liquid metal alloys and the use of a magnetic field. *Entropie* **218**, 59-62.

Anderson, G.M. and Burnham, C.W. 1965. The solubility of quartz in supercritical water. *Am. J. Sci.* **263,** 494-511.

Anderson, G.M. and Burnham, C.W., 1983. Feldspar solubility and the transport of aluminium under metamorphic conditions. *Am. J. Sci.* **283** (A), 283-297.

Angelier, J., 1990. Inversion of field data in fault tectonics to obtain the regional stress. III: a new rapid inversion method by analytical means. Geophysical Journal International, 103, 363-376.

Antoine, P., Pairis, J.L. & Pairis, B., 1975. Quelques observations nouvelles sur la structure de la couverture sédimentaire interne du massif du Mont-Blanc, entre le Col du Ferret (frontière italo-suisse) et la Tête des Fours (Savoie, France). *Géologie Alpine* **51**, 5-23.

Applin, K.R., 1987. The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2147-2151

Badertscher, N., Abart, R., Burckhard, M. and McCaig, A., (2002) Fluid flow pathways along the Glarus overthrust derived from stable and Sr-isotope patterns. *Am. J. Sci.* **302**, 517-547.

Baggio, P., 1958. Il granito del Monte Bianco e le sue mineralizzazioni uranifere, Studi e ricerche della divisione geomineraria. *CNRN, Roma* **1**, 1-130.

Baggio, P., Ferrara, G. and Maladora, R., 1967. Results of some Rb/Sr ages of the rock from the Mont-Blanc tunnel. *Boll. Soc. Geol. It*. **86**, 193-212.

Baldeyrou-Bailly, A., 2003. Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient géothermique. Test dans le contexte du site géothermique de Soultz-sous-Forêts. *Thèse de doctorat*, Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre, Strasbourg, France.

Baldeyrou, A., Vidal, O. and Fritz, B., 2003. Etude expérimentale des transformations de phase dans un gradient thermique : application au granite de Soultz-sous-Forêts, France. *C. R. A. Geoscience* **335**, 371-380.

Baumgartner, L.P. and Rumble, D., 1988. Transport of stable isotopes. I. Development of a kinetic continuum theory for stable isotope transport. *Contrib.Mineral. and Petrol.* **98**, 417-430.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Behrmann, J.H. and Mainprice, D., 1987. Deformation mechanisms in a high-temperature quartz-feldspar mylonite: evidence for superplastic flow in the lower crust. *Tectonophysics* **140**(2), 297-305.

Bellière, J., 1988. On the age of mylonites within the Mont-blanc massif. *Geodinamica Acta* 2, 13-16.

Bertini, G., Marcucci, M., Nevini, R., Passerini P. and Sguazzoni, G., 1985. Patterns of faulting in the Mont-Blanc granite. *Tectonophysics* 111, 65-106.

Bialek, D., 1999. Chemical changes associated with deformation of granites under greenschist facies conditions:the example of the Zawidow Granodiorite (SE Lusitanian Granodiorite Complex, Poland). *Tectonophysics* **303**, 251-261.

Bickle, M.J. and McKenzie, D., 1987. The transport of heat and matter by fluids during metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**, 384-392.

Bonin, B., Brändlein, P., Bussy, F., Desmons, J., Eggenberger, U., Finger, F., *et al.*, 1993. Late Variscan magmatic evolution of the Alpine Basement. In: von Raumer, J.F. and Neubauer, F. (Eds), *Pre-Mesozoic geology of the Alps*. Springer, Heidelberg, 171-201.

Bos, B., Peach, C.J. and Spiers, C.J., 2000. Frictional-viscous flow of simulated fault gouge caused by the combined effects of phyllosilicates and pressure solution. *Tectonophysics* **327**(3-4), 173-194.

Bos, B. and Spiers, C.J., 2000. Effect of phyllosilicates on fluid-assisted healing of gouge-bearing faults. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**(1), 199-210.

Boullier, A.M. and Gueguen, Y., 1975. SP-mylonites: origin of some mylonites by superplastic flow. *Contrib. Mineral. Petrol.* **50**, 93-104.

Brady, J.B., 1983. Intergranular diffusion in metamorphic rocks. *Am. J. Sci.* **283**-A, 181-200.

Burkhard, M. and Kerrich, R., 1988. Fluid regimes in the deformation of the Helvetic nappes, Switzerland, as inferres from stable isotope data. *Contrib. Mineral. Petrol.* **99**, 416-429.

Burkhard, M., Kerrich, R., Maas, R. and Fyfe, W.S., 1992. Stable and Sr-isotope evidence for fluid advection during thrusting of the Glaurus Nappe (Swiss Alps). *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 293-322.

Bussy, F., 1990. Pétrogenèse des enclaves microgrenues associées aux granitoïdes calco-alcalins : exemples des massifs varisques du Mont-Blanc (Alpes occidentales) et miocène du Monte-Capanne (Ile d'Elbe, Italie). Mémoire de Géologie (Lausanne) 7, 309 p.

Bussy, F. and von Raumer, J.F., 1994. U-Pb geochronology of Palezoic magmatic events in the Mont-Blanc crystalline massif, Western Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **74**, 514-515.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Butler, R.W.H., 1985. The restoration of thrust systems and displacement continuity around the Mont-Blanc massif, NW external Alpine thrust belt. *J. Struct. Geol.* **7**(5), 569-582.

Cartigny, P., Jendrzejewski, N., Pineau., F, Petit, E. and Javoy, M., 2001. Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **194**, 241-257.

Cartwright, I. and Barnicoat, A.C., 2003. Geochemical and stable isotope resetting in the shear zones from Täschalp: constraints on fluid flow during exhumation in the western Alps. *J. metamorphic Geol.* **21**, 143-161.

Cartwright, I. and Buick, I.S., 1999. The flow of surface-derived fluids through Alice Springs age middle-crustal ductile shear zones, Reynolds Range, central Australia. *J. metamorphic Geol.* **17**, 397-414.

Cathelineau, M., 1986. The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *J. Petrol.* **27**(4), 945-965.

Cathelineau, M. and Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer: The Los Azures (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91**, 235-244.

Chacko T, Mayeda TK, Clayton RN, Goldsmith JR (1991) Oxygen and carbon isotopic fractionation between CO_2 and calcite. *Geochi. Cosmochim. Acta* **55**, 2867-2882.

Chopra, P.N., and M.S. Paterson, 1981. The experimental deformation of dunite. *Tectono-physics* **78**, 453-473.

Coble, R.L., 1963. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline material. *J. Appl. Phys.* **34**, 1679-1682.

Collombet, M., Thomas, J.C., Chauvin, A., Tricart, P., Bouillin, J.P. and Gratier, J.P., 2002. Counterclockwise rotation of the western Alps since the Oliocene: new insights from paleomagnetic data. *Tectonics* **21**(4), 352-366.

Coward, M. and Dietrich, D., 1989. Alpine tectonics – an overview. In: Alpine Tectonics, Coward, M.P., Dietrich, D and Park, R.G., *Geol. Soc. Sp. Publi.* **45**, 1-29.

Cox, S.F. and Etheridge, M.A., 1989. Coupled grain-scale dilatancy and mass transfer during deformation at high fluid pressures: examples from Mount Lyell, Tasmania. *J. Struct. Geol.* **11**(1-2), 147-162.

Cox, S.F. and Paterson, M.S., 1991. Experimental dissolution-precipitation creep in quartz aggregates at high temperature. *Geophys. Res. Lett.* **18**(8), 1401-1404.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Crespo-Blanc, A., Masson, H., Hunziker, J.C., Cosca, M. Sharp, Z., 1995. A stable and $^{40}Ar/^{39}Ar$ isotope study of a major thrust in the Helvetic nappes (Swiss Alps) evidence for fluid flow and constraints on nappe kinematics. *J. Geol. Soc. Am.n Bull.* **107**, 1129-1144.

De Boer, R.B., 1977. Pressure solution: theory and experiments. *Tectonophysics* **39**(1/3), 287-301.

De Boer, R.B., Nagtegaal, P.J.C. and Duyvis, E.M., 1977. Pressure solution experiments on quartz sand. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**(2), 257-260.

De Hey, P., Sietsma, J. And Van den Beukel, A., 1998. Structural disordering in amorphous $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ induced by high temperature deformation. *Acta. Mater.* **46**(16), 5873-5882.

De Oliveira, C.G. and Santos, R.V., 2003. Isotopic domains controlled by transtensional and transpressional sectors in the auriferous Diadema shear belt, northern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* **16**, 513-522.

Dell'Angelo, L.N., Tullis, J. And Yund, R.A., 1987. Transition from dislocation creep to melt-enhanced diffusion creep in fine-grained granitic aggregates. *Tectonophysics* **139**, 325-332.

Deines, P., 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth Sci. Rev.* **58**, 247-278.

Dewers, T. and Ortoleva, P., 1995. Influences of clay minerals on sandstone cementation and pressure solution. *Geology* **19**, 1045-1048

Diakonov, I., Pokrovski, G., Schott, J., Castet, J. and Gout, R., 1996. An experimental and computational study of sodium-aluminium complexing in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(2), 197-211.

Dietrich, D., McKenzie, J.A. and Song, H., 1983. Origin of calcite in syntectonic veins as determined from Carbon isotope ratios. *Geology* **11**(9), 547-551.

Dimanov, A., Dresen, G., Xiao, X. and Wirth R., 1999. Grain boundary diffusion creep of synthetic anorthite aggregates: the effect of water. *J. Geophys. Res*. **104**(B5), 10483-10497.

Dipple, G.M. and Ferry, J.M., 1992a. Fluid flow and stable isotopic alteration in rocks at elevated temperatures with applications to metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3539-3550.

Dipple, G.M. and Ferry, J.M., 1992b. Metasomatism and fluid flow in ductile fault zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 149-164.

Dubois, C., Couchot, P., Alvarez Calleja, A., Boeglin, E. and Chambaudet, A., 1998. Specific mercury posrosimeter for low-porosity materials. *Meas. Sci. Tecnol.* **9**, 2012-2022.

Duchêne, S., Blichert-Toft, J., Luais, B., Télouk, P., Leardeaux, J.M. and Albarède, F., 1997. The Lu-HF dating of garnets and the ages of the Alpine high-pressure metamorphism. *Nature* **387**, 586-589.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Dunn SR, Valley JW (1992). Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marbles, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada. *J. metamorphic Geol.* **10**, 487-501.

Dysthe, D.K., Renard, F., Porcheron, F. and Rousseau, B., 2002. Fluid in mineral interfaces-molecular simulations of structure and diffusion. *Geophys. Res. Lett.* **29**(7), 444-447.

Etheridge, M.A., 1983. The role of fluid phase during regional metamorphism. *J. metamorphic Geol*. **1**, 205-226.

Etheridge, M.A., Wall, V.J., Cox, S.J. and Vernon, R.H., 1984. High fluid pressures during regional metamorphism and deformation: implications for mass transport and deformation mechanisms. *J. Geophys. Res*. **89**(B6), 4344-4358.

Fabre, C., Boiron, M.C., Dubessy, J., Cathelineau, M. & Banks, D.A., 2002. Paleofluid chemistry of a single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc). *Chem. Geol.* **182**, 249-264.

Famin, V., 2003. Incursion de fluides dans une zone de cisaillement ductile (Tinos, Cyclades, Grèce) : Mécanismes de circulation et implications tectoniques. Thèse de doctorat, Université Paris VI, France.

Ferry, J.M., 1994. A historical review of metamorphic fluid flow. *J. Geophys. Res.*. **98**(B8)**,** 15487-15498.

Ferry, J.M. and Dipple, G.M., 1991. Fluid flow, mineral reactions, and metasomatism. *Geology* **19**, 211-214.

Ferry, J.M. and Gerdes, M.L., 1998. Chemically reactive fluid flow during metamorphism. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **26**, 255-287.

Flesch, L.M., Haines, A.J. and Holt, W.E., 2001.Dynamics of the India-Eurasia collision zone. *J. Geophys. Res*. **106**(B8), 16435-13460.

Fourcade, S., Marqueur, D. and Javoy, M., 1989. $^{18}O/^{16}O$ variations and fluid circulation in a deep shear zone: the case of the Alpine ultramylonite from the Aar massif (Central Alps, Switzerland). *Chem. Geol.* **77**, 119-131.

Fournier, R.O. and Potter, R.W. II., 1982. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25°C to 900°C at pressures up to 10 000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**(10), 1969-1973.

Garlick, S.R. and Gromet, L.P., 2004. Diffusion creep and partial melting in high temperature mylonitic gneisses, hope Valley shear zone, New England Appalachians, USA. *J. metamorphic Geol.* **22**(1), 45-62.

Géraud, Y., Caron, J.M. and Faure, P., 1995. Porosity network of a ductile shear zone. *J. Struct. Geol.* **17**(12), 1757-1995.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Glazner, A.F. and Bartley, J.M., 1991. Volume loss and state of strain exensional mylonites from the central Mojave Desert, California. *J. Struct. Geol.* **13**(5), 587-584.

Giggenbach, W.F., 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems – a conceptual approach. *Geochem. Cosmochim. Acta* **48**, 2693-2711.

Goffé, B., Murphy, W.M. and Lagache, M., 1987. Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization durong high-pressure, low-temperature metamorphism in the French Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* **97**, 438-450.

Grant, J.A., 1986. The isocon diagram – a simple solution of Gresens' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.* **81**, 1976-1982.

Gratier, J.P., 1984. La déformation des roches par dissolution cristallisation. Aspects naturels et expérimentaux de ce fluage avec transfert de matière dans la croûte supérieure. Thèse d'Etat, Univ. Grenoble. 315p.

Gratier, J.P., 1993. Le fluage des roches par dissolution-recristallisation sous contrainte, dans la croûte supérieure. *Bull. Soc. Géol. France* **164**(2), 267-287.

Gratier, J.P. and Guiguet, R., 1986. Experimental pressure solution-deposition on quartz grains: the crucial effect of the nature of the fluid. *J. Struct. Geol.* **8**(8), 845-856.

Gratier, J.P., Renard, F. and Labaume, P., 1999. How pressure solution creep and rate fracturing processes interact in the upper crust to make it behave in both a brittle and viscous manner. *J. Struct. Geol.* **21**(8-9), 1189-1197.

Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chem. Geol.* **2**, 47-65.

Guermani, A. and Pennacchioni, G., 1998. Brittle precursors of plastic deformation in a granite: an example from the Mont Blanc massif (Helvetic, western Alps). *J. Struct. Geol.* **20**(2/3), 135-148.

Gundersen, E ., Dysthe, D.K., Renard, F., Bjørlykke, K. and Jamtveit, B., 2002. Numerical modelling of pressure solution in sandstone, rate-limiting processes and the effect of clays. In: De Meer, S., Drury, M.R., De Bresser, J.H.P. and Pennock, G.M., 2002. *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current status and future perspective*. Geological Society, London, Special Publications, 200, 41-60.

Gunnarsson, I. and Arnórsson, S., 2000. Amorphous silica solubility and thermodynamic properties of $H_4SiO_4°$ in the range of 0° to 350°C at P_{sat}. *Geochem. Cosmochim. Acta* **64**(13), 2295-2307.

Hardebeck, J.L. and Hauksson, E., 2001. Crustal stress field in southern California and its implications for fault mechanics. *J. Geophys. Res.* **106**(B10), 21859-21882.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Harrison, M.J. and Onasch, C.M., 2000. Quantitative assessment of low-temperature deformation mechanisms in a folded quartz arenite, Valley and Ridge Province, West Virginia. *Tectonophysics* **317**, 73-91.

Hecht, L., Thuro, K., Plinninger, R. and Cuney, M., 1999. Mineralogical and geochemical characteristics of hydrothermal alteration and episyenitization in the Köningshain granites, northern Bohemian Massif, Germany. *Int. Journ. Earth Sciences* **88**(2), 236-252.

Heggen, M., Spaepen, F. and Feuerbacher M., 2004. Plastic deformation of Pd41, $Ni_{10}Cu_{29}P_{20}$ bulk metallic glass. *Mat. Sci. Engin*. **375-377**, 1186-1190.

Henry, C., Burkhard, M. and Goffé, B., 1996. Evolution of synmetamorphic veins and their wallrocks through a Western Alps transect: no evidence for large-scale fluid flow. Stable isotope, major- and trace-element systematics. *Chem. Geol.* **127**(1-3), 81-109.

Hickman, S.H. and Evans, B., 1991. Experimental pressure solution in halite: the effect of grain/interphase boundary structure. *J. Geol. Soc. London*, **148**, 549-560.

Hickman, S.H. and Evans, B., 1995. Kinetics of pressure solution at halite-silica interfaces and intergranular clay films. *J. Geophys. Res.* **100** (B7), 13113-13132.

Hoefs, J., 1987. *Stable isotope geochemistry*. 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin.

Hoernes, S. and Friedrichsen, H., 1980. Oxygen and Hydrogen Isotopic Composition of Alpine and Pre-Alpine Minerals of Swiss Central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* **72**, 19-32.

Hoernes, S., Fiorentini, E. and Hoffbauer, R., 1994. The role of fluids in granulite-facies metamorphism as deduced from oxygen and carbon isotopic compositions. *Precamb. Res.* **66**, 183-198.

Hunziker, J.C., Frey, M., Clauer, N., Dallmeyer, R.D., Friedrichsen, H., Flehming, W., Hochstasser, K., Roggwiler, P. and Schwander, H., 1986. The evolution of illite to muscovite: mineralogical and isotopic data from Glarus Alps, Switzerland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **29**, 157-180.

Husson, L. and Ricard, Y., 2004. Stress balance above subduction: application to the Andes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 1037-1050.

Hålenius, U. and Smellie, J.A.T., 1983. Mineralisations of the Arjeplog-Arvidsjaur-Sorsele uranium province: mineralogical studies of selected uranium occurrences. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **147**(3), 220-252.

Idldefonse, J.P. and Gabis, V., 1976. Experimental study of silica diffusion during metasomatic reactions in the presence of water at 550°C and 1000 bars. *Geochem. Cosmochim. Acta* **40**, 297-303.

Javoy ,M., 1977. Stable isotope geothermometry. *J. Geol. Soc. Lond.*. **133**, 609-636.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Javoy, M., Pineau, F. Delorme, H., 1986. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* **57**, 41-62.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlman, D.R., 1976. *Introduction to ceramics, 2nd Edition*. John Willey & Sons, New York, 1032p.

Kirby, S.H., and A.K. Kronenberg, 1987. Rheology of the lithosphere: selected topics, *Rev. Geophys.*, **25** (6), 1219-1244.

Kirschner, D.L., Masson, H. and Sharp, Z.D., 1999. Fluid migration through thrust faults in the helvetic nappes (Western Swiss Alps). *Contrib. Mineral. Petrol.* **136**(1-2), 169-183.

Knauss, K.G. and Wolery, T.J., 1988. The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 700°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**(1), 43-53.

Kronenbreg, A.K. and Tullis, J., 1984. Flow strengths of quartz aggregates: grain size and pressure effects due to hydrolytic weakening. *J. Geophys. Res.* **89**(B6), 4281-4297.

Kerrick, R., Fyfe, W.S., Gorman, B.E. and Allison, I., 1977. Local modification of roch chemistry by deformation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **65**, 183-190.

Kerrick, R., Beckinsale, R.D. and Chackleton, N.J., 1978. The physical and hydrothermal regime of tectonic vein systems: evidence from stable isotope and fluid inclusion studies. *Neues Jahr. Mineral. Abh.*, **131(3)**, 225-239.

Kerrick, R., Allison, I., Barnett, R.L., Moss, S. and Starkey, J., 1980. Microstructural and chemical transformations accompanying deformation of granite in a shear zone at Miéville, Switzerland; with applications for stress corrosion cracking and superplastic flow. *Contrib. Mineral. Petrol.* **73**, 221-242.

Kirschner, D.L., Masson, H., Sharp, Z.D., 1999. Fluid migration through thrusts faults in the Helvetic nappes (Western Swiss Alps). *Contrib. Mineral. Petrol.* **136**, 169-183.

Kotarba, M.J. and Clayton, J.L., 2003. A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. *Coal Geology*, **55**, 73-94.

Kyser, T.K., 1986. Stable isotope variations in the mantle. In: Valley, J.W. Taylor, H.P. and O'Neil, J.R. eds. Chelsea. *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Reviews in Mineralogy **16**. Mineralogical Society of America. 141-164.

Lasaga, A.C. 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* **89**(B6), 4009-4025.

Lasaga, A.C. 1998. *Kinetic theory in the earth sciences*. Holland, H.D. (Eds), Princeton series in geochemistry, Princeton, New Jersey, 811p.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Lattanzi P, Rye DM, Rice JM (1980) Behavior of ^{13}C and ^{18}O in carbonates during contact metamorphism of Marysville. *Am. J. Sci.* **280**, 890–906.

Lehner, F.K. and Bataille, J., 1985. Nonequilibrium thermodynamics of pressure solution. *Pure Appl. Geophys.* **122**, 53-85.

Leutwein, F., Poty, B. Sonet, J. & Zimerman, J.L., 1974. Age des cavités à cristaux du granite du Mont-Blanc. *C.R.A.S. Paris* **271**, 156-158.

Manning, C.E., 1994. The solubility of quartz in H_2O in the lower crust and upper mantle. *Geochem. Cosmochim. Acta* **58**(22), 4831-4839.

Maqsood, A., Kamram, K. and Gul, I.H., 2004. Prediction of thermal conductivity of granite rocks from porosity and density data at normal temperature and pressure: in situ thermal conductivity measurements. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **37**(12), 3396-3401.

Marquer, D., 1987. Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes : exemple du massif de l'Aar et du Gothard (Apes centrales Suisses). Thèse de doctorat, Université de Rennes, France.

Marquer, D., 1989. Transfert de matière et déformation des granitoïdes. Aspects méthodologiques. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **69**, 15-35.

Marquer D. and Burkhard M., 1992. Fluid circulation, progressive deformation and mass-transfer processes in the Upper crust: the example of basement-cover relationships in the External Crystalline Massifs, Switzerland. *J. Struct. Geol.* **14**, 1047-1057.

Marquer, D., Petrucci, E. and Iacumin, P., 1994. Fluid advection in shear zones : evidence from geological and geochemical relationships in the Aiguilles Rouge Massif (Western Alps, Switzerland). *Schweiz. Mineral. Pertrogr. Mitt.* **74**, 137-148.

Marro, C., 1986. Les granitoïdes du Mont-Blanc en Suisse. Thèse de doctorat, Fribourg University, 145p.

Marshall, D., Kirschner, D. and Bussy, F., 1997. A Variscan pressure-temperature-time path for the N-E Mont-Blanc massif. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**, 416-428.

Marshall, D., Pfeifer, H.R., Hunziker, J.C. and Kirschner, D., 1998. A pressure-temperature path for the NE Mont-Blanc massif: fluid inclusion, isotopic and thermobarometric evidence. E*urop. J. Mineral.* **10**, 1227-1240.

Martelat, J.E., Schulmann, K., Lardeaux, J.M., Nicollet, C. and Cardon, H., 1999. Granulite microfabrics and deformation mechanisms in southern Madagascar. *J. Struct. Geol.* **21**(6), 671-687.

Martin, B., Röller, K. and Stöckhert, C., 1999. Low-stress pressure solution experiments on halite single-crystals. *Tectonophysics* **308**, 299-310.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Mattey, D.P., Carr R., Wright I.P. and Pillinger C.T., 1984. Carbon isotopes in submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **70**(2), 196-206.

McCaig, A.M., Wickham, S.M. and Taylor Jr, H.P., 1990. Deep fluid circulation in alpine shear zones, Pyrenees, France: field and oxygen isotope studies. *Contrib. Mineral. Petrol.* **106**, 41-60.

McCrea, J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849– 857.

Morrow, C.A., Lockner, D.A., Moore, D.E. and Byerlee, J., 1981. Permeability of granite in a temperature gradient. *J. Geophys. Res.* **86**(B4), 3002-3008.

Morrow, C.A., Moore, D.E. and Lockner, D.A., 2001. Permeability reduction in granite under geothermal conditions. *J. Geophys. Res.* **106**(B12), 30551-30560.

Mullis, J., Dubessy, J., Poty, B., O'Neil, J., 1994. Fluid regimes during late stages of continental collision: physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochem. Cosmochim. Acta* **58**, 2239-2267.

Nabarro, F.R.N., 1948. Deformation of crystals by the motion of single ions. Conference on the strength of solids. *Phys. Soc. London Proc*., 75p.

Nabelek, P.I., 1987. General equations for modelling fluid/rock interaction using trace elements, and isotopes. *Geochem. Cosmochi. Acta* **51**, 1765–1769.

Ngwenya, B.T., Main, I.G., Elphick, S.C., Crawford, B.R. and Smart, B.G.D., 2001. A constitutive law for low-temperature creep of water-saturated sandstones. *J. Geophys. Res.* **106**(B10), 21811-21826.

Niemeijer, A.R. and Spiers, C.J., 2002. Compaction creep of quartz-muscovite mixtures at 500°C: preliminary results on the influence of muscovite on pressure-solution. In: De Meer, S., Drury, M.R., De Bresser, J.H.P. and Pennock, G.M., 2002. *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current status and future perspective*. Geological Society, London, Special Publications, **200**, 61-71.

Niemeijer, A.R., Spiers, C.J. and Bos B., 2002. Compaction creep of quartz sand at 400-600°C: experimental evidence for dissolution-controlled pressure solution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**, 261-275.

Oelkers, E.H. and Helgeson, H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000°C and 5kb. *Geochem. Cosmochim. Acta* **52**(1), 63-85.

O'Hara, K., 1988. Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North Carolina, U.S.A. *Tectonophysics* **156**, 21-36.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Oliver, N.H.S., 1996. Review and classification of structural controls on fluid flow during regional metamorphism. *J. metamorphic Geol.* **14**, 477-492.

Oliver, N.H.S. and Bons, P.D., 2001. Mechanisms of fluid flow and fluid-rock interaction in fossil metamorphic hydrothermal systems inferred from vein-wallrock patterns, geometry and microstructure. *Geofluids* **1**, 137-162.

Onasch, C.M., 1993. Determination of pressure solution shortening in sandstone. *Tectonophysics* **227**(1-4), 145-159.

Petersson, J. and Eliasson, T., 1997. Mineral evolution and element mobility during episyenitization (dequartzification) and albitization in the postkinematic Bohus granite, southwest Sweden. *Lithos* **42**(1-2), 123-146.

Pili, E., Ricard, Y., Lardeaux ,J.M. and Sheppard S.M.F., 1997. Lithospheric shear zones and mantle-crust connections. *Tectonophysics* **280**, 15-29.

Poinssot, C., Goffé, B., Magonthier, M.C. and Toulhoat, P., 1996. Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass : effects of a thermal gradient and of a chemical barrier. *Eur. J. Mineral.* **8**, 533-548.

Poinssot C., Toulhoat P. and Goffé B., 1998. Chemical interaction between a simulated nuclear glass and different backfill materials under thermal gradient. *Applied Geochemistry* **13**(6), 715-734.

Poirier, J.P., 1985. *Creep of crystals : high temperature processes in metals, ceramics and minerals*. Cambridge University Press, Cambrdige, 260p.

Potdevin, J.L. and Caron, J.M., 1986. Transferts de matière et déformation synmétamorphique dans un pli. I : Structures et bilans de matière. *Bull. Mineral.* **109**(4), 395-410.

Potdevin, J.L. & Marquer, D., 1987. Méthodes de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. *Geodinamica Acta* **1**(3), 193-206.

Poty, B., 1969. La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de la Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont-Blanc. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 161 p.

Poty, B., Stadler, H.A. & Weisbrod, A.M., 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of the Western and Central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **54**, 717-752.

Quane, S.L., Russell, J.K. and Kennedy, L.A., 2004. A low-load, high-temperature deformation apparatus for volcanological studies. *Am. Min.* **89**, 973-877.

Raj, R., 1982. Creep in polycrustalline aggregates by matter transport through a liquid phase. *J. Geophys. Res.* **87**(B6), 4731-4739.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Raj, R. and Chyung, C.K., 1981. Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica* **29**, 159-166.

Recio, C., Fallick, A.E., Ugidos, J.M. and Stephens, W.E., 1997. Characterization of multiple fluid-granite interaction processes in the episyenites of Avila-Béjar, Central Iberian Massif, Spain. *Chem. Geol.* **143**, 127-144.

Renard, F., 1997. La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre. Exemples des processus couplés et de systèmes auto-organisés. Ph.D. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, France.

Renard, F., Park, A., Ortoleva, P. and Gratier, J.P., 1999. An integrated model for transitional pressure solution in sandstones. *Tectonophysics* **312**, 97-115.

Renard, F., Gratier, J.P. and Jamtveit, B. 2000. Kinetics of crack-sealing, intergranular pressure solution, and compaction around active faults. *J. Struct. Geol.* **22**(10), 1395-1407.

Renard, F., Dysthe, D., Feder, J., Bjørlykke, K. and Jamtveit, B., 2001. Enhanced pressure solution creep rates induced by clay particles: experimental evidence in salt aggregates. *Geophys. Res. Lett.* **28** (7), 1295-1298.

Renton, J.J., Heald, M.T. and Cecil, C.B., 1969. Experimental investigation of pressure solution of quartz. *J. Sediment. Petrol.* **39**(3), 1107-1117.

Richards, I.J., Connelly, J.B., Gregory, R.T. and Gray, D.R., 2002. The importance of diffusion, advection, and host-rock lithology on vein formation: a stable isotope study from the Paleozoic Ouachita orogenic belt, Arkansas and Oklahoma. *Geol. Soc. Am. Bull.* **114**(11), 1343-1355.

Rimstidt, J.D., 1997. Quartz solubilty at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(13), 2553-2558.

Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L. 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochem. Cosmochim. Acta* **44**, 1683-1699.

Robert, C. and Goffé, B., 1993. Zeolitisation of basalts in subaqueous freshwater settings: field observations and experimental studies. *Geochem. Cosmochim. Acta* **57**, 3597-3612.

Rolland, Y., Cox, S.F., Boullier, A.M., Pennachioni, G. and Mancktelow, N., 2003. Rare Earth and trace element mobility and fractionation in mid-crustal shear zones: insights from the Mont-Blanc Massif (Western Alps). *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**(1/2), 203-219.

Rolland, Y., Rossi, M., Cox, S.F., Corsini, M., Boullier, A.M., Pennachioni, G. 2005. Feedback mechanisms between fluid flow, deformation and mineral reactions in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps). *en preparation.*

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Rollinson, H., 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Prentice Hall, Harlow.

Rosenberg, C.L., 2001. Deformation of partially molten granite: a review and comparison of experimental and natural case studies. *Int. J. Earth Sciences* **90**(1), 60-76.

Rosenberg, C.L. and Stünitz, H., 2003. Deformation and recrystallisation of plagioclase along a temperature gradient: an example from the Bergell tonalite. *J. Struct. Geol.* **25**, 389-408.

Rossi, M., Rolland, Y., Vidal, O. and Cox, S.F., 2005. Geochemical variations and element transfer durong shear zone development and related episyenites at middle-crust depths: insights from the Mont Blanc granite (French-Italian Alps). *Geol. Soc. London Sp. Publ.* **245**, 373-396.

Roure, F., Choukroune, P. and Polino, R., 1996. Deep seismic reflection data and new insights on the bulk geometry of mountain ranges. *C. R. A. S.* **322**, 345-359.

Rubie, D.C., 1983. Reaction-enhanced ductility : the role of solid-solid univariant reactions in deformation of the crust and mantle. *Tectonophysics* **96**, 331-352.

Rutter, E.H., 1976. The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **140**, 725-740.

Rutter, E.H., 1983. Pressure solution in nature, theory and experiment. *J. Geol. Soc. London* **140**, 725-740.

Rutter, E.H. and Wanten, P.H., 2000. Experimental study of the compaction of phyllosilicate-bearing sand at elevated temperature and with controlled pore water pressure. *J. Sedim. Res.* **70**(1), 107-116.

Rybacki, E. and Dresen, G., 2000. Dislocation and diffusion creep of synthetic anorthite aggregates. *J. Geophys. Res.* **105**(B11), 26017-26036.

Scheuvens, D., 2002. Metamorphism and microstructures along a high-temperature metamorphic field gradient: the north-eastern boundary of the Královský hvozd unit (Bohemian Massif, Czech Repiblic*). J. metamorphic Geol.* **20**, 413-428.

Schild, M., Siegesmund, S., Vollbrecht, A. and Mazurek, M., 2001. Characterization of granite matrix porosity and pore-space geometry by in situ and laboratory methods. *Geophys. J. Int.* **146**, 111-125.

Schmid, S.M., and Kissling, E., 2000. The arc of the western Alps in the light of geophysical data on deep crustal structure. *Tectonics* **19**(1), 62-85.

Schmid, S.M., Fügenschuh, B., Kissling, E. And Schuster, R., 2004. Tectonic map and overall architecture of the Alpine orogen. *Eclogae geol. Helv.* **97**, 93-117.

Schwarz, S. and Stöckhert, B., 1996. Pressure solution in siliclastic HP-LT metamorphic rocks – constraints on the stress in deep levels of accretionary complexes. *Tectonophysics* **255**, 203-209.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Selvadurai, A.P.A., Boulon, M.J. and Nguyen, T.S., 2005. The permeability of intact granite. *Pure and Appl. Geophys.* **162**, 373-407.

Seward, D. and Mancktelow, N.S., 1994. Neogene kinematics of the central and western Alps: Evidence from the fission-tracks dating. *Geology*, **22**, 803-806.

Sharp, Z.D., 1990. Laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochi. Acta*, **54**, 1353-1357.

Sharp, Z.D. and Kirschner ,D.L., 1994. Quartz-calcite oxygen isotope thermometry: a calibration based on natural isotopic variations. *Geochem. Cosmochim. Acta* **58**(21), 4491-4501.

Sheppard,S.M.F., 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: *Stable isotopes in high temperature processe.,* (eds Valley JW, Taylor HP, O'Neil JR), Mineral Society of America, Reviews in Mineralogy, Washington DC., **16**, 165-183.

Shimizu, I., 1992. Nonhydrostatic and nonequilibrium thermodynamics of deformable materials. *J. Geophys. Res.* **97**(B4), 4587-4597.

Sketchley, D.A. and Sinclair, A.J., 1986. Gains and losses of elements resulting from alteration. A quantitative basis for evaluating lithogeochemical samples. *Contribution to the British/Columbia Mineral Development Agreement*. British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Geological Fieldwork, 1987-1991.

Sorby, H.C., 1863. Über kalkstein-geschiebe mit eindrücken. *Neues Jb. Miner. Geol. Paläont.* **34**, 801-807.

Spiers, C.J., Schutjens, P.M.T.M., Brzesowsky, R.H., Peach, C.J., Liezenberg, J.L. and Zwart, H.J., 1990. Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rocksalt by pressure solution. In: *Deformation, Mechanisms, Rheology and Tectonics*. Geological Society Special Publication **54**, 215-227.

Sprunt, E.S. and Nur, A., 1977. Experimental study of the effects of stress on solution rate. *J. Geophys. Res*. **82**(20), 3013-3022.

Stefánsson, A. and Arnórsson, S., 2000. Feldspar saturation state in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(15), 2567-2584.

Streit, J.E. and Cox, S.F., 1998. Fluid infiltration and volume change during mid-crustal mylonitization of Proterozoic granite, King Island, Tasmania. Journal of metamorphic Geology, 16, 197-212.

Stünitz, H. and Tullis, J., 2001. Weakening and strain localization produced by syn-deformational reaction of plagioclase. *Int. J. Earth Sciences* **90**(1), 136-148.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Tada, R. and Siever, R., 1986. Experimental knife-edge pressure solution of halite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**(1), 29-36.

Tada, R., Maliva, R. and Siever, R., 1987. A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2295-2301.

Tada, R. and Siever, R., 1989. Pressure solution during diagenesis. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **17**, 89-118.

Tappert, R, Stachel T, Harris JW, Muehlenbachs K, Ludwig T, Brey GP (2005) Subducting oceanic crust: the source of deep diamonds. *Geol. Soc. Am.* **33**(7), 565-568.

Takeno, N., 1989. The effect of temperature gradient on the interaction between geothermal water and rock – An approach by numerical simulation. *Minning Geology* **39**(5), 295-304.

Tardy, M., Deville, E., Fudral, S., Guellec, S., Menard, G., Thouvenot, F. and Vialon, P., 1990. Interprétation structurale des données du profil de sismique réflexion profonde ECORS-CROP Alpes entre le Front Pennique et la Ligne de Canavese (Alpes occidentales). *Mém. Soc. Géol. France* **156**, 217-226.

Taylor, J.H.P., 1968. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **19**, 1-71.

Terzaghi, K.V., 1923. Die Berechnung der Durchlassigkcitsziffer des tones ans dem Verlauf der hydrodynamoschen Spannungserscheinungen. *Sber. Akad. Wiss. Wien*. **132**, 105.

Tester, J.W., Worley, W.G., Robinson, B.A., Grigsby, C.O. and Feerer, J.L., 1994. Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(11), 2407-2420.

Tullis, J., Yund, R.A. and Farver, J., 1996. Deformation-enhanced fluid distribution in feldspar aggregates and implications for ductile shear zones. *Geology* **24**(1), 63-66.

Turpin, L., Leroy, J. and Sheppard, S.M.F., 1990. Isotopic systematics (O, H, C, Sr, Nd) of superimposed barren and U-bearing hydrothermal systems in a Hercynian graniote, Massif Central, France. *Chem. Geol.* 88, 85-98.

Twiss, R.J. and Moores, E.M., 1992. *Structural Geology*. Eds Freeman, W.H. Freeman & Company, New York, 532p.

Valley JW (1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (eds Taylor JW, Taylor JHP, O'Neil JR) *Reviews in Mineralogy*, **16**, 141–164.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Valley, J.W., Kitchen, N., Kohn, M.J., Niendorf, C.R. and Spicuzza M.J., 1995. UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios: Strategies for high precision and accuracy with laser heating. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 5223-5231.

Vennemann, T.W. and O'Neil, JR., 1993. A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocksbased on zinc reagent. *Chem. Geol.*, **103**, 227-234.

Vidal O., 1997. Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and sodic clays in a thermal gradient. *Eur. J. Mineral.* **9**, 123-140.

Vidal O, Magonthier M.C., Joanny V., Creach M., 1995. Partitioning of La between solid and solution during the ageing of Si-Al-Fe-La-Ca gels under simulated near-field conditions of nuclear waste disposal. *Applied. Geoch.* **10**(3), 269-284.

Vidal O. and Durin L., 1999. Aluminium mass transfert and diffusion in water at 400-550°C, 2 kbar in the K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O system driven by a thermal gradient or by a variation of temperature with time. *Mineral. Mag.* **63**(5), 633-647.

Vidal, O. and Parra, T., 2000. Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal* **35**(3/4), 139-161.

Vidal, O., Parra, T. and Trotet, F., 2001 A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100-600°C, 1-25 kbar P-T range. *Am. J. Sci.* **301**, 557-592.

Walther, J.V., and Orville, P.M., 1982. Volatile production and transport in regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **79**, 252-257.

Walton, M., 1960. Molecular diffusion rates in supercritical water vapor estimated from viscosity data. *Am. J. Sci.* **258,** 385-401.

Wangen, M. and Munz, I.A., 2004. Formation of quartz veins by local dissolution and transport of silica. *Chem. Geol.* **209**, 179-192.

Watson, E.B & Wark, D.A, 1997. Diffusion of dissolved SiO_2 in H_2O at 1 GPa, with implications for mass transport in the crust and upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **130**, 66-80.

Weyl, P.K., 1959. Pressure solution and the force of crystallization. A phenomenological study. Journal Geophysical Research 69, 2001-2025.

Wibberley, C., 1999. Are feldspar-to-mica reactions necessarily reaction-softening processes in fault zones? *J. Struct. Geol.* **21**, 1219-1227.

Widmer, T. and Thomson, A.B., 2001. Local origin of high pressure vein material in eclogite facies rocks of the Zermatt-Saas zone, Switzerland. *Am. J. Sci.* **301**, 627-656.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Wintsch, R.P. and Yi, K., 2002. Dissolution and replacement creep: a significant mechanism in mid-crustal rocks. *J. Struct. Geol.* **24**, 1179-1193.

White, S.H., Burrows, S.E., Carreras, J., Shaw, N.D. and Humphreys, F.J., 1980. On mylonites in ductile shear zones. *J. Struct. Geol.* **2**(1/2), 175-187.

Yasuhara, H., Elsworth, D. and Polak, A., 2003. A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution. *J. Geophys. Res.* **108**(B11), ECV 1-1 – ECV 1-13.

Zubstov, S., Renard, F., Gratier, J.P., Guiguet, R., Dysthe, D.K. and Traskine, V., 2004. Experimental pressure solution compaction of synthetic halite/calcite aggregates. *Tectonophysics*, **385**, 45-57.

Zulauf, G., Palm, S., Petschick, R. and Spies, O., 1999, Element mobility and volumetric strain in brittle and brittle-viscous shear zones of the superdeep well KTB (Germany). *Chem. Geol.* **156**, 135-149.

Zulauf, G., Dörr, W., Fiala, J., Koktová, J., Maluski, H. And Valverde-Vaquero, P., 2002. Evidence for high-temperature diffusional creep preserved by rapid cooling of lower crust (North Bohemian shear zone, Czech Republic). *Terra Nova* **14**, 343-354.

Zulauf, J. and Zulauf, G., 2004. Rheology of plasticine used as rock analogue: the impact of temperature, composition and strain. . *J. Struct. Geol.* **26**, 725-737.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

ANNEXES

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Annexe A : Article 3

"Geochemical variations and element transfer during shear-zones development and related episyenites at middle crust depths: insights from the Mont blanc granite (French-Italian Alps)"

Rossi, M., Rolland, Y., Vidal, O. and Cox, S.F. In: Bruhn, D. and Burlini, L. (eds.), 2005. *High strain zones: structure and physical properties*. Geol. Soc. Lond. Spec. Pub. 245, 373-396.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Geochemical variations and element transfer during shear-zone development and related episyenites at middle crust depths: insights from the Mont Blanc granite (French–Italian Alps)

M. ROSSI[1], Y. ROLLAND[2], O. VIDAL[1] & S. F. COX[3]

[1]*Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, OSUG, BP53, Université J. Fourier, 38041 Grenoble Cédex, France (e-mail: mrossi@ujf-grenoble.fr)*

[2]*Laboratoire de Géochronologie, Géosciences Azur, 28 Avenue de Valrose, BP 2135, 06103 Nice, France*

[3]*Department of Earth and Marine Sciences, the Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia*

Abstract: This paper highlights the relationships between the formation of shear zones, associated quartz-rich veins and their quartz-depleted alteration haloes ('episyenites') that have formed in the Mont Blanc Massif during the Alpine orogeny. The shear zones are steeply dipping and formed late (18–13 Ma) during collisional orogeny, at mid-crustal depths (5 ± 1 kbar, 400 ± 50 °C) during uplift of the Mont Blanc Massif. Between the shear zones, nearly undeformed granite contains widely dispersed, subhorizontal veins with a quartz-dominant quartz + albite + chlorite + adularia assemblage. They do not intersect the shear zones and are surrounded by quartz-depleted alteration haloes up to several metres wide. The compositions of the shear zones and the vein-alteration haloes (episyenites) show substantial departures from the bulk composition of the host rock. Shear zones are characterized by greenschist facies assemblages (epidote-, chlorite- or K-white-mica-bearing assemblages). Each shear zone type is featured by a specific chemical change: depletions in K_2O, and enrichments in Fe_2O_3 and CaO (epidote-); with depletions in CaO, Na_2O, K_2O and slight SiO_2 enrichments (white mica–chlorite-); with depletions in SiO_2, CaO, Na_2O, K_2O and enrichments in MgO (phlogopite–chlorite shear zones). Episyenites are characterized by chemically induced porosity enhancement due to dissolution of magmatic quartz and biotite, with subsequent partial infilling of pore spaces by quartz, chlorite, albite and adularia. The vein arrays have accommodated minor vertical stretching in the Mont Blanc Massif, probably at the same time as the adjacent shear zones were accommodating more substantial vertical stretching in the massif. Coupled quartz dissolution in the wallrock alteration haloes and quartz precipitation in veins could be interpreted to reflect local mass transfer between wallrock and veins during essentially closed-system behaviour in the relatively undeformed granite domains between shear zones. In contrast, shear zones probably develop in opened systems due to their kilometric length.

Studies of fluid–rock interaction processes during deformation in metamorphic rock provide insights about fluid circulation in the middle–lower continental crust. It also provides constraints to estimate the magnitude of mass transfer during orogenic events. Mass balance calculations during fluid–rock interaction are easier when based on rocks of homogeneous composition at regional scale. This is rather common in many granitic massifs and therefore granitic rocks are good candidates for such studies.

In metamorphosed granites, fluid–rock interactions are mainly localized along shear zones, which are narrow corridors through which fluid may migrate. Intense brittle–ductile deformation in shear zones in the middle crust is commonly associated with feldspar-to-mica breakdown in fluid-present conditions and may result in reaction weakening (e.g. Janecke & Evans 1988; Guermani & Pennacchioni 1998; Wibberley 1999). Numerous studies of shear zones in different kinds of rocks have attempted to determine the nature of the circulating fluid, and to estimate the time-integrated fluid flux using mass balance calculations (e.g. Sinha *et al.* 1986; Glazner & Bartley 1991; Dipple & Ferry 1992; Streit & Cox 1998). However, estimates

From: BRUHN, D. & BURLINI, L. (eds) 2005. *High-Strain Zones: Structure and Physical Properties.* Geological Society, London, Special Publications, **245**, 373–396.
0305-8719/05/$15.00 © The Geological Society of London 2005.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

of time-integrated fluid flow range from 10^2 to 10^6 $m^3\,m^{-2}$ (Etheridge & Cooper 1981; Marquer 1989; Jamtveit *et al.* 1990; Dipple & Ferry 1992; Streit & Cox 1998) and the structural driving mechanism controlling fluid flow (equilibrium, disequilibrium) is still debated (Marquer 1989; Ferry & Gerdes 1998; Streit & Cox 1998). Moreover, fluid transfer in granitic rocks is not restricted to advection through shear zones. Indeed, pervasive alteration of granitic rocks resulting in transport by diffusion (e.g. Cesare 1994; Watson & Wark 1997; Vidal & Durin 1999; Widmer & Thompson 2001) and pervasive fluid–rock interactions evidenced by the growth of metamorphic minerals are often observed in metagranite. This alteration pattern can result from the diffusion of elements through a static fluid at grains boundaries. Experiments demonstrated that diffusive mass transport can be a very effective for short-range (e.g. a few metres) mass transfer in the crust (Watson & Wark 1997). Observations from metapelitic rocks indicate that the formation of some mineralized veins results from diffusive mass transport during regional metamorphism. In order to understand fluid fluxes in the crust, it is primarily necessary to identify the dominant process of mass transfer, and the relationships between shear zones and more pervasive alteration features at different scales.

The present study focuses on the Mont Blanc granitic massif (NW Alps). The southern part of the massif corresponds to the deepest rocks of the batholith, while the northern part corresponds to the top of the batholith. This specific geometry allows sampling of alteration features along a vertical profile of the exhumed crustal segment. In this massif, fluid–rock interaction during Alpine deformation is associated to two distinct structural features: (1) metre- to kilometre-scale subvertical shear zones; and (2) zones of pervasive alteration (so called 'episyenites': Poty 1969; Leutwein *et al.* 1974) surrounding horizontal veins. The episyenitic alteration is characterized by the dissolution of quartz and biotite from the protolith. Such features have been described in several Hercynian massifs, in some cases in association with shear zones (e.g. Cathelineau 1986, 1987; Hecht *et al.* 1999). However, in other cases (e.g. Hålenius & Smellie 1983) there is no clear association with shear zones. The episyenites have been interpreted as resulting from the circulation of late magmatic fluids. In the Mont Blanc Massif the episyenites do not result from the circulation of late magmatic and meteoritic fluids, as it is the case for most episyenites described in the literature for Variscan European massifs (e.g. Cathelineau 1986; Recio *et al.* 1997; Hecht *et al.* 1999). Both shear zones and veins/episyenites developed at mid-crustal depths during the Alpine collisional event, in a relatively well-constrained tectonic setting (Bussy 1990; Rolland *et al.* 2003).

The aim of the present study is to discuss the process of episyenitization in mid-crustal conditions and its relationships with shear-zone development. We first describe the mineralogical changes in both episyenites and shear zones, and compare the geochemical variations from the protolith composition. These observations are used to discuss the processes responsible for the observed alteration pattern and related mass transfer.

Geological setting and Alpine deformation pattern

The Mont Blanc Massif (MBM) belongs to the Hercynian External Crystalline massifs of the NW Alps (Fig. 1a). It is a tectonic unit 35×10 km in size, elongated NE–SW, composed of gneisses and a granitic intrusion. Gneisses form the western rim and the southern part of the MBM (Bellière 1988) (Fig. 1b). The granites have a calc-alkaline composition (Marro 1986; Bussy 1990), and have been dated at 300 ± 3 Ma by U–Pb on zircon (Bussy & von Raumer 1994). The MBM was deformed during the Alpine orogenesis, and this phase is recorded by Rb–Sr and Ar ages of deformed and undeformed granite (Baggio 1958; Leutewin *et al.* 1974; Marshall *et al.* 1997). Pressure–Temperature (P–T) conditions of 300–400 °C and 1.5–4 kbar have been estimated from fluid-inclusion analysis of Alpine vein minerals (Poty *et al.* 1974; Fabre *et al.* 2002), from isochore reconstruction for quartz–chlorite–adularia–albite veins and from feldspar Na/K thermometry. Rolland *et al.* (2003) estimated peak metamorphic conditions at 450 °C and 4–6 kbar from the mineralogy of K-white mica shear zones using a multi-*equilibria* approach (Vidal & Parra 2000; Vidal *et al.* 2001). These P–T conditions were reached about 13–18 Ma ago (Baggio *et al.* 1967; Leutwein *et al.* 1974). Within the Mont Blanc granites, the Alpine deformation and fluid–rock interactions resulted in an association of synkinematic cataclastic to ductile shear zones, episyenites and veins (Guermani & Pennacchioni 1998). The shear zones are all transpressive and form a complex network of anastomosing NNE–SSW (N40–60°E) and N–S (N160–20°E) components (Fig. 2) with almost vertical stretching lineations. In the nearly

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

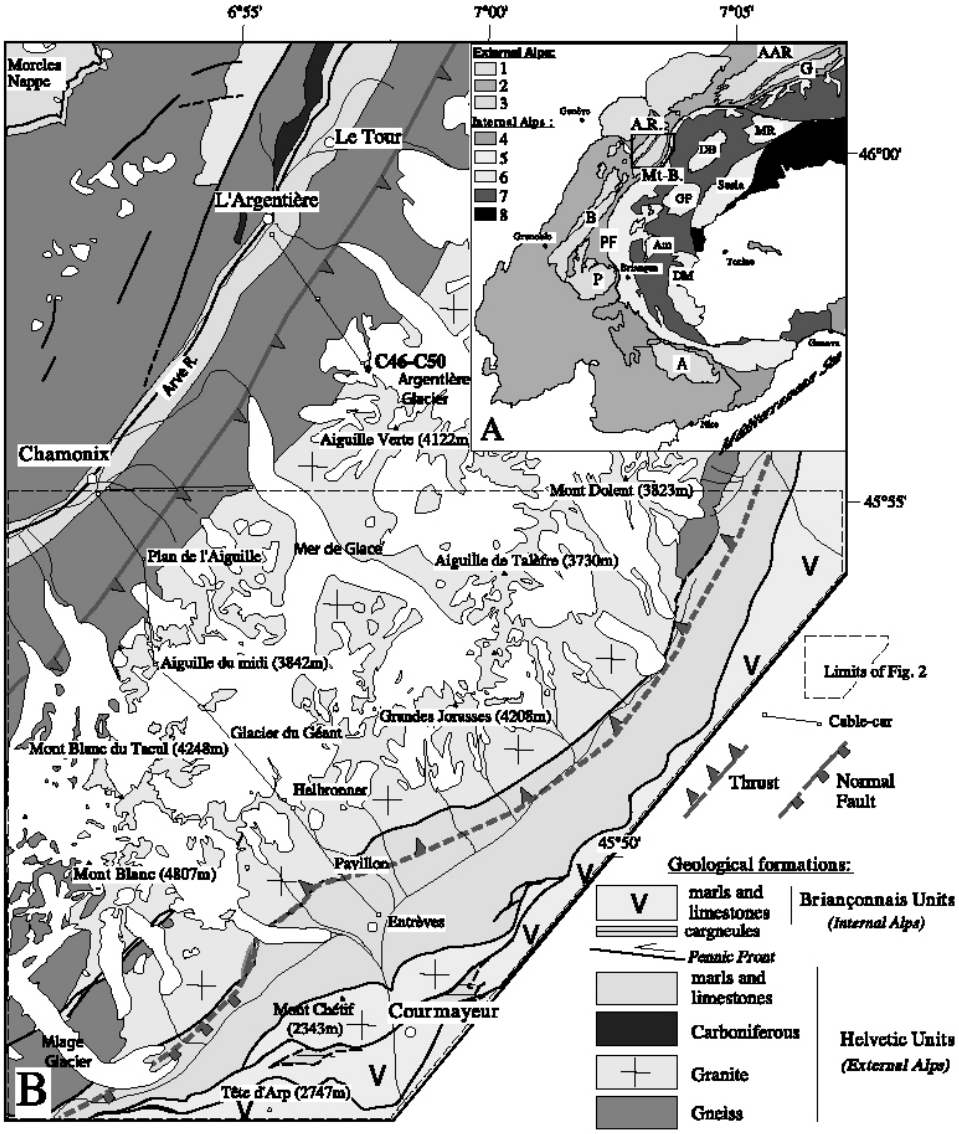


Fig. 1. (**a**) Geological map of the Western Alps. 1, pre-Alpine nappes; 2, Dauphinois/Helvetic zones; 3, external crystalline massifs; 4, exotic flysch; 5, Briançonnais zone; 6, internal crystalline massifs; 7, Schistes Lustrés complex; 8, Austro-Alpine units of the Western Alps. External crystalline massifs: Arg., Argentera; A.R., Aiguilles Rouges; Bel., Belledonne; G., Gothard; Mt-B., Mont Blanc; P., Pelvoux. Internal crystalline massifs: Am., Ambin; DB., Dent Blanche; GP, Gran Paradiso; MR, Monte Rosa. (**b**) Simplified geological map of the Mont Blanc Massif. Modified from Baggio (1958) and Bussy (1990).

undeformed domains between shear zones, subhorizontal veins are surrounded by the episyenites haloes. The granite has a weak subvertical greenschist facies foliation of average N40°E strike. The structural relationships of veins, shear zones and foliation indicate that Alpine deformation of the MBM involved horizontal NW–SE shortening and vertical stretching (Fig. 3).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

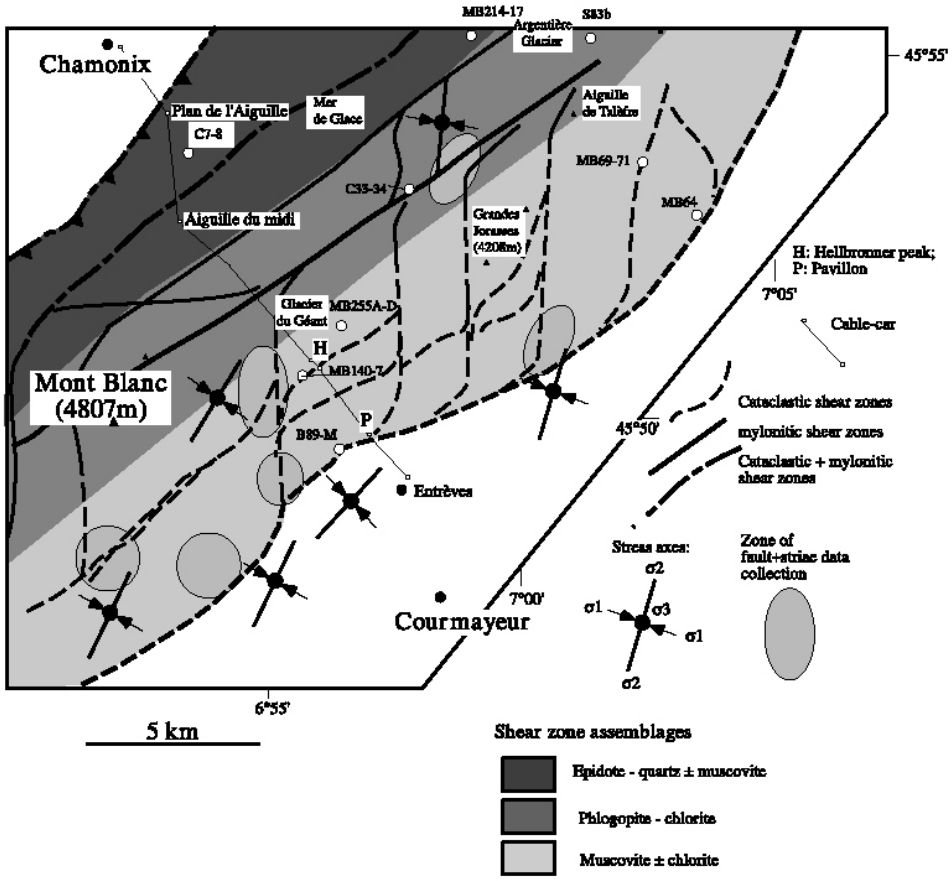


Fig. 2. Metamorphic and structural map of the Mont Blanc Massif, with location of samples discussed in the geochemical part. Bt, biotite; Chl, chlorite; Ms, muscovite; Phl, phlogopite; Qtz, quartz; Tit, titanite.

At the regional scale, in a NW–SE section of the MBM, the shear zones oriented N40°E are arranged in a fan-like geometry (Fig. 3), which define a pop-up structure with divergent NW- and SE-directed thrusting of the crystalline basement over its Helvetic cover (Antoine *et al.* 1975; Bertini *et al.* 1985; Butler 1985; Bellière 1988).

The *shear zones* consist of a relatively narrow (1–50 m) zones of intense vertical flattening surrounding large lozenge-shaped to tabular regions (100–500 m) of less deformed granite (Figs 2 and 4a) that form the Mont Blanc Massif spires. The shear zones form the depressions between the less deformed domains (Fig. 4a). Within shear zones, cataclasites, mylonites and ultramylonites are developed. Cataclasites are distinguished by the brittle deformation of quartz and feldspar, which form a fine-grained crushed matrix. In mylonites, quartz porphyroclasts show subgrain development and was recrystallized by processes of grain-boundary migration (e.g. Passchier & Trouw 1998), while plagioclase and K-feldspar show lattice bending. C–S bands develop by the elongation of K-feldspar clasts and are shown by the sigma shape of quartz aggregates. In ultramylonites, these processes give rise to a very-fine-grained matrix, whereas in mylonites K-feldspars are fractured and form domino-like structures. In shear zones, the schistosity is defined by grain shape preferred orientations of elongate metamorphic minerals (muscovite, epidote, chlorite), which crystallized as a result of breakdown of plagioclase, biotite and K-feldspar (Fig. 5b). Based on the alteration mineralogy of the shear zones, three main

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

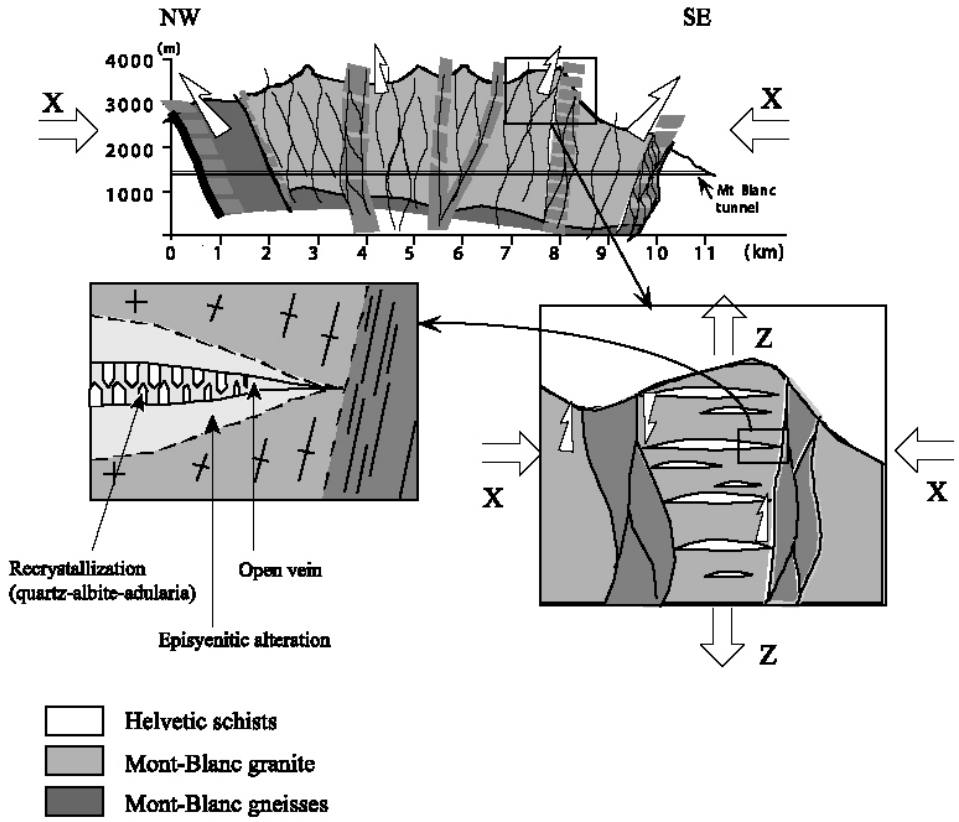


Fig. 3. Structural relationships between shear zones and episyenites in the Mont Blanc Massif.

groups of shear zones have been distinguished from NW to SE across the MBM: epidote-, chlorite- and muscovite-bearing zones (Rolland *et al.* 2003) (Fig. 2).

The *episyenites* occur in relatively undeformed granitic lenses, mostly in the central and SE parts of the MBM. They are zones of strongly altered (almost total quartz removal and biotite-leached) granite surrounding subhorizontal veins filled mainly by quartz, albite, adularia and chlorite (Fig. 4c & d). These veins open with the progressive attenuation of the flattening on shear-zones boundaries, shown by a perfectly preserved structure in the granite. Further, veins are never found cross-cutting shear zones. So it appears that veins, episyenites and shear zones are structurally related (Figs 3 and 4d). Nevertheless, episyenites developed in the undeformed granite and never cross-cut shear zones. Episyenite alteration haloes reach up to 1 m in thickness. They are highly porous rocks produced by the dissolution of quartz and biotite, but which otherwise still preserve the original igneous texture (Fig. 5c). Secondary authigenic quartz crystals, albite, chlorite and adularia, as well as calcite and minor fluorite, partly fill the porosity of episyenites and open veins (Fig. 6). The transition from the protolith to the episyenite is gradational, with the strongest alteration (strongest loss of quartz) close to the veins.

Structural context of shear-zone deformation

Detailed analyses of shear-zone outcrops in the SE part of the MBM indicate a progressive transition from relatively undeformed granite to cataclasites, mylonites and ultramylonites (Fig. 2). In the SE part of the massif (muscovite-bearing shear zones) we observed an evolution in both space and time from cataclasites to mylonites,

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

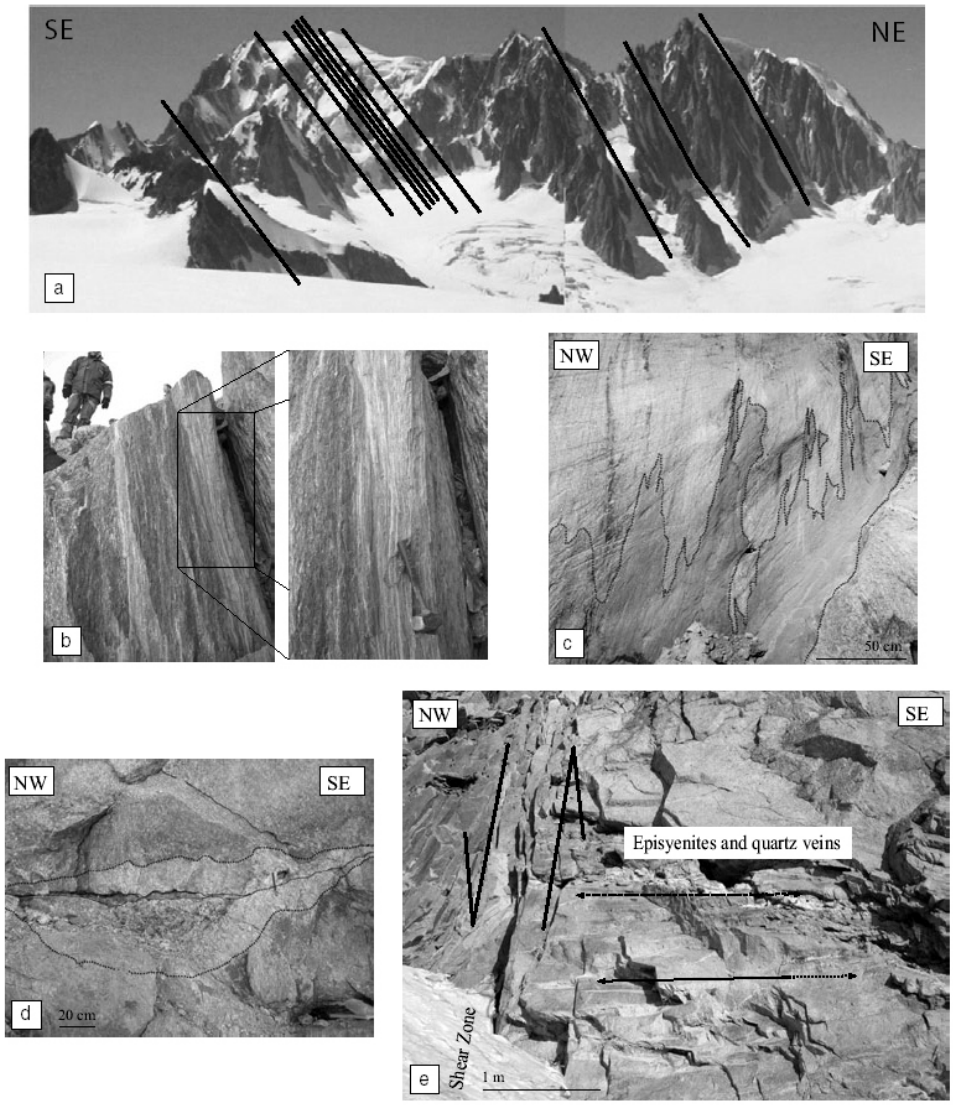


Fig. 4. Aspects of shear zones and episyenites in the Mont Blanc Massif. (**a**) Distribution of shear zones on the Mont Blanc summit. (**b**) Transition from cataclasite to mylonite and ultramylonite, Glacier du Tour. (**c**) Front of Mg-metasomatism close to a shear zone, Glacier de Leschaux. (**d**) Episyenite halo on the border of Glacier d'Argentière. (**e**) Structural relationship between 'en echelon' episyenites and the shear zone, Glacier des Améthystes.

with features demonstrating a progressive transition from brittle to subsequent ductile deformation during reaction weakening associated with the transformation of feldspars into muscovite. In the central part of the massif no cataclasites are observed, and the deformation is predominantly mylonitic, although feldspars tend to deform in a brittle manner in a ductile quartz-rich matrix. There, the transition from undeformed granite to shear zones is more progressive (order of tens of metres) than on the SE side of the MBM. Production of chlorite in shear zones could also be associated with reaction weakening. Phlogopite-bearing shear zones

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

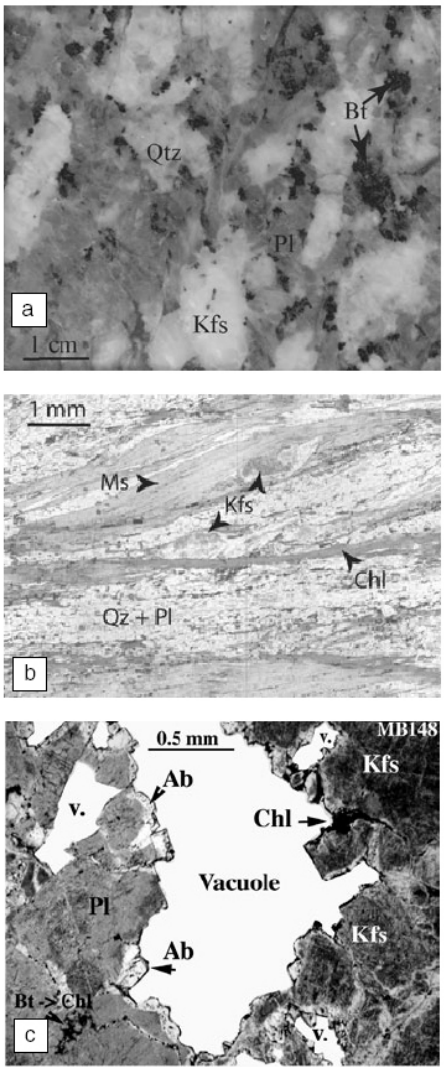


Fig. 5. Textures of the Mont Blanc granite. (**a**) Undeformed and unaltered granite; (**b**) high porosity of episyenites; (**c**) fine-grained matrix and C–S planes highlight by metamorphic phases. Bt, biotite; Chl, chlorite; Kfs, alkali feldspar; Pl, plagioclase; Ms, muscovite; Qtz, quartz; v, void.

are also found in the centre of the massif. A sharp, but extremely irregular, finger-like alteration front separates a phlogopite-rich part of a shear zone from a chlorite-rich part of a shear zone (Fig. 4c). This relationship suggests metasomatism with a pervasive circulation of fluid from the shear zones into the granite. On the NW side of the MBM, mylonites are absent and only cataclasites were observed. Here, shear zones are epidote-bearing and the limited development of phyllosilicates minerals has hindered ductile behaviour of the shear zones.

Therefore, the transformation of the granite protolith into cataclasites or mylonites is strongly influenced by the occurrence of phyllosilicate-producing reactions. Where phyllosilicate was not stable during deformation (epidote zone) the deformation remains mainly cataclastic, while it becomes mylonitic where phyllosilicates were formed due to reaction weakening associated with the transformation of feldspars into phyllosilicates (Guermani & Pennacchioni 1998).

The shear-zone network of the MBM has two main components at regional scale: one trending N40–N60°E with a partly oblique-slip dextral strike-slip sense; and the other N–S with a partly oblique-slip sinistral sense of shear (Fig. 2). Structural data for shear zones, plotted in stereoplot A of Figure 7 show that the N40°E shear-zone trend component, dipping either to the SE or to the NW, is the main shear-zone component. The NE–SW Alpine schistosity is present throughout the massif, as shown by the N40°E fabric indicated in stereoplot B of Figure 7. The stretching lineation is defined by the elongation of feldspars, enclaves, and the growth of fibres of muscovite, calcite and chlorite on the shear-zone foliation and slip surfaces. It consistently has a plunge direction NE–SW, with a steep average plunge value of 66° to the NE (Fig. 7c). Subvertical shear zones are closely associated with horizontal veins across the massif. Veins cut across the less deformed granitic domains between shear zones, but do not cross-cut the shear zones. Furthermore, vein thickness tends to increase towards the core of the undeformed domains. They are thus interpreted to be subsynchronous to shear-zone deformation. The structural relationships of the schistosity, shear zones and veins is featured in Figure 3. From these relationships, i.e. the average N40°E subvertical strike of the foliation, the almost vertical stretching lineation average lineation value and the horizontal veins, the tectonic context of the Mont Blanc is clearly featured by horizontal NW–SE shortening and vertical extension. The plot of reverse (lineations plunge $>45°$ on the shear plane), dextral and sinistral shear zones (lineations plunge $<45°$ on the shear plane) is shown in Figure 7d. Similar conclusions are derived from the study of shear sense on shear zones. Shear sense was deduced macroscopically in the field from stepped striae and slickenfibres, and was checked on thin sections. On a Wulff stereoplot

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

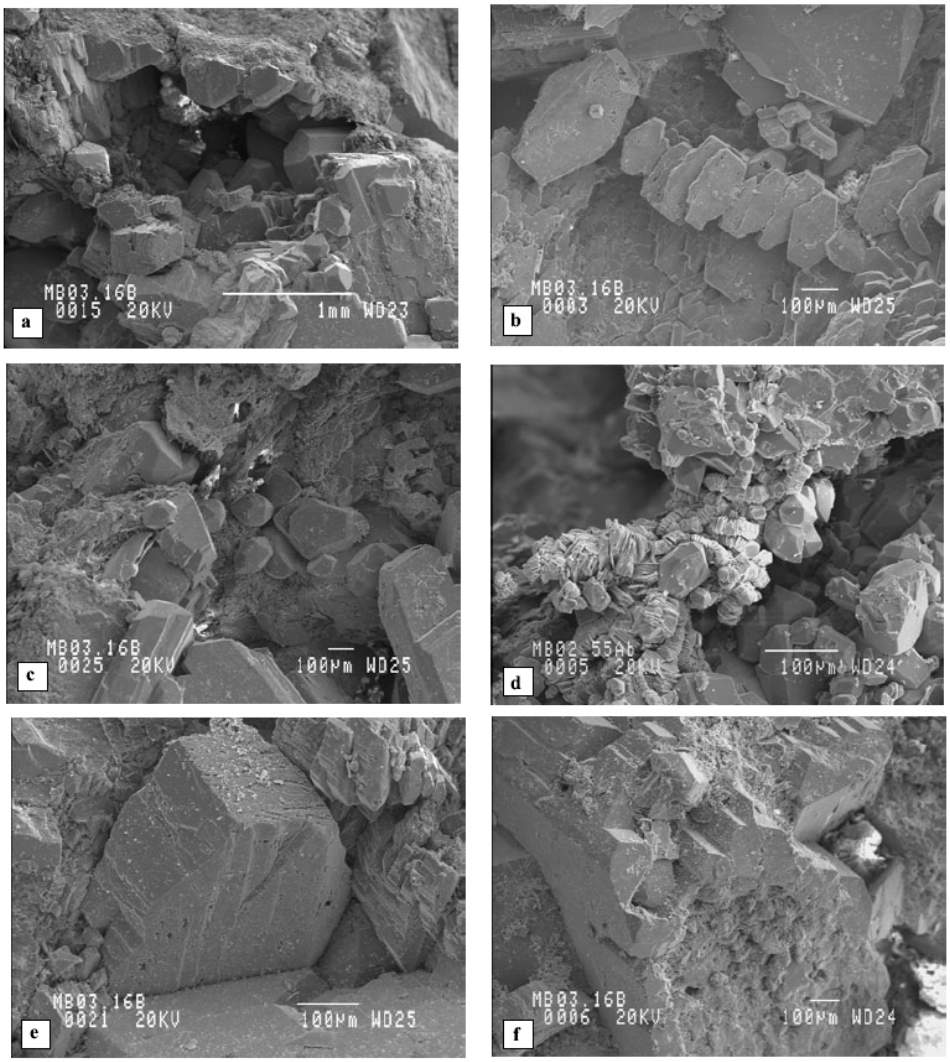


Fig. 6. Scanning electron microscope images of the porosity and metamorphic recrystallization. (**a**) Pore with recrystallizations of albite (on the right) and quartz (on the left); (**b**) recrystallization of adularia with traces of dissolution; (**c**) secondary bipyramidal quartz grains (in the centre) and neo-formed albite; (**d**) pore partly filled with bipyramidal quartz and vermicular chlorite; (**e**) porosity pattern of K-feldpsar; and (**f**) alteration pattern of plagioclase.

(Fig. 7d) the shear-zone data plotted appear to form two quadrants (NE and SW) where deformation is preferentially reverse + sinistral, and the other two (NW and SE) where deformation is preferentially reverse + dextral. These data clearly show that deformation observed at the massif scale is compatible with N135°E shortening and the pop-up exhumation of the MBM. This is confirmed by the inversion of fault + striae data with the method of Angelier (1990). The results are indicated in Figure 2, showing SE–NW horizontal σ_1 and vertical σ_3 axes.

Petrography and mineralogy

Samples from undeformed granite, shear zones and episyenites were selected for mineralogical and geochemical analyses. The compositions of

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

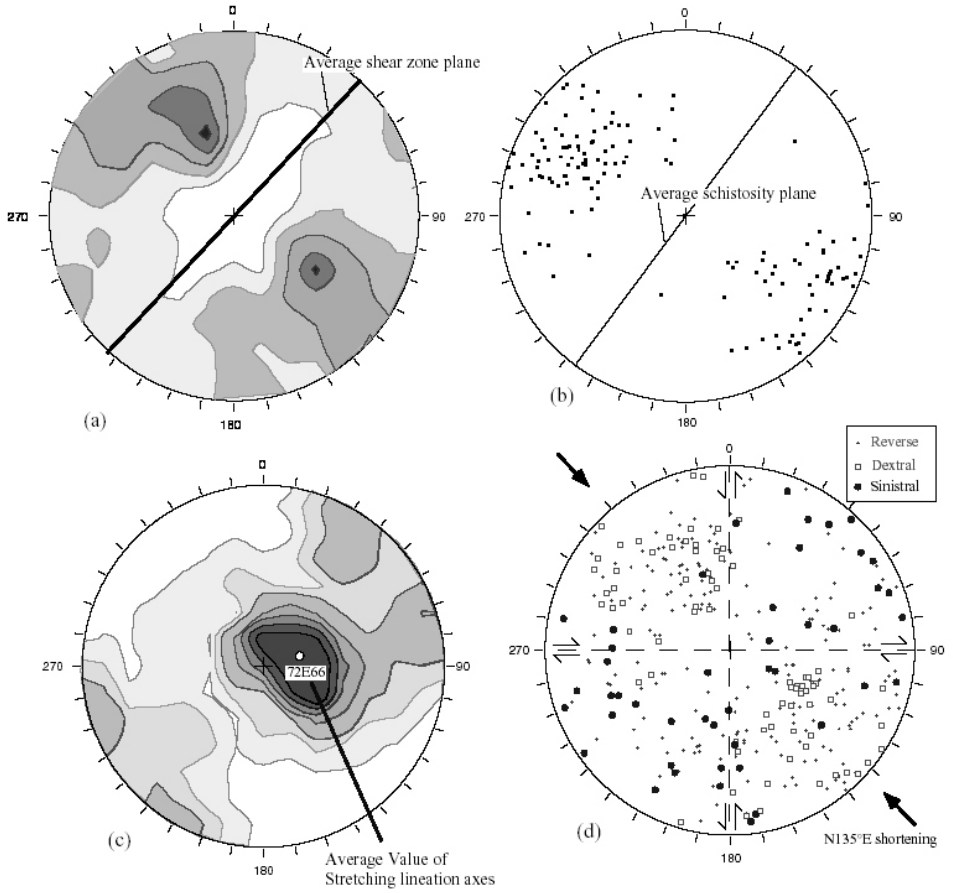


Fig. 7. Structural data of: (**a**) shear-zone pole densities; (**b**) schistosity pole densities; (**c**) lineations; and (**d**) poles of shear zones with related sense of shear. Wulff stereonets in lower hemisphere.

minerals (Tables 1 and 2) were determined by electron microprobe (CAMECA SX 100 and CAMECA Cabemax) analysis at the Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont-Ferrand (France), and at the Laboratoire de la Lithosphère in Lyon (France). Synthetic standards were used. Working conditions were 15 kV accelerating voltage and 15 nA beam current.

Undeformed granite

Magmatic minerals. Even in the less deformed meta-granite samples, quartz grains (a few millimetres long) are slightly deformed by the Alpine event (undulatory extinction and initiation of subgrains). K-feldspars (Or_{95-98}) occur as large (few millimetres to several centimetres long) perthitic porphyrocrystals with a local weak microcline twinning. Plagioclase is 0.1–3 mm in size. It is strongly sericitized, saussuritized and fractured on its rim. The analyses in the present study always show an albitic composition. However, Poty (1969) and Bussy (1990) described plagioclases with normal composional zoning (An_{32-12}) from core to rim, which suggests that albitization of plagioclase at the massif's scale occurs during pervasive alteration of the granite (see below). The magmatic biotite has an homogeneous composition over the whole massif (76% SiO_2, 19% Al_2O_3 and about 5% dioctahedral component ($X_{Fe} = 0.56$). Various accessory minerals occur in the Mont Blanc granite (see Rolland *et al.* 2003 for more details).

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Table 1. *Representative analyses of some minerals from the Bassin d'Argentière area*

Mineral		Biotites				Chlorites				White micas		
Samples		MB02.14	MB02.17	MB02.15		MB02.14	MB02.17	MB02.15		MB02.14	MB02.17	MB02.15
Major oxides (wt%)												
SiO_2		35.89	36.11	38.97		25.32	27.22	27.18		48.65	46.37	48.93
TiO_2		1.34	1.10	1.13		0.01	0.00	0.04		0.27	0.25	0.28
Al_2O_3		16.02	15.82	16.35		18.79	19.23	19.50		27.91	27.89	28.87
FeO		21.24	20.25	15.00		30.66	25.41	23.23		4.90	4.34	3.22
MnO		0.27	0.34	0.27		0.94	0.61	0.13		0.04	0.05	0.03
MgO		9.22	11.25	13.91		11.81	15.17	18.45		2.67	3.68	3.39
CaO		0.05	0.00	0.00		0.06	0.06	0.03		0.08	0.02	0.01
Na_2O		0.03	0.04	0.08		0.02	0.03	0.01		0.09	0.12	0.09
K_2O		10.12	10.01	9.73		0.05	0.39	0.04		10.62	10.01	10.70
Total		94.18	94.90	95.45		87.67	88.12	88.62		95.23	92.72	95.51
X-Fe		0.56	0.50	0.38		0.57	0.46	0.39		0.51	0.40	0.35
	%vac	4.76	2.46	4.45	%Al	25.93	16.06	22.20	%Si	7.05	11.23	8.05
	%Si	76.43	76.81	84.54	%Si	66.13	70.70	72.36	%Al	64.51	71.23	67.10
	%Al	18.81	20.73	11.01	%diO	7.94	13.25	5.45	%Cel	28.45	17.54	24.86

Biotites: %vac, proportion of di-octaerdic biotites; %Si, proportion of the silica-rich biotites (phlogopite–annite); %Al, proportion of aluminium-rich biotites (siderophyllite–eastonite).
White micas: %Si, proportion of silica-rich muscovite; %Al, proportion of aluminium-rich muscovite; %Cel, proportion of celadonite.
Chlorites: %Al, proportion of aluminium-rich chlorites; %Si, proportion of silica-rich chlorites; %diO, proportion di-octaerdic chlorites.
MB02.14, unaltered and slightly deformed granite; MB02.17, mylonite; MB02.15, ultramylonite.

Metamorphic minerals. Two types of Alpine biotites crystallized at the expense of the magmatic one: (1) large green biotite crystals with cloudy patches of accessory minerals such as apatite, zircon and titanite that are remnants of original inclusions of the magmatic biotites; and (2) small-size crystals of green biotite with no accessory mineral inclusions.

In the relatively undeformed granite, epidote, chlorite and K-white mica are minor phases and rarely occur together in equilibrium contact at the grain scale, or even in the same sample.

Table 2. *Representative analyses of some minerals from the Helbronner area*

Mineral		Biotites			Chlorites				White micas
Samples		MB140	MB02.55D		MB140	MB02.55Aa verm.	MB02.55D		MB140
Major oxides (wt%)									
SiO_2		37.33	34.88		26.26	23.61	24.53		48.14
TiO_2		0.87	1.01		0.09	0.02	0.04		0.09
Al_2O_3		15.29	16.63		19.81	18.47	19.19		26.98
FeO		17.35	23.75		23.09	29.04	32.84		3.98
MnO		0.49	0.50		1.21	0.74	1.13		–
MgO		11.84	8.06		16.82	10.97	10.89		2.83
CaO		0.55	0.00		–	0.02	0.07		0.29
Na_2O		–	0.06		–	0.00	0.02		–
K_2O		8.24	9.42		0.15	0.02	0.01		10.73
Total		91.96	94.30		87.43	82.90	88.72		93.04
X-Fe		0.45	0.62		0.41	0.58	0.60		0.44
	%vac	3.67	2.50	%Al	25.95	28.65	34.14	%Si	3.22
	%Si	86.69	73.41	%Si	67.39	67.77	62.23	%Al	61.77
	%Al	9.64	24.08	%diO	6.67	3.58	3.63	%Cel	35.01

Biotites: %vac, proportion of di-octaerdic biotites; %Si, proportion of the silica-rich biotites (phlogopite–annite); %Al, proportion of aluminium-rich biotites (siderophyllites and eastonite).
Chlorites: %Al, proportion of aluminium-rich chlorites; %Si, proportion of silica-rich chlorites; %diO, proportion di-octaerdic chlorites.
White micas: %Si, proportion of silica-rich muscovite; %Al, proportion of aluminium-rich muscovite; %Cel, proportion of celadonite.
MB140, mylonite; MB147, ultramylonite; MB02.55Aa, episyenite; MB02.55D, fresh granite verm., vermicular chlorite.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Their occurrence in the relatively undeformed granite is compatible with the mineral assemblages observed in shear zones, which are detailed below. The growth of K-white mica, chlorite or epidote is associated with the widespread albitization of plagioclase, which suggests pervasive alteration of the granites and the presence of an intergranular water-rich fluid.

Shear zones

Epidotes (pistacite) form at the expense of plagioclases or precipitate in cataclastic shear zones in the NW part of the MBM. Magmatic biotite is almost entirely replaced by aggregates of new green–brown metamorphic biotite (biotite II) defining S and C planes. Biotite II can be partly transformed into chlorite and/or muscovite depending on the location in the massif. As in meta-granite, the biotite II in shear zones has a composition closer to the phlogopite end member, with higher Si content and generally lower X_{Fe} than the magmatic biotite (Table 1). A general observation is that the observed X_{Fe} variation in biotite is related to the intensity of deformation. X_{Fe} decreases from about 0.56 in the less deformed granite to 0.50 in mylonites and about 0.38 in ultramylonites of a same outcrop (Table 1, Fig. 8). Similar evolutions are observed for chlorites and white micas (Table 1, Fig. 8): $(X_{Fe})_{musc}$ decreases from 0.51 in meta-granite to 0.40–0.60 in mylonite, and down to 0.35–0.40 in ultramylonite, and $(X_{Fe})_{chl}$ decreases from 0.57 in meta-granites to 0.44–0.50 in mylonites and 0.37–0.40 in ultramylonites (Table 1, Fig. 8).

In phlogopite-rich shear zones present in the massif's core, X_{Fe} is very low compared to meta-granites and other shear zones. X_{Fe} can be as low as 0.12 in biotite, 0.13 in chlorite and 0.18 in white mica. When plotting the X_{Fe} evolution from the edge to the core of the massif, a strong and local drop of X_{Fe} of phyllosilicates is observed, from X_{Fe} up to 0.90 in the massif's rims to 0.12 in phlogopite-bearing shear zones in the massif's core (Fig. 8).

As the initial chemical composition of the Mont Blanc granite is relatively homogeneous at regional scale (see the 'Geochemistry' section later), the observed variation of X_{Fe} across a NW–SE profile across the massif (Fig. 8) does not result from initial magmatic heterogeneities, but indicates a control of coupled deformation, fluid–rock reaction and pressure–temperature re-equilibration. Marked variations of X_{Fe} (e.g. samples PK4550 and PK4660) observed between areas less than a few hundred metres apart in the central part of the massif is indicative of very local fluid–rock interactions. It is consistent with the macroscopic observations, which suggest that a Mg-metasomatism was associated with the development of the phlogopite-bearing shear zones.

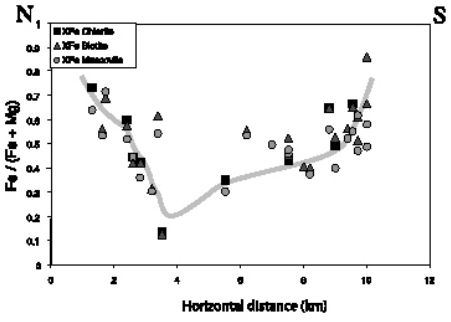


Fig. 8. Mineralogical variation of X_{Fe} (Fe/(Fe + Mg)) values across the Mont Blanc Massif shear zones. Values represent X_{Fe} in each mineral type v. distance. Asterisks are values of X_{Fe} of several whole-rock shear-zone compositions.

Episyenites

In episyenites, there is a progressive increase of quartz and biotite dissolution towards the associated vein and an increasing amount of secondary minerals (quartz, K-feldspar, albite, chlorite, ±fluorite and calcite; Figs 5c and 6) within the voids that were produced by dissolution and removal of magmatic quartz and biotite. Despite quartz dissolution and the resulting increase of porosity, the primary magmatic texture is well preserved and the pores have not collapsed during quartz dissolution. As both quartz and biotite are leached out, feldspars (microcline and albite) are the main minerals in episyenites. Magmatic plagioclases are strongly sericitized and fully albitized (An_{0-10}), and K-feldspars are slightly illitized and highly porous (Fig. 6e). Rare earth element (REE)-bearing minerals (allanite), titanite and, to a lesser extent, zircon are progressively dissolved during the episyenitization process. Euhedral adularia and high-albite crystallize in the pores (Fig. 8a & b). Authigenic hydrothermal quartz has also grown into pore spaces as small bipyramidal grains (Fig. 6c). Finally, vermicular chlorites grow in the remaining spaces

Table 3. *Major-element analyses of the studied samples from the Helbronner area*

Type	Mylonite	Episyenite				
Samples	MB140 Act-Ms	MB0255.Aa	MB0255.Ab	MB0255.B	MB0255.C	MB0255.D
Distance from vein (cm)		5	10	20	30	40
Major oxides (wt%)						
SiO_2	69.64	67.35	71.99	73.38	75.84	76.80
TiO_2	0.33	0.24	0.22	0.22	0.17	0.19
Al_2O_3	14.69	17.42	15.72	14.42	12.80	12.22
Fe_2O_3	3.20	1.38	0.82	1.32	1.60	1.72
MnO	0.09	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04
MgO	2.07	0.45	0.29	0.44	0.51	0.56
CaO	1.01	0.71	0.74	0.63	0.79	0.67
Na_2O	4.86	5.36	5.20	4.03	3.40	3.45
K_2O	2.60	5.87	4.53	4.94	4.35	3.93
P_2O_5	0.10	0.07	0.06	0.07	0.05	0.06
SO_3	0.05	–	–	–	–	–
LOI	1.36	0.74	0.62	0.78	0.83	0.77
H_2O	–	0.16	0.11	0.14	0.13	0.13
Total	100.00	99.79	100.32	100.40	100.51	100.54

LOI, loss on ignition.

($X_{Fe} = 0.50–0.60$; Fig. 6d, Table 2). Minor fluorite and calcite are also found locally.

Geochemistry

Whole-rock analyses (Table 3) were conducted at Geoscience Australia (GA) in Canberra. Major- and trace-element analyses were performed by X-ray fluorescence spectrometry using a Philips PW2404 4 kW sequential spectrometer with a Rh tube. Detection limits can be found in Hoatson & Blake (2000).

Chemical composition of the Mont Blanc granite

In order to compare the chemical compositions of episyenites and shear zones with that of the granitic protolith, we have compared new chemical data of unaltered granite from this study with those reported by Marro (1986) and Bussy (1990) (Table 4). Bussy (1990) distinguished a central porphyritic granite (46 samples) and a fine-grained marginal facies (10 samples). The fine-grained granite is slightly enriched in SiO_2 and

Table 4. *Major-element composition of the Mont Blanc granite*

Facies	Porphyritic granite		Fine-grained granite		Porphyritic/fine-grained granite	
Major oxides (wt%)	(Marro 1986; Bussy 1990) (average, $n = 46$)	$\pm 2\sigma$	(Marro 1986; Bussy 1990) (average, $n = 10$)	$\pm 2\sigma$	(this study) (average, $n = 5$)	$\pm 2\sigma$
SiO_2	72.45	0.98	74.22	0.98	72.27	0.93
TiO_2	0.27	0.04	0.22	0.03	0.26	0.03
Al_2O_3	13.83	0.42	12.99	0.42	13.86	0.50
Fe_2O_3	1.86	0.69	1.71	0.43	2.16	0.08
FeO	0.39	0.20	0.22	0.09	–	–
MnO	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.02
MgO	0.48	0.11	0.45	0.10	0.65	0.22
CaO	1.31	0.23	1.23	0.21	1.08	0.22
Na_2O	3.60	0.17	3.52	0.20	3.73	0.13
K_2O	4.77	0.22	4.40	0.46	4.32	0.53
P_2O_5	0.09	0.01	0.10	0.14	0.07	0.02
H_2O	0.59		0.52		0.98	0.30
Total	99.73		99.63		99.59	0.23

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

depleted in other oxides relative to the porphyritic granite. The compositional variations between both types of granite are tight and partially superimposed (Marro 1986; Bussy 1990; Rolland *et al.* 2003) (Table 4). The standard deviations of average analyses are less than 5 wt% for SiO_2, Al_2O_3, Na_2O and K_2O (Table 4). The variations observed between the two granites are interpreted as differences in the degree of fractional crystallization (Bussy 1990). As discussed in the next section (see also Tables 3 and 4), this variation is much less important than that observed in shear zones and episyenites. This allows robust comparison of compositional differences between the initial meta-granite host rock, the hydrothermally altered shear zones and the episyenite alteration haloes around veins.

Major-element geochemistry of episyenites and shear zones

Episyenites. Chemical analyses of episyenites sampled in the SE part of the MBM (Fig. 2) and reported by Poty (1969) have been plotted in Harker diagrams (Fig. 9). On the same figure, we have also plotted the compositional variations across a single episyenite halo, from the vein (MB02.55Aa) towards the meta-granite (MB02.55D, Table 3). This profile (50 cm long) has been sampled close to Helbronner on the SE side of the massif. Figure 9 indicates a systematic decrease in SiO_2, MgO and Fe_2O_3 for all episyenites compared to the composition of meta-granites. With increasing the degree of episyenitization, episyenites become more and more depleted in SiO_2, MgO and Fe_2O_3, and enriched in Al_2O_3, K_2O and Na_2O.

The Al_2O_3 and K_2O content of episyenites plot along the trends (indicated by the dashed arrow in Fig. 9) corresponding to the relative variations of composition resulting from SiO_2 removal from the meta-granite (calculated trend indicated by the solid and dashed lines in Fig. 9). These observations suggest that the increase in Al_2O_3 and K_2O content of episynenites is mainly due to silica reduction, which induces an apparent enrichment in other elements according to mass balance calculations.

A more detailed analysis of compositional variations associated with episyenitization must take into account the changes of rock volume and density. Following Gresens' method (1967) (see also Potdevin & Marquer 1987), the absolute mass transfer of element i (dm_i) is given by the following equation:

$$dm_i = F_v \frac{d}{d_0} C_i - C_i^0 \quad (1)$$

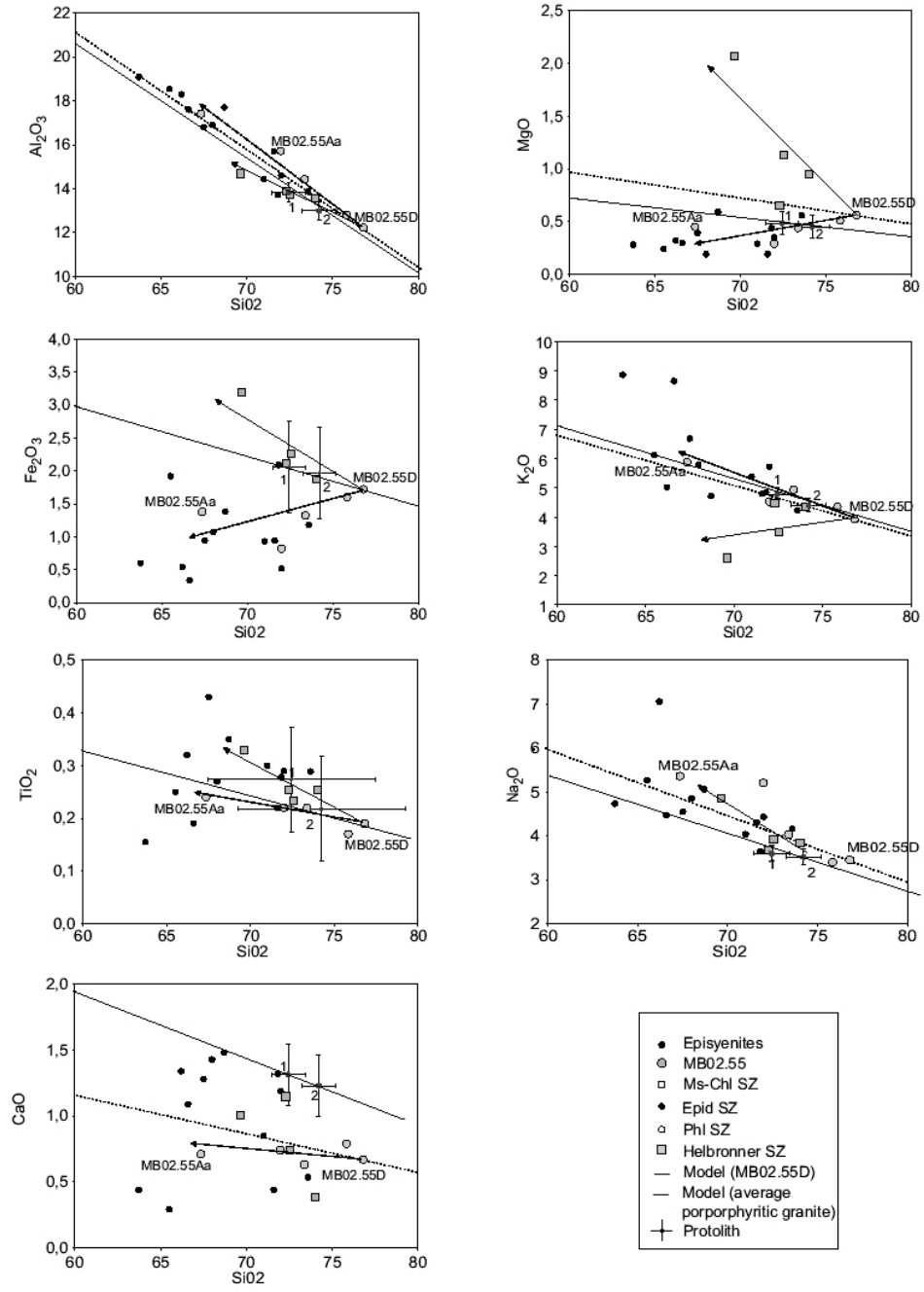
where F_v is the volume factor as defined by Gresens (1967), d is the density of the altered/deformed rock, d_0 the density of the protolith, C_i is the concentration of element i in the protolith (C_i^0) and in the altered or deformed rock (C_i). An example is shown in Figure 10a–d for samples MB02.55Aa–MB02.55C along the episyenite profile from Helbronner, using the composition of MB02.55D as reference. These figures show the absolute transfers of elements as a function of $(F_v \cdot F_d)$ (with F_d the density factor: $F_d = d/d_0$). The convergence of the Al_2O_3, TiO_2, $\pm Na_2O$, $\pm K_2O$, P_2O_5 and MnO lines at $dm = 0$ suggests that these elements are immobile (in the range of magmatic compositions), and constrains the values of the volume and density factor $(F_v \cdot F_d)$ for the different samples along the episyenite profile. With increasing degree of episyenitization $(F_v \cdot F_d)$ decreases from 0.95 in sample MB02.55C to about 0.71 in sample MB02.55Aa. Preliminar measurements of the macroporosity of episyenites by filling pores with water lead to values of between 10 and 26 vol%, which are consistent with those deduced from mass balance calculation. Indeed, the decrease in $(F_v \cdot F_d)$ associated with episyenitization yields an increase of porosity up to 30% ($F_v = 0.7$, $F_d = 1$). The compositional changes depend on the degree of episyenitization and the associated mineralogy changes. Quartz and biotite leaching account for the depletion in SiO_2, Fe_2O_3 and MgO at constant Al_2O_3 and K_2O, according to the simple Al and K conservative reaction:

$$H_2O + n\,\text{quartz} + \text{biotite} \longrightarrow \text{K-feldspar} + 3(\text{Mg},\text{Fe})_{aq} + n(\text{Si})_{aq}$$

where the subscript 'aq' stands for dissolved elements. This reaction is consistent with the observation of newly formed feldspar and eventually Fe-oxide and chlorite (if aluminium produced by the concomittent alteration of plagioclase is available) in the porosity of episyenite close to the vein (highest alteration) and the dissolution of quartz and biotite from the meta-granite (lowest alteration; Figs 5c and 6).

Shear zones. The compositions of shear zones (30 samples) from different locations of the MBM are plotted in Figure 11. Shear zones

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

display a much larger range of SiO_2 content (37–85 wt%) than the undeformed granites (70–77 wt% SiO_2). For the other elements, various evolutions from the meta-granite composition are identified, which reflect differences in the mineralogy of the studied shear zones.

- The compositions of muscovite ± chlorite-bearing shear zones (e.g. MB140; Fig. 11 and Table 3) show SiO_2 content mostly within the range defined by the two reference compositions (1 and 2, Fig. 11), with slight enrichments observed overall. Except for CaO that is always depleted when compared with the reference compositions, the other oxide contents generally plot close to the line depicting the relative variations due to the absolute variations of SiO_2 (Fig. 11). However, when considering the whole set of shear-zone analyses, including those showing lower SiO_2 contents, we see that Fe_2O_3, MgO and, to a lesser extent, TiO_2 contents plot along trends crossing the 'SiO_2 line' with a higher slope. Therefore, the higher concentrations of these elements of the most SiO_2-depleted shear zones cannot be interpreted as a residual enrichment due to the removal of SiO_2 only. A more detailed examination of Figure 11 shows that most MgO content plots above the 'SiO_2 line', whereas most K_2O, Na_2O, CaO contents plot below, and TiO_2 and Fe_2O_3 plot sometimes below and sometimes above. These observations suggest that at MBM scale, the composition of the muscovite and chlorite shear zones is significantly different to that of the less deformed granite, with neat MgO enrichments, and K_2O, Na_2O and CaO depletions. Such differences can be interpreted as the result of removal or precipitation of SiO_2 from the protolith composition associated with removal of some oxides, leached by the fluid (especially K_2O, Na_2O and CaO) and precipitation of MgO.
- Phlogopite–chlorite-bearing shear zones are systematically strongly depleted in silica compared to the meta-granites and the other shear zones. They are furthermore depleted in K_2O, Al_2O_3 and Na_2O, and very significantly enriched in MgO with respect to the undeformed protolith. A large scatter is observed for the other elements. As evidenced in Figure 11, all these compositional variations from the meta-granite cannot be explained as the result of silica loss only.
- Epidote-bearing shear zones are mostly silica-rich compared to the protolith. They are strongly depleted in K_2O, and enriched in CaO and Fe_2O_3 (epidote crystallization). The variations of the other elements do not show any systematic enrichment and plot close to the 'SiO_2 line'.

A more quantitative estimate of the geochemical variations occurring in shear zones was made using the Gresens' approach with two representative shear zones: a muscovite- and chlorite-bearing shear zone from Helbronner (MB140), and a phlogopite- and chlorite-bearing shear zone from the massif's core (PK4660; Fig. 10e & f). As shown in Figures 9 and 11, MB140 is depleted in K_2O compared to the protolith composition, which contrasts with most chlorite- and muscovite-bearing shear zones. However, it was chosen because it is located in the same area as the episyenite profile (MB02.55), so that the comparison between both structures is easier. In both Gresens' diagrams drawn for samples MB140 and PK4660, the lack of clear convergence between the different mobility lines precludes unambiguous determination of the $(F_v \cdot F_d)$ factor (Fig. 10e & f). However, except for Na_2O and K_2O, the same observation has been made for most analysed shear zones, which always show the same relative position of the different mobility lines, but different absolute positions and slope. We have seen above (Fig. 11) that the apparent enrichment of

Fig. 9. Harker diagrams representing the major oxides compositions v. SiO_2 for episyenites and shear zones from Helbronner. Concentrations (in wt%) are normalized to 100%. The plots of sample MB02.55 represents a transect through an episyenite from core (MB02.55Aa) to rim (MB02.55D). The other episyenites data are from Poty (1969) and this study. Shear-zone data are from Rolland *et al.* (2003) and this study. The black crosses represent the average of undeformed granite (data from Marro 1986; Bussy 1990): 1 is the mean composition of the porphyritic granites and 2 is the mean composition of the fine-grained granite. The model dashed line represents enrichment/depletion due to mass balance silica addition/leaching from the porphyritic granite. The solid black line represents enrichment/depletion due to mass balance from sample MB02.55D used as a reference rock for Helbronner samples. The dashed arrow represents the trend of the transect through the episyenite MB02.55, and the black arrow the trend of shear zones from Helbronner.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

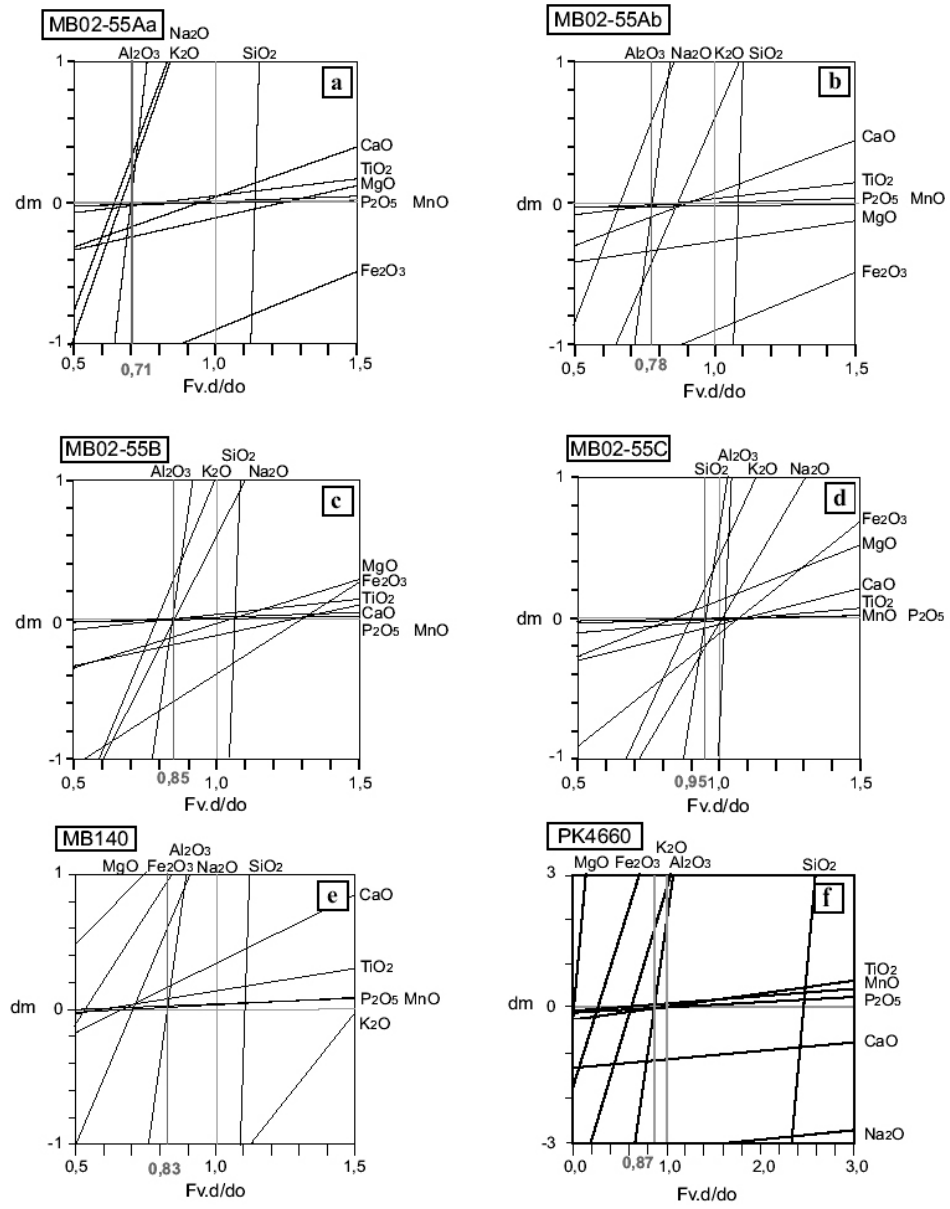


Fig. 10. Gresens' diagrams computed following the method of Gresens (1967). Mass changes (*dm*) are represented v. the density and volume factor F_vF_d. The grey line indicates the determined F_vF_d factor for each sample. Oxides that cross this line in $dm > 0$ are enriched, those in $dm < 0$ are depleted. Sample MB02.55D is used as reference rock for calculation. (a)–(d) are several samples across an episyenite transect in the Helbronner area: (**a**) MB02.55Aa; (**b**) MB0255.Ab; (**c**) MB02.55B; (**d**) MB02.55C; (e) and (f) are representative shear-zones samples: (**e**) muscovite-rich shear zone MB140; and (**f**) phlogopite-rich shear zone PK4660.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Al_2O_3 in MB140 can be explained by the loss of silica. It is therefore reasonable to assume that Al_2O_3 is immobile during the formation of this shear zone. The Al_2O_3 content of PK4660 is not explained by silica removal from the granitic protolith, but since the relative position of the mobility lines is the same we assume that Al_2O_3 was immobile in this sample too. Following these assumptions, almost the same product $(F_v \cdot F_d)$ is estimated for shear zones MB140 and PK4660: $(F_v \cdot F_d) = 0.83$ for MB140 and $(F_v \cdot F_d) = 0.87$ for PK4660. For these values of $(F_v \cdot F_d)$ SiO_2 is depleted in both samples MB140 and PK4660 (−25 and −57%, respectively, compared to the reference), K_2O is strongly depleted in MB140 and enriched in PK4660, and Na_2O and CaO are moderately enriched in MB140 and lost in PK4660. All the other elements show significant mass gains, with important variations being observed for MgO (+4585% in PK4660 and +207% in MB140) and Fe_2O_3 (+216% in PK4660 and +54% in MB140). These samples illustrate the great compositional variability observed for the phlogopite- or muscovite- and chlorite-bearing shear zones, which present a similar $(F_v \cdot F_d)$. It is clear that the development of the phlogopite-bearing and, to a lesser extent, the muscovite- and chlorite-bearing shear zones is associated with a strong gain in MgO and loss in SiO_2. At least for the phlogopite-bearing shear zones, this gain in MgO results from strong metasomatic fluid–rock interactions, which is consistent with the macroscopic observations (see the section on 'Geological setting and Alpine deformation pattern').

Pressure–temperature–composition–mineralogy estimates

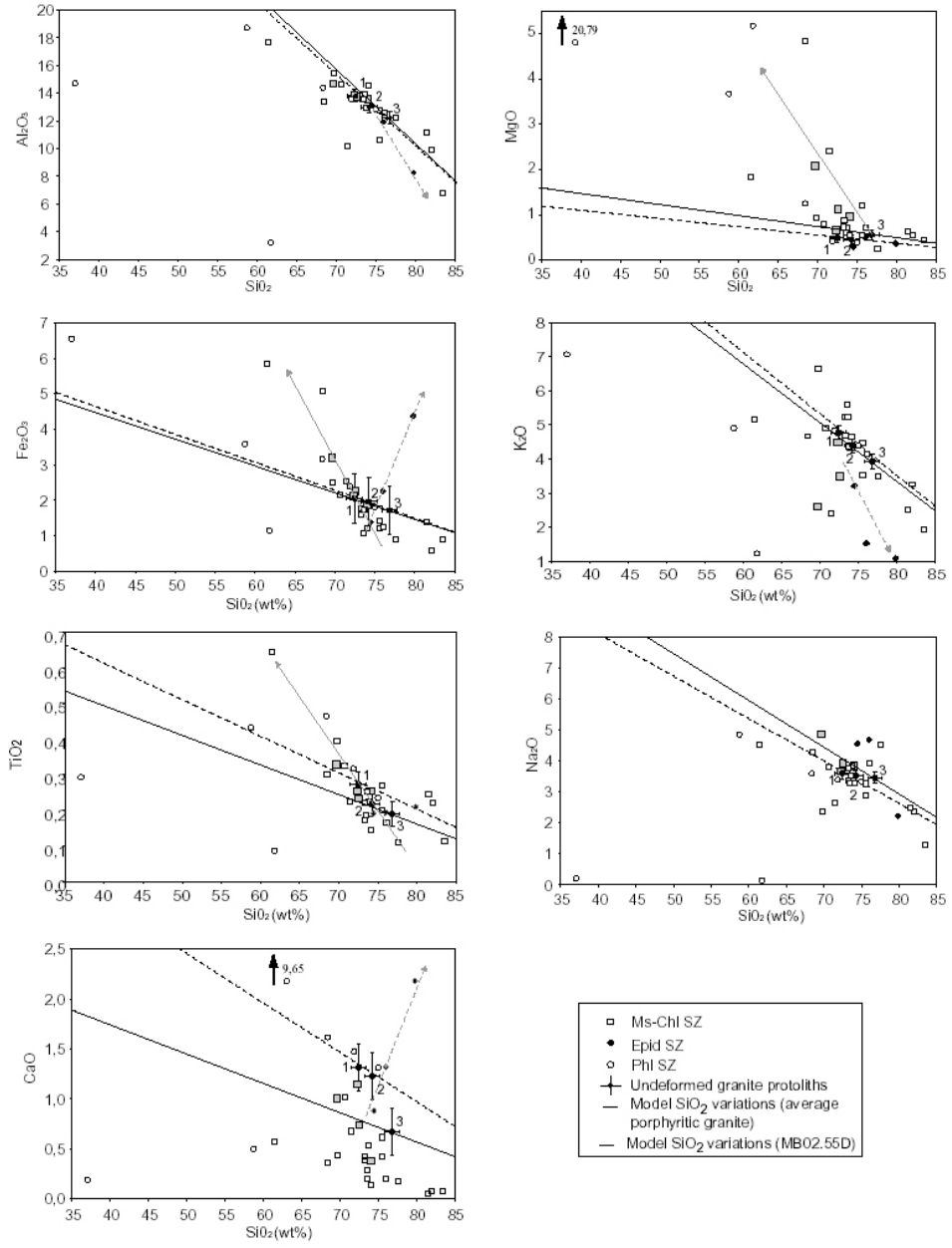
Additional data are required for a better understanding of processes leading to the mineralogical and geochemical data observed in shear zones and episyenites, and to estimate the magnitude and processes of the associated mass transfer. In particular, we need to better constrain the pressure (P) and temperature (T) conditions at which episyenites and shear zones were formed, and the relationships between these P–T conditions and the stable mineralogy for the observed different bulk-rock compositions.

P–T conditions of 300–500 °C and 1.5–6 kbar have been estimated for the Alpine metamorphism in the MBM. This wide range of P–T data reflect the different methods and rock types used for thermobarometric estimates, but also the evolution of the P–T conditions during the MBM exhumation. The conditions derived for quartz–chlorite–adularia–albite veins from isochore reconstruction and feldspar Na/K thermometry (Cathelineau & Nieva 1985) yielded 300–400 °C and 1.5–4 kbar. The multiequilibria approach of Rolland *et al.* (2003) led to P–T estimates of peak metamorphic conditions of 450 °C and 4–6 kbar in muscovite (±chlorite) shear zones. In the present study, P–T conditions are calculated from the mineralogy and the composition of shear zones (MB140), undeformed granite (MB02.55D) and the most episyenitized granite (MB02.55Aa) close to a horizontal vein; these were all sampled in the same location (Helbronner area). For each bulk rock, a P–T diagram was calculated by energy minimization. This was performed with the Domino software of de Capitani & Brown (1987) using the Jun92.rgb mineral database extended with the chlorite solid solution model of Vidal *et al.* (2001). The results of calculation (Fig. 12) indicate that, in the case excess pore water, the topology of the petrogenetic grid remains almost the same for episyenite (MB02.55Ab), undeformed granite (MB02.55D) and shear-zone (MB140) compositions. In each case, four different assemblages are calculated to be stable in the 250–550 °C, 1–6 kbar domain: muscovite + K-feldspar + albite + quartz + H_2O are always stable with: (i) epidote + chlorite at low temperature (LT) and low pressure (LP); (ii) epidote + biotite at LT and high pressure (HP); (iii) biotite + muscovite at HT; and (iv) chlorite + muscovite at medium temperature (MT) and LP. The location of the limits between these stability fields is almost the same whatever the bulk system composition. The only significant differences are the proportions of the different minerals involved in the same paragenesis, and the composition of biotite and/or chlorite. For a fixed bulk rock composition, the calculated X_{Mg} of chlorite and biotite are similar, which is in good agreement with the natural data, and they are almost constant with varying P–T. However, the calculated X_{Mg} in biotite and chlorite is lower when using the unaltered granite composition ($(X_{Mg})_{chl} = 0.6$ at 400 °C, 3 kbar and $(X_{Mg})_{bt} = 0.57$ at 500 °C, 5 kbar) than when using the shear-zone composition ($(X_{Mg})_{chl} = 0.75$ and $(X_{Mg})_{bt} = 0.73$). This trend is also in good agreement with the observed naturally deformed assemblages.

In the *undeformed granite*, the magmatic biotite was transformed first into a metamorphic biotite, which is stable at $T > 450$ °C (point 1 in Fig. 12).

Shear zones from the Helbronner area are muscovite-rich, and also contain chlorite and chloritized biotite, but no epidote. They formed in the

biotite stability field, at $T > 400$ °C (point 2 in Fig. 12). These conditions are comparable to those estimated by Rolland *et al.* (2003) at 4 kbar. The occurrence of chloritized biotite indicates that the Helbronner shear zones were fluid-active below the biotite–chlorite reaction curve, possibly until point 4 (Fig. 12). In contrast, the epidote-bearing shear zones in the NW of the MBM suggest lower temperature conditions (<400 °C) and possibly lower P (<3 kbar)



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

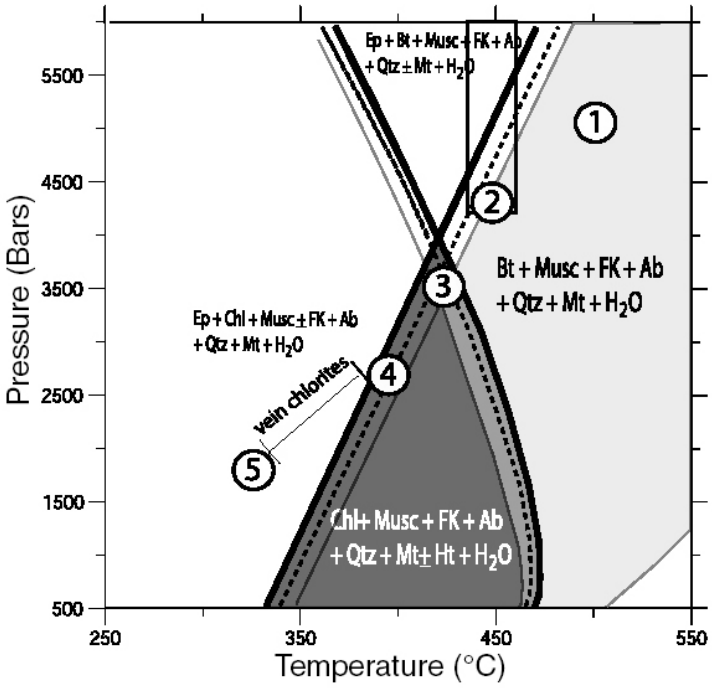


Fig. 12. $P-T$ phase diagram calculated by minimization of energy using the bulk compositions listed in Table 5. Thick lines, unaltered granite MB0255D; thin continuous lines, episyenite MB0255AB; discontinuous line, muscovite-bearing shear zone MB140. Grey area, stability field of the stable paragenesis observed in the fresh granite. Dark area, stability field of the stable paragenesis observed in the episyenites. Oblique line, range of temperatures estimated from the location of the chlorite + quartz + H_2O equilibrium (see the text) for chlorites crystallizing in the horizontal veins associated with episyenites. Box, $P-T$ conditions estimated by Rolland *et al.* (2003) for an epidote + muscovite + chlorite shear zone. Circles, possible evolution of the $P-T$ conditions in the MBM during Alpine exhumation.

conditions (points 3–5 in Fig. 12) that might be reached along a unique $P-T$ path.

In the *episyenites* from the Helbronner area (SE part of the massif) biotite is almost entirely dissolved, but some traces remain in the less altered parts of episyenites. Here, biotite is strongly chloritized. This suggests that episyenites formed below the biotite–chlorite reaction curve, at $T < 450\,^{\circ}C$ (point 3 in Fig. 12). Moreover, the absence of epidote suggests that episyenites developed at $T > 350\,^{\circ}C$ (point 4 in Fig. 12).

The lowest temperature for shear zones and episyenites can be estimated from the location

Fig. 11. Harker diagrams representing the major oxides compositions v. SiO_2 for the shear zones of the Mont Blanc Massif. Concentrations (in wt%) are normalized to 100%. Shear-zone data are from Rolland *et al.* (2003) and this study. The black crosses represent the average concentrations of the undeformed granite (data from Marro 1986; Bussy 1990): 1 is the mean composition of the porphyritic granite, 2 is the mean composition of the fine-grained granite, and 3 represents a reference sample (MB02.55D) on the edge of the Helbronner episyenite representative profile. The model dashed line represents model variations ('SiO_2' line) from the porphyritic granite (1), due to quartz dissolution or precipitation. The black line represents model variations from the reference sample MB02.55D (3), due to quartz dissolution or precipitation. The field between the two lines thus represents the possible compositional range of compositions that can be explained by quartz dissolution or precipitation. The grey solid arrow represents the trend of muscovite-bearing shear zones, and the dashed grey arrows the trend of epidote-bearing shear zones (linear correlations of concentration values).

Table 5. *Chemical analysis of chlorites and calculated temperature from selected samples from Helbronner*

Sample	MB02.55Aa episyenite protolith	MB02.55Aa episyenite porosity	MB02.55Aa episyenite porosity	MB02.55D granite	MB140 shear zone
SiO_2	23.61	22.61	23.01	24.89	26.26
TiO_2	0.02	0.00	0.02	0.05	0.09
Al_2O_3	18.47	18.15	18.70	19.05	19.81
FeO	29.04	31.21	29.41	31.92	23.09
MnO	0.74	0.73	1.03	1.19	1.21
MgO	10.97	8.49	10.37	10.66	16.82
CaO	0.02	0.02	0.06	0.08	
Na_2O	0.00	0.03	0.01	0.02	
K_2O	0.02	0.05	0.03	0.04	0.15
Total	82.90	81.29	82.64	87.91	87.43
Temperature (°C)	**373**	**352**	**418**	**362**	**392**
T °C (Cathelineau & Nieva 1985)	296	301	306	294	289
T °C (Hillier & Velde 1992)	329	340	352	324	313

of the equilibrium $(\text{clinochlore} + \text{sudoite})_{chl} = (\text{Mg-amesite})_{chl} + \text{quartz} + H_2O$, using the chlorite solid–solution model and thermodynamic data from Vidal *et al.* (2001), assuming that the activity of water equals unity. Chlorites filling the porosity of episyenites yield temperatures in the range 350–420 °C, while chlorites replacing biotite yield temperatures of about 370 °C. With the same approach, we calculate temperatures of about 400 °C for the chlorite from MB140, which is in good agreement with the conditions estimated above (point 3 in Fig. 12, Table 5). In the case of episyenite, chlorites filling the central vein indicate 300–370 °C, and chlorite filling the porosity indicate 350–420 °C.

All these data indicate that the P–T conditions corresponding to deformation and recrystallization in the shear zones (400–450 °C, 3–5 kbar), the formation of episyenite (350–420 °C) and the late crystallization of chlorites in the associated veins (300–375 °C) are not very different (Table 5). It is therefore likely that the formation of episyenite and deformation in the shear zone were contemporaneous, which is compatible with the structural observations.

Discussion

The Alpine deformation associated to the exhumation of the MBM led to the development of subvertical shear zones and the alteration of the undeformed granite around horizontal veins (episyenitization). The present work complements the data of Bertini *et al.* (1985), confirming that the shear-zone network was formed in a NW–SE horizontal compression and vertical extension context. We show that this deformation is mainly accommodated by a complex network of NE–SW partly dextral and N–S partly sinistral shear zones, the NE–SW component being the dominant one. The N135°E shortening not only resulted in the formation of brittle–ductile faults, but also in the formation of a more pervasive NE–SW foliation, and was synchronous to the formation of horizontal veins and episyenites. Two different types of shear zones are evidenced in the massif. (1) In the central part of the MBM, phlogopite-bearing shear zones are present in association with a phlogopite-rich zone showing a sharp transition with the granitic protolith (Fig. 4c). These phlogopite-bearing shear zones clearly result from metasomatism of the granite by a Mg-rich fluid, which is also evidenced by a large drop of X_{Fe} in phyllosilicates in comparison to the X_{Fe} of phyllosilicates in the granite protolith. The circulation of this Mg-rich fluid is restricted to the central part of the massif. (2) In contrast, the mineralogy of MBM rim shear zones, the epidote-bearing shear zones and white mica-chlorite-bearing shear zones is mainly related to regional metamorphism. The granitic protolith around these shear zones shows the same metamorphic assemblages. It contains small amounts of epidote in the NW part of the massif, where epidote-bearing shear zones occur, and small amounts of chlorite and muscovite in the central and SE parts of the massif, where chlorite-mica-bearing shear zones occur. The crystallization of these metamorphic minerals, as well as the albitization of plagioclase, the breakdown of biotite and the alteration of K-feldspar, result from the variation in P–T conditions at regional scale. The extent of these transformations is proportional to deformation

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

intensity, but, in contrast to the phlogopite shear zone, the formation of the mica–chlorite- and epidote-bearing shear zones does not require large amounts of fluid circulation.

Field observations show that episyenites are always found in the vicinity of the muscovite- and chlorite-bearing shear zones to which they are connected by an open vein. Both structures formed under the same tectonic regime, i.e. during NW–SE shortening and vertical extension and similar P–T conditions. The development of episyenites in contact with ductile or brittle structures has already been noticed (Hålenius & Smellie 1983; Hecht *et al.* 1999), and is assumed to participate to the widening of these structures (Petersson & Eliasson 1997). The episyenitization process is described in the literature to result from the circulation of late magmatic fluids (e.g. Recio *et al.* 1997). This is not the case of the MBM episyenites, which are Alpine structures, whereas the Mont Blanc granite is Hercynian (300 ± 3 Ma; Bussy & von Raumer 1994). The dissolution of quartz and biotite from Hercynian episyenites has been explained to result from the incoming of a silica-undersaturated fluid with a higher temperature than the granite (e.g. Cathelineau 1986; Turpin *et al.* 1990; Recio *et al.* 1997). Such fluids would circulate upwards from the massif bottom in the vertical shear zones before entering the horizontal veins. This is consistent with the composition of shear zones that are most silica-depleted, such as phlogopite $\pm$ chlorite-bearing shear zones, which are clearly related to the circulation of a Mg-rich and Si-undersaturated fluid. It is also consistent to a lesser extent with the composition of chlorite–muscovite shear zones from Helbronner. However, it is not consistent with the composition of other chlorite–mica-bearing shear zones that are enriched in silica compared to the granite protolith. Moreover, all episyenites are systematically more depleted in quartz than the shear zones to which they are connected. In the hypothesis that quartz is dissolved by the circulation of a Si-undersaturated fluid flowing from the shear zones, it is hard to understand how quartz dissolution could be more important in the episyenites than in the shear zones. Moreover, quartz dissolution kinetics at 400 °C should be fast enough compared to the rate of fluid circulation in the shear zone. As all the chlorite–muscovite shear zones do contain quartz, the concentration of dissolved silica in the fluid circulating in these shear zones should rapidly increase and reach saturation. Most chlorite–muscovite shear zones are silica-enriched compared with the granite protolith.

From Figure 9 opposite trends are observed between episyenites and shear zones for MgO and Fe_2O_3, which might suggest that these elements are leached out from episyenites and transported towards the connected shear zone where they are incorporated in new minerals (mainly muscovite and chlorite). Nevertheless, the other oxides, especially K_2O that is needed to form K-white micas, do not present such systematic anti-correlation. Furthermore, in the Helbronner area, both shear zones and episyenites are depleted in silica compared to the protolith (MB02.55D, Fig. 9). Geochemical analyses of episyenites and shear zones thus indicate no systematic mass balance. On the other hand, a systematic exchange of matter is likely between episyenites and horizontal veins. Indeed, most elements lost due to quartz and biotite dissolution in the episyenites can be used for the formation of secondary quartz, albite and adularia in the porosity and in the open vein at the core of the episyenites. The secondary chlorite observed in the episyenites porosity and the veins might also have crystallized as a breakdown product of biotite dissolved in the episyenites, although chlorite always grows on all the other secondary phases, including quartz in the veins. It is therefore possible that the crystallization of chlorite post-dates the formation of episyenites. Nevertheless, whatever the exact timing of chlorite crystallization, it is likely that the elements produced during the breakdown of quartz and biotite (episyenitization) diffuse from the edge of the episyenites to the core where they are incorporated to form the secondary phases. The synchronism of quartz dissolution in the episyenites and of quartz precipitation in the veins formed at episyenites cores is suggested by the following observations: (1) quartz never seals the porosity of episyenites, which would be expected if it precipitated from an advective fluid circulating in the vein and surrounding episyenite *after* the formation of episyenite; and (2) the porosity of episyenites resulting from the dissolution of quartz reaches 30%, which is compatible with the thickness of the horizontal quartz veins (about one third that of episyenites). From these observations, it seems that the formation of episyenite does not depend on the magnitude and composition of fluid circulation in the connected shear zone. Coupled quartz dissolution in wallrock alteration haloes and quartz precipitation in veins could be interpreted to reflect local mass transfer between wallrock and veins during essentially closed-system behaviour in the relatively undeformed granite domains between shear zones. In this case, the complete removal of quartz from episyenites

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

and its crystallization in the horizontal veins must result from a diffusive transport in response to concentration gradients at the decimetre–metre scale. Such gradients are not driven by compositional (homogeneous protolith composition) or temperature gradients. Therefore, they should be driven by pressure gradients. The origin of these pressure gradients, as well as the mechanism of episyenite formation, remains enigmatic, but it should be related to fluctuations of fluid pressure during incremental vein opening.

Conclusion

Two features are evidenced in the Mont Blanc Massif during the Alpine deformation: (1) the development of ductile shear zones; and (2) episyenite formation around horizontal veins. The development of shear zones is associated with the formation of the main weak foliation of the granite. In shear zones Al_2O_3 and, to a lesser extent, K_2O are immobile, while Fe_2O_3 and MgO can be highly mobile. Phlogopite/chlorite-bearing shear zones show very high bulk rock $Mg/(Mg + Fe)$ values, which evidence the circulation of high fluid/rock ratios of a Mg-rich fluid percolating upwards in the centre of the massif. The crystallization of epidote-, chlorite- and white-mica, as well as the albitization of plagioclase, breakdown of biotite and alteration of K-feldspar in shear zones and in the granite protolith, result from the variation in P–T conditions at the regional scale. The extent of these transformations is proportional to deformation intensity. But, in contrast to the phlogopite shear zone, the formation of the mica–chlorite- and epidote-bearing shear zones does not result from intensive metasomatism. The formation of veins surrounded by an episyenitic alteration halo is contemporaneous to that of Alpine shear zones (chlorite- and white-mica-bearing shear zones) to which they are always connected. However, despite the structural relationships between shear zones and episyenites, there is no systematic mass transfer between the two features. Geochemical variations are similar within all the episyenites at the regional scale while shear-zone alteration varies largely. The episyenitization process is thus unrelated to the nature of shear-zone fluids and occur in an almost closed system at the metre–decametre scale. At the present stage, the mechanism of episyenite and opened vein formation remains enigmatic.

This work was financially supported by the CNRS-INSU (IT), Emergence and ARC programs. The manuscript was substantially improved by the reviews of D. Marquer, G. Pennacchioni and J. Evans. Thanks are due to A.-M. Boullier, P.-H. Leloup, N. Mancktelow and J.-E. Martelat for stimulating discussions.

References

ANGELIER, J. 1990. Inversion of field data in fault tectonics to obtain the regional stress. III: a new rapid inversion method by analytical means. *Geophysical Journal International*, **103**, 363–376.

ANTOINE, P., PAIRIS, J.L. & PAIRIS, B. 1975. Quelques observations nouvelles sur la structure de la couverture sédimentaire interne du massif du Mont-Blanc, entre le Col du Ferret (frontière italo-suisse) et la Tête des Fours (Savoie, France). *Géologie Alpine*, **51**, 5–23.

BAGGIO, P. 1958. *Il granito del Monte Bianco e le sue mineralizzazioni uranifere*. Studi e ricerche della divisione geomineraria CNRN, Roma, **1**, 1–130.

BAGGIO, P., FERRARA, G. & MALADORA, R. 1967. Results of some Rb/Sr ages of the rock from the Mont-Blanc tunnel. *Bollettino della Societa geologica italiana*, **86**, 193–212.

BELLIÈRE, J. 1988. On the age of mylonites within the Mont-blanc massif. *Geodinamica Acta*, **2**, 13–16.

BERTINI, G., MARCUCCI, M., NEVINI, R., PASSERINI P. & SGUAZZONI, G. 1985. Patterns of faulting in the Mont-Blanc granite. *Tectonophysics*, **111**, 65–106.

BUSSY, F. 1990. *Pétrogenèse des enclaves microgrenues sombres associées aux granitoïdes calco-alcalins: exemple des massifs varisque du Mont-Blanc (Alpes occidentales) et miocène du Monte Capanne (Ile d'Elbe, Italie)*. PhD thesis, Mémoires de Géologie (Lausanne).

BUSSY, F. & VON RAUMER, J.F. 1994. U–Pb geochronology of Palezoic magmatic events in the Mont-Blanc crystalline massif, Western Alps. *Schweizrische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **74**, 514–515.

BUTLER, R.W.H. 1985. The restoration of thrust systems and displacement continuity around the Mont-Blanc massif, NW external Alpine thrust belt. *Journal of Structural Geology*, **7**, 569–582.

CATHELINEAU, M. 1986. The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *Journal of Petrology*, **27**, 945–965.

CATHELINEAU, M. 1987. U–Th–REE mobility during albitization and quartz dissolution in granitoids: evidence from south-east Frenc Massif Central. *Bulletin de Minéralogie*, **110**, 249–259.

CATHELINEAU, M. & NIEVA, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer: The Los Azures (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 235–244.

CESARE, B. 1994. Synmetamorphic veining: origin of andalusite-bearing veins in the Vedrette di Ries contact auraole, Eastern Italy. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 643–653.

DE CAPITANI, C. & BROWN, T.H. 1987. The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **51**, 2639–2652.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

DIPPLE, G.M. & FERRY, J.M. 1992. Metasomatism and fluid flow in ductile fault zones. *Contributions to Mineralogy and Geology*, **112**, 149–164.

ETHERIDGE, M.A. & COOPER, J.A. 1981. Rb/Sr isotopic and geochemical evolution of a recrystallized shear (mylonite) zone at Broken Hill. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **78**, 74–84.

FABRE, C., BOIRON, M.C., DUBESSY, J., CATHELINEAU, M. & BANKS, D.A. 2002. Paleofluid chemistry of a single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc). *Chemical Geology*, **182**, 249–264.

FERRY, J.M. & GERDES, M.L. 1998. Chemically reactive fluid flow during metamorphism. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, **26**, 255–287.

GLAZNER, A.F. & BARTLEY, J.M. 1991. Volume loss and state of strain extensional mylonites from the central Mojave Desert, California. *Journal of Structural Geology*, **13**, 584–587.

GRESENS, R.L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, **2**, 47–65.

GUERMANI, A. & PENNACCHIONI, G. 1998. Brittle precursors of plastic deformation in a granite: an example from the Mont-Blanc massif (Helvetic, western Alps). *Journal of Structural Geology*, **20**, 135–148.

HECHT, L., THURO, K., PLINNINGER, R. & CUNEY, M. 1999. Mineralogical and geochemical characteristics of hydrothermal alteration and episyenitization in the Köningshain granites, northern Bohemian Massif, Germany. *International Journal of Earth Sciences*, **88**, 236–252.

HILLIER, S. & VELDE, B. 1992. Chlorite interstratified with a 7 Å mineral: an example from offshore norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Minerals*, **27**, 475–486.

HOATSON, D.M. & BLAKE, D.H. 2000. Geology and economic potential of the Palaeoproterozoic layered mafic–ultramafic intrusions in the East Kimberley, Western Australia: some new insights. *AGSO Research Newsletter*, **34**, 29–33.

HÅLENIUS, U. & SMELLIE, J.A.T. 1983. Mineralizations of the Arjeplog-Arvidsjaur-Sorsele uranium province: mineralogical studies of selected uranium occurences. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, **147**, 220–252.

JAMTVEIT, B., BUCHER-NURMINEN, K. & AUSTRHEIM, H. 1990. Fluid controlled eclogitization of granulites in deep crustal shear zones, Bergen arcs, Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **104**, 184–193.

JANECKE, S.U. & EVANS, J.P. 1988. Feldspar-influenced rock rheologies. *Geology*, **16**, 1064–1067.

LEUTWEIN, F., POTY, B. SONET, J. & ZIMERMAN, J.L. 1974. Age des cavités à cristaux du granite du Mont-Blanc. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **271**, 156–158.

MARQUER, D. 1989. Transferts de matières et déformation des granitoïdes. Aspects méthodologiques. *Schweizrische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **69**, 13–33.

MARRO, C. 1986. *Les granitoïdes du Mont-Blanc en Suisse*. Thèse de doctorat, Fribourg University.

MARSHALL, D., KIRSCHNER, D. & BUSSY, F. 1997. A Variscan pressure–temperature–time path for the N-E Mont-Blanc massif. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **126**, 416–428.

PASSCHIER, C.W. & TROUW, R.A.J. 1998. *Microtectonics*. Springer, Berlin.

PETERSSON, J. & ELIASSON, T. 1997. Mineral evolution and element mobility during episyenitization (dequartzification) and albitization in the postkinematic Bohus granite, southwest Sweden. *Lithos*, **42**, 123–146.

POTDEVIN, J.L. & MARQUER, D. 1987. Méthodes de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. *Geodinamica Acta*, **1**, 193–206.

POTY, B. 1969. *La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de la Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont-Blanc*. Thèse de Doctorat, Université de Nancy.

POTY, B., STADLER, H.A. & WEISBROD, A.M. 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of the Western and Central Alps. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **54**, 717–752.

RECIO, C., FALLICK, A.E., UGIDOS, J.M. & STEPHENS, W.E. 1997. Characterization of multiple fluid-granite interaction processes in the episyenites of Avila-Béjar, Central Iberian Massif, Spain. *Chemical Geology*, **143**, 127–144.

ROLLAND, Y., COX, S.F., BOULLIER, A.M., PENNACCHIONI, G. & MANCKTELOW, N. 2003. Rare Earth and trace element mobility and fractionation in mid-crustal shear zones: insights from the Mont-Blanc Massif (Western Alps). *Earth and Planetary Sciences Letters*, **214**, 203–219.

SINHA, A.K., HEWITT, D.A. & RIMSTIDT, J.D. 1986. Fluid interaction and element mobility in the development of ultramylonites. *Geology*, **14**, 883–886.

STREIT, J.E. & COX, S.F. 1998. Fluid infiltration and volume change during mid-crustal mylonitization of Proterozoic granite, King Island, Tasmania. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 197–212.

TURPIN, L., LEROY, J. & SHEPPARD, S.M.F. 1990. Isotopic systematics (O, H, C, Sr, Nd) of superimposed barren and U-bearing hydrothermal systems in a Hercynian granite, Massif Central, France. *Chemical Geology*, **88**, 85–98.

VIDAL, O. & DURIN, L. 1999. Aluminium mass transfer and diffusion in water at 400–550 °C, 2 kbar in the K_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O system driven by a thermal gradient or by a variation of temperature with time. *Mineralogical Magazine*, **63**, 633–647.

VIDAL, O. & PARRA, T. 2000. Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite–phengite assemblages. *Geological Journal*, **35**, 139–161.

VIDAL, O., PARRA, T. & TROTET, F. 2001. A thermodynamic model for Fe–Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments

and natural pelitic assemblages in the 100–600 °C, 1–25 kbar P–T range. *American Journal of Sciences*, **301**, 557–592.

WATSON, E.B & WARK, D.A. 1997. Diffusion of dissolved SiO_2 in H_2O at 1 GPa, with implications for mass transport in the crust and upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **130**, 66–80.

WIBBERLEY, C. 1999. Are feldspar-to-mica reactions necessarily reaction-softening processes in fault zones? *Journal of Structural Geology*, **21**, 1219–1227.

WIDMER, T. & THOMPSON, A.B. 2001. Local origin of high pressure vein material in eclogite facies rocks of the Zermatt–Saas zone, Switzerland. *American Journal of Sciences*, **301**, 627–656.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

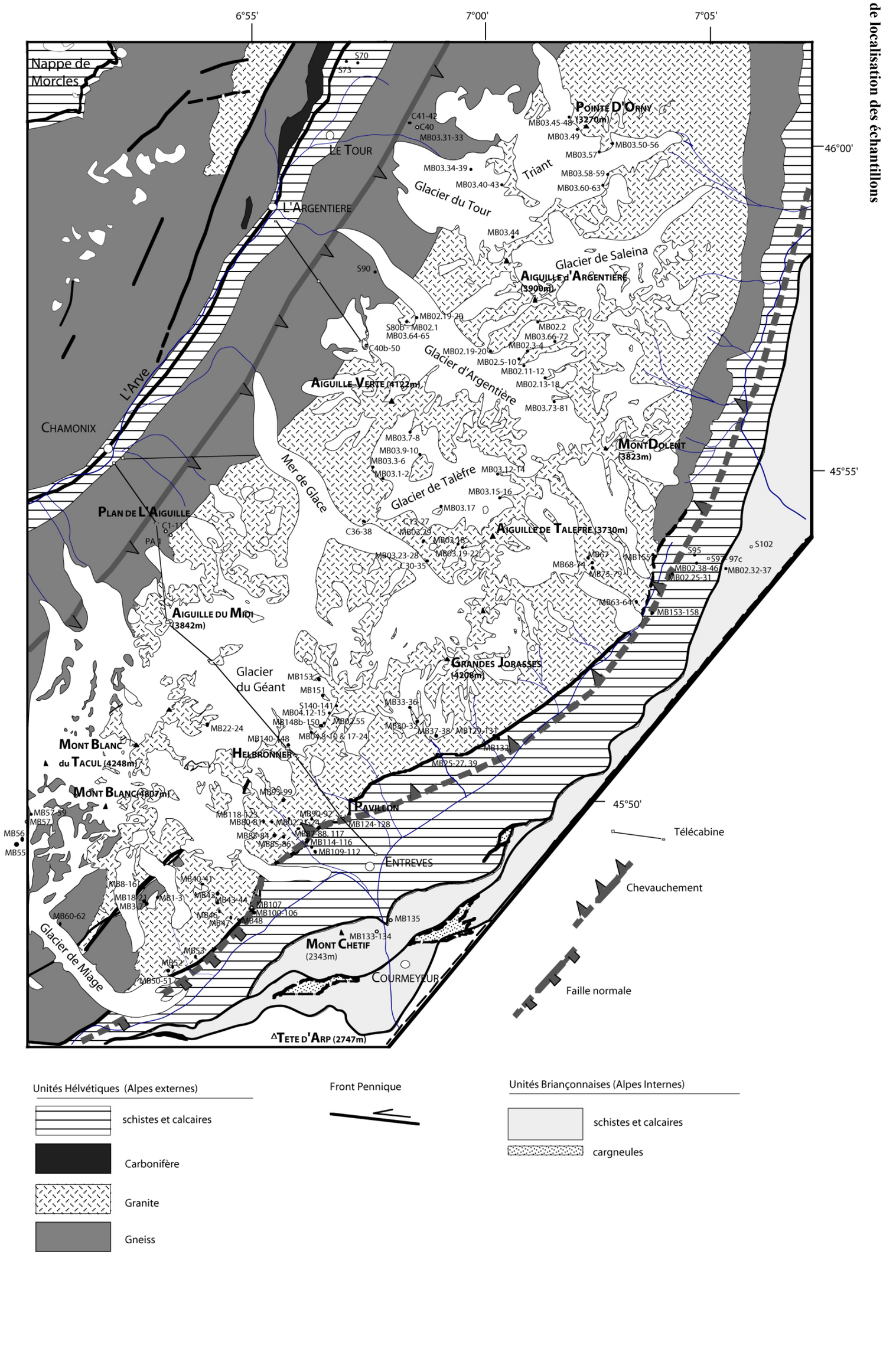
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Annexe B : Carte de localisation des échantillons

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Carte de localisation des échantillons



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Annexe C : Tableaux des compositions chimiques des phyllosilicates (granite sain, zones de cisaillement, échantillons métasomatisés, épisyénites)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des phyllosilicates du granite non déformé

BIOTITES		MB02-14												
		2	9	10	11	16	17	19	22	25	27	28	34	35
SiO2	%	35.22	36.39	35.98	35.63	35.61	35.86	35.89	35.36	35.60	36.39	35.33	35.36	36.36
TiO2	%	1.50	1.48	1.81	1.85	1.94	1.72	1.34	1.83	1.82	1.61	10.11	1.67	1.74
Al2O3	%	15.39	15.81	15.63	15.57	15.56	15.61	16.02	16.16	15.91	16.25	13.24	15.41	15.72
FeOt	%	21.47	20.64	22.05	22.07	22.03	21.44	21.24	21.57	20.87	20.92	15.34	21.36	21.26
MnO	%	0.32	0.30	0.37	0.45	0.47	0.43	0.27	0.32	0.43	0.41	0.31	0.43	0.37
MgO	%	8.98	9.26	9.31	9.03	8.71	9.50	9.22	8.95	9.08	9.29	6.96	9.45	9.26
CaO	%	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.30	0.03	0.03	8.12	0.00	0.00
Na2O	%	0.01	0.02	0.09	0.07	0.04	0.00	0.03	0.08	0.03	0.07	0.05	0.00	0.00
K2O	%	10.10	10.11	10.36	10.23	10.52	10.35	10.12	9.58	10.12	10.08	7.42	10.21	10.35
Total	%	93.00	94.00	95.60	94.90	94.89	94.92	94.18	94.15	93.89	95.05	96.88	93.88	95.05
Si		2.81	2.84	2.79	2.79	2.79	2.80	2.81	2.77	2.80	2.82	2.66	2.79	2.82
X-Mg		0.43	0.44	0.43	0.42	0.41	0.44	0.44	0.43	0.44	0.44	0.45	0.44	0.44
XdiOc	%	4.51	5.50	4.50	4.49	5.25	4.42	4.76	4.68	5.19	5.19	27.69	4.08	5.27
Phl+An	%	76.22	78.90	74.91	74.56	74.15	75.40	76.43	72.72	74.67	76.41	38.10	75.14	77.16
Sid+Est	%	19.27	15.59	20.59	20.95	20.60	20.18	18.81	22.59	20.14	18.40	34.21	20.77	17.57

BIOTITES		MB02-14 (suite)								MB02-21e				
		29	30	40	42	2	7	13	16	36	52	54	58	75
SiO2	%	35.54	33.77	35.63	35.88	36.85	36.82	36.14	36.51	35.45	35.33	34.91	35.54	35.12
TiO2	%	2.08	0.52	1.60	1.44	1.68	2.14	1.51	1.86	1.34	1.12	2.70	1.18	1.41
Al2O3	%	15.32	16.02	15.21	15.98	15.25	14.95	14.49	15.54	15.52	15.50	14.92	15.65	15.50
FeOt	%	20.50	27.91	20.32	21.25	21.37	21.79	22.58	22.20	23.23	24.14	25.12	23.62	25.12
MnO	%	0.39	0.33	0.32	0.38	0.39	0.41	0.46	0.46	0.50	0.57	0.69	0.63	0.59
MgO	%	9.05	4.68	9.37	9.23	9.24	9.06	8.99	8.91	7.16	7.60	6.49	7.31	6.94
CaO	%	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.01	0.18	0.03	0.26	0.12	0.02	0.00	0.01
Na2O	%	0.10	0.07	0.13	0.02	0.03	0.06	0.07	0.08	0.11	0.07	0.06	0.04	0.04
K2O	%	9.95	10.05	10.37	10.49	9.66	9.66	9.07	9.84	8.13	9.81	9.69	9.75	9.71
Total	%	92.94	93.35	92.96	94.67	94.52	94.89	93.48	95.43	91.69	94.27	94.60	93.71	94.44
Si		2.82	2.78	2.83	2.80	2.87	2.86	2.86	2.83	2.86	2.81	2.79	2.83	2.80
X-Mg		0.44	0.23	0.45	0.44	0.44	0.43	0.42	0.42	0.34	0.34	0.36	0.37	
XdiOc	%	5.69	3.98	5.75	4.97	4.97	5.13	3.57	4.76	4.19	3.98	5.03	4.62	3.80
Phl+An	%	76.14	73.82	77.13	75.47	81.71	80.97	82.71	78.21	81.65	77.22	73.67	78.76	76.41
Sid+Est	%	18.17	22.20	17.12	19.56	13.32	13.90	13.73	17.03	14.17	18.80	21.30	16.62	19.79

BIOTITES		MB02-21e	MB02-55D											
		77	1	6	9	10	13	25	26	28	33	34	36	42
SiO2	%	35.83	34.71	34.96	33.61	34.62	34.49	34.88	34.98	37.02	34.60	35.25	34.84	34.86
TiO2	%	2.74	1.09	1.04	1.01	1.02	1.22	1.01	0.97	1.57	1.19	0.94	0.95	1.05
Al2O3	%	14.52	16.39	16.43	16.59	16.60	16.33	16.63	16.94	18.41	16.75	17.18	16.85	16.94
FeOt	%	24.58	23.77	24.54	24.57	25.44	23.66	23.75	23.87	20.62	24.26	23.09	24.30	24.51
MnO	%	0.67	0.53	0.53	0.43	0.37	0.52	0.50	0.54	0.39	0.59	0.38	0.40	0.60
MgO	%	6.64	7.53	7.96	7.78	7.86	7.87	8.06	8.05	6.71	7.69	7.41	7.89	8.11
CaO	%	0.02	0.05	0.07	0.00	0.01	0.05	0.00	0.02	0.74	0.01	0.02	0.00	0.12
Na2O	%	0.07	0.08	0.07	0.06	0.03	0.10	0.06	0.04	0.00	0.06	0.04	0.08	0.03
K2O	%	9.80	9.16	9.09	8.54	9.12	9.24	9.42	9.30	9.66	9.53	9.49	9.53	8.58
Total	%	94.88	93.32	94.69	92.58	95.06	93.48	94.30	94.72	95.12	94.69	93.81	94.84	94.79
Si		2.84	2.78	2.76	2.72	2.73	2.76	2.76	2.75	2.84	2.74	2.79	2.75	2.74
X-Mg		0.48	0.36	0.37	0.36	0.36	0.37	0.38	0.38	0.37	0.36	0.36	0.37	0.37
XdiOc	%	6.08	3.05	1.85	0.44	0.98	2.67	2.50	2.25	9.78	2.55	4.28	2.42	0.95
Phl+An	%	77.82	74.50	74.19	71.24	72.46	72.85	73.41	73.03	74.00	71.25	74.48	72.35	72.99
Sid+Est	%	16.10	22.44	23.96	28.32	26.55	24.48	24.08	24.72	16.22	26.20	21.24	25.23	26.06

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

BIOTITES		MB02-55D (suite)				MB117
		46	62	69	70	bt1
SiO2	%	34.43	36.05	35.65	35.70	35.63
TiO2	%	1.03	0.98	1.08	0.92	1.45
Al2O3	%	16.35	16.86	16.07	16.51	16.00
FeOt	%	24.82	23.37	24.08	23.21	22.82
MnO	%	0.63	0.51	0.50	0.50	0.55
MgO	%	7.91	7.76	7.68	7.56	6.72
CaO	%	0.08	0.00	0.09	0.03	1.15
Na2O	%	0.04	0.07	0.04	0.06	-
K2O	%	8.04	9.85	9.35	9.37	9.39
Total	%	93.33	95.46	94.55	93.87	93.71
Si		2.75	2.81	2.81	2.82	2.83
X-Mg		0.36	0.37	0.36	0.37	0.34
XdiOc	%	0.09	4.40	3.47	4.18	7.94
Phl+An	%	75.01	76.28	77.73	78.03	75.00
Sid+Est	%	24.90	19.32	18.80	17.79	17.05

CHLORITES		MB02-14				MB0221e-0						MB02-55D		
		32	10	11	12	50	51	53	56	74	76	14	19	29
SiO2	%	24.80	23.33	22.52	25.32	24.11	24.87	24.92	24.32	24.15	25.09	24.23	24.53	24.40
TiO2	%	0.10	0.11	0.08	0.01	0.06	0.03	0.01	0.03	0.06	0.16	0.01	0.04	0.06
Al2O3	%	19.15	18.14	18.54	18.79	20.01	18.90	19.55	19.48	20.51	18.96	18.40	19.19	19.46
FeO	%	31.20	41.76	41.99	30.66	34.28	33.83	34.54	33.83	34.72	32.60	33.19	32.84	33.04
MnO	%	0.70	0.86	0.83	0.94	1.30	1.18	1.27	1.21	1.35	1.19	1.29	1.13	0.99
MgO	%	9.27	3.55	3.65	11.81	7.97	8.86	8.44	8.08	7.62	7.86	10.73	10.89	10.33
CaO	%	0.06	0.08	0.11	0.06	0.06	0.07	0.00	0.09	0.02	0.11	0.03	0.07	0.04
Na2O	%	0.07	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.09
K2O	%	0.73	0.00	0.01	0.05	0.04	0.00	0.05	0.05	0.06	0.52	0.04	0.01	0.04
Total	%	86.06	87.88	87.76	87.67	87.84	87.74	88.78	87.10	88.48	86.50	87.91	88.72	88.45
Si		2.65	2.70	2.60	2.74	2.68	2.77	2.73	2.72	2.66	2.78	2.65	2.66	2.64
XMg		0.51	0.14	0.15	0.43	0.30	0.32	0.31	0.31	0.29	0.34	0.40	0.40	0.40
%Al	%	35.43	29.74	39.65	25.93	32.39	23.18	26.80	28.37	33.74	22.17	34.97	34.14	35.96
%Si	%	9.18	65.09	52.71	66.13	60.69	75.81	65.70	63.60	58.21	52.33	58.53	62.23	53.00
%diOct	%	55.39	5.17	7.63	7.94	6.92	1.01	7.50	8.03	8.06	25.50	6.50	3.63	11.04

CHLORITES	(suite)	MB117				
		66	Chl7	chl8	chl9	chl10
SiO2	%	25.43	24.51	25.43	27.42	24.79
TiO2	%	0.09	-	-	0.32	0.12
Al2O3	%	19.60	18.64	19.22	17.14	18.51
FeO	%	32.01	32.57	32.50	30.42	33.58
MnO	%	1.07	1.05	0.99	0.83	1.05
MgO	%	10.73	9.15	9.85	8.95	8.21
CaO	%	0.01	-	0.19	0.27	0.11
Na2O	%	0.03	-	-	-	-
K2O	%	0.02	0.04	0.13	1.69	0.14
Total	%	88.99	85.96	88.31	87.04	86.51
Si		2.74	2.76	2.77	2.85	2.79
XMg		0.39	0.35	0.36	0.60	0.31
%Al	%	26.19	24.27	22.96	15.11	21.48
%Si	%	67.70	68.77	69.21	6.65	68.55
%diOct	%	6.11	6.95	7.83	78.25	9.98

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

MICAS		MB02-14		MB02-55D		MB117							MB02-21e	MB02-21a
BLANCS		4.00	9.00	39.00	48.00	rd1	rd2	rd3	rd6	rd7	rd7	rd9	57.00	42.00
SiO2	%	48.60	48.65	47.85	49.34	47.93	46.75	49.01	47.53	47.36	46.36	48.77	49.54	47.55
TiO2	%	0.07	0.27	0.11	0.08	0.12	-	-	0.11	-	-	-	0.03	0.09
Al2O3	%	27.07	27.91	27.86	26.99	27.97	28.89	26.83	27.83	27.74	27.63	28.09	27.31	25.62
FeO	%	6.08	4.90	4.48	4.99	4.34	4.38	4.54	4.59	4.31	4.05	4.14	5.04	6.77
MnO	%	0.05	0.04	0.10	0.07	-	0.09	-	-	0.12	-	-	0.15	0.13
MgO	%	2.40	2.67	2.70	2.28	1.93	1.90	1.95	2.00	1.94	1.74	2.08	2.23	2.83
CaO	%	0.00	0.08	0.00	0.00	0.31	0.38	0.26	0.30	0.30	0.31	0.36	0.09	0.07
Na2O	%	0.07	0.09	0.09	0.17	-	-	0.59	-	-	-	-	0.08	0.09
K2O	%	10.48	10.62	11.12	10.49	10.62	10.28	10.06	10.69	10.25	10.53	10.31	10.21	11.03
Total	%	94.82	95.23	94.33	94.42	93.22	92.67	93.24	93.05	92.02	90.62	93.75	94.68	94.19
Si		3.33	3.30	3.29	3.37	3.31	3.25	3.38	3.30	3.31	3.30	3.34	3.37	3.32
XMg		0.41	0.49	0.52	0.45	0.44	0.44	0.43	0.44	0.45	0.43	0.47	0.44	0.43
%Al	%	62.53	64.51	68.02	59.67	64.22	69.83	59.11	65.33	64.43	66.66	61.90	59.11	62.81
%Si	%	8.49	7.05	1.51	6.85	4.21	6.37	1.66	3.22	6.63	2.12	7.68	10.56	0.15
%diOct	%	28.98	28.45	30.47	33.48	31.58	23.80	39.22	31.46	28.95	31.22	30.42	30.33	37.04

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des phyllosilicates des zones de cisaillement

BIOTITES		MB02-15					MB02-17				MB 83			
		10	36	43	53	24	27	30	34	81	an8			an18
SiO2	%	38.54	38.97	37.61	40.08	38.49	35.59	38.38	36.11	37.05	40.06	38.08	35.23	36.75
TiO2	%	1.06	1.13	1.12	1.05	1.14	0.99	0.43	1.10	1.15	0.90	0.80	0.99	0.72
Al2O3	%	16.65	16.35	15.88	16.51	15.80	15.80	20.87	15.82	16.01	16.29	18.06	16.00	17.61
FeOt	%	17.02	15.00	15.19	14.56	15.48	18.81	14.83	20.25	18.77	20.37	18.47	21.25	19.58
MnO	%	0.28	0.27	0.29	0.27	0.33	0.31	0.26	0.34	0.39	0.28	0.23	0.37	0.30
MgO	%	14.37	13.91	13.67	14.00	13.23	11.44	8.88	11.25	11.44	9.01	8.17	8.80	8.57
CaO	%	0.00	0.00	0.10	0.08	0.17	0.00	0.00	0.00	0.03	0.32	0.24	0.37	0.26
Na2O	%	0.05	0.08	0.07	0.10	0.04	0.03	0.02	0.04	0.07	**0.25**	-	-	-
K2O	%	10.17	9.73	8.91	8.52	8.38	9.73	9.22	10.01	9.46	8.89	9.77	9.10	9.78
Total	%	98.14	95.45	92.84	95.16	93.07	92.70	92.90	94.90	94.37	96.37	93.82	92.11	93.57
Si		2.82	2.89	2.87	2.94	2.92	2.80	2.89	2.79	2.84	2.99	2.92	2.82	2.85
X-Mg		0.60	0.62	0.62	0.63	0.60	0.52	0.52	0.50	0.52	0.44	0.44	0.42	0.44
XdiOc	%	2.29	4.45	3.18	4.24	3.66	2.66	9.50	2.46	3.49	7.60	9.18	4.14	6.94
Phl+An	%	79.31	84.54	83.76	90.01	88.07	77.23	79.53	76.81	80.81	91.69	82.52	77.42	78.47
Sid+Est	%	18.40	11.01	13.05	5.74	8.27	20.11	10.97	20.73	15.71	0.71	8.30	18.45	14.59

BIOTITES		MB 83(suite)		MB140		MB147				MB80		MB122		B89M
		btI-II		biot4	bt<5	rond 1	rond 3	rond 5	rond 5	rd4	rd8	rd6	rd5	biot1
SiO2	%	37.77	35.70	37.52	37.48	36.29	39.62	37.06	39.89	35.29	36.27	36.75	36.37	35.73
TiO2	%	0.63	0.79	0.97	0.81	0.86	0.82	1.02	1.45	1.26	1.21	1.68	1.68	0.91
Al2O3	%	18.65	16.37	14.98	15.41	15.49	16.54	16.69	17.68	16.37	16.82	15.51	15.16	14.91
FeOt	%	17.79	20.65	18.74	17.66	19.89	18.55	19.78	14.32	23.25	22.50	19.38	19.66	23.37
MnO	%	0.29	0.25	0.48	0.52	0.54	0.49	0.62	0.94	0.40	0.41	0.36	0.38	0.46
MgO	%	7.95	8.86	11.73	12.33	9.61	9.18	9.72	9.92	7.40	7.34	9.84	9.59	7.71
CaO	%	0.31	0.34	0.28	0.23	0.34	0.35	0.29	0.76	0.31	0.23	0.40	0.26	0.27
Na2O	%	-	-	-	-	-	0.98	-	0.29	-	-	-	-	-
K2O	%	9.26	9.39	9.43	9.45	9.22	8.52	9.82	8.18	8.68	9.49	8.89	9.51	9.39
Total	%	92.65	92.35	94.13	93.89	92.24	95.05	95.00	94.02	92.96	94.27	92.81	92.61	92.75
Si		2.91	2.83	2.89	2.88	2.87	2.98	2.84	2.98	2.81	2.84	2.87	2.87	2.87
X-Mg		0.44	0.43	0.53	0.55	0.46	0.47	0.47	0.55	0.36	0.37	0.48	0.47	0.37
XdiOc	%	9.23	5.04	3.70	3.43	4.73	9.09	5.45	10.52	4.08	6.00	5.42	5.77	4.55
Phl+An	%	81.97	78.35	85.19	84.30	82.62	89.24	79.04	87.77	77.02	77.96	81.84	81.08	82.55
Sid+Est	%	8.80	16.61	11.11	12.27	12.65	1.67	15.51	1.71	18.91	16.04	12.74	13.16	12.90

BIOTITES		B89M	MB92	MB64B		MB 61							C34	
		biot1	rd1	bt2	bt3	an 10	an 14		an 21	an 22	an 23	an 24	rd2	rd2
SiO2	%	35.73	35.84	35.98	35.61	38.73	40.29	40.62	38.80	40.00	38.43	38.73	38.62	38.03
TiO2	%	0.91	1.03	2.15	1.84	0.28	0.48	0.48	0.55	0.53	0.38	0.56	1.12	1.23
Al2O3	%	14.91	15.70	15.05	15.61	16.45	16.69	15.74	16.45	16.78	16.37	16.52	15.10	14.54
FeOt	%	23.37	20.28	24.06	24.85	16.12	15.16	16.13	16.15	15.80	15.69	16.36	13.26	13.42
MnO	%	0.46	0.59	0.16	0.21	0.20	0.26	0.24	0.21	0.21	0.18	0.27	-	-
MgO	%	7.71	10.17	6.81	6.76	13.24	12.71	12.91	13.34	14.02	13.53	13.36	15.65	15.31
CaO	%	0.27	0.32	0.27	0.26	0.26	0.44	0.32	0.33	0.37	0.38	0.30	0.26	0.32
Na2O	%	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-	-	-	-	-
K2O	%	9.39	8.76	9.48	9.37	9.98	8.83	9.79	9.90	9.70	8.70	9.86	10.03	9.94
Total	%	92.75	92.69	93.96	94.51	95.26	95.43	96.23	95.73	97.41	93.66	95.96	94.04	92.79
Si		2.87	2.83	2.86	2.82	2.90	2.97	2.99	2.89	2.91	2.90	2.88	2.90	2.90
X-Mg		0.37	0.47	0.47	0.37	0.35	0.36	0.32	0.36	0.33	0.33	0.59	0.68	0.67
XdiOc	%	4.55	2.78	6.41	5.14	4.55	6.99	6.26	4.59	4.45	3.30	4.21	4.21	4.36
Phl+An	%	82.55	79.76	79.26	76.91	85.27	89.83	92.99	84.28	86.29	86.70	83.75	85.34	85.45
Sid+Est	%	12.90	17.47	14.33	17.95	10.18	3.18	0.75	11.13	9.26	10.01	12.04	10.45	10.19

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

BIOTITES		C34(suite)	C8		MB33									C37
		rd3	an 11	an 12	rd1					ft	rd2	rd4-core	>rim	an 3
SiO2	%	37.90	35.45	34.98	37.87	37.66	37.77	38.41	38.17	37.70	38.29	38.22	38.85	36.65
TiO2	%	1.09	1.48	1.21	0.62	0.67	0.68	0.72	0.71	0.69	0.67	0.72	0.70	1.14
Al2O3	%	15.43	16.36	16.55	15.12	14.83	15.27	14.91	15.46	15.18	15.27	15.31	15.89	16.25
FeOt	%	13.37	21.44	21.08	16.07	15.79	15.93	16.01	15.98	15.79	15.89	16.46	16.37	21.05
MnO	%	-	0.44	0.33	0.40	0.50	0.44	0.45	0.49	0.40	0.46	0.48	0.45	0.27
MgO	%	15.80	9.14	9.38	13.18	13.03	13.17	13.15	13.33	12.87	13.42	13.07	13.35	9.18
CaO	%	0.33	0.35	0.29	0.25	0.28	0.30	0.31	0.31	0.30	0.25	0.38	0.30	0.33
Na2O	%	-	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K2O	%	9.90	9.32	9.13	9.58	9.52	9.71	9.37	9.76	9.69	9.69	9.62	9.89	9.69
Total	%	93.82	94.19	92.95	93.09	92.28	93.27	93.33	94.21	92.62	93.94	94.26	95.80	94.56
Si		2.85	2.78	2.77	2.91	2.92	2.90	2.94	2.90	2.91	2.91	2.90	2.90	2.84
X-Mg		0.68	0.43	0.44	0.59	0.60	0.60	0.59	0.60	0.59	0.60	0.59	0.59	0.44
XdiOc	%	3.38	4.27	3.18	3.97	4.26	4.22	4.34	4.21	4.75	4.10	4.24	4.36	5.32
Phl+An	%	81.93	73.27	73.51	86.92	87.53	85.51	89.18	85.46	86.25	86.95	86.12	85.47	79.00
Sid+Est	%	14.69	22.46	23.31	9.12	8.21	10.28	6.48	10.33	9.00	8.96	9.63	10.17	15.68

BIOTITES		C37 (suite)										
		bt I	bt I		an 22			bt II	bt II	bt II	bt I-II	bt I-II
SiO2	%	36.76	36.49	36.60	36.46	36.06	37.06	37.56	35.95	37.33	36.52	36.55
TiO2	%	1.25	1.40	1.14	1.22	1.19	1.06	0.10	-	-	1.25	1.24
Al2O3	%	15.85	15.99	16.28	16.00	15.97	16.46	15.82	16.24	15.79	16.15	15.94
FeOt	%	21.62	21.62	21.19	21.95	22.24	21.69	20.77	21.26	20.03	21.27	20.84
MnO	%	0.30	0.33	0.17	0.24	0.23	0.25	0.24	0.27	0.28	0.18	0.22
MgO	%	9.56	9.13	9.11	9.03	8.97	9.49	10.50	9.78	10.41	9.34	9.53
CaO	%	0.35	0.35	0.31	0.32	0.31	0.35	0.26	0.35	0.32	0.37	0.36
Na2O	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K2O	%	9.35	9.28	9.78	9.59	8.81	9.23	9.68	8.91	9.23	9.26	8.90
Total	%	95.04	94.59	94.58	94.81	93.78	95.59	94.93	92.76	93.39	94.34	93.58
Si		2.84	2.83	2.84	2.83	2.83	2.84	2.89	2.84	2.91	2.84	2.85
X-Mg		0.44	0.43	0.43	0.42	0.42	0.44	0.47	0.45	0.48	0.44	0.45
XdiOc	%	4.16	4.56	5.41	4.67	3.43	4.11	3.70	2.47	3.84	4.59	4.30
Phl+An	%	79.90	78.87	78.69	78.72	79.37	79.82	85.39	81.50	86.75	79.03	80.78
Sid+Est	%	15.93	16.57	15.91	16.61	17.20	16.07	10.91	16.03	9.42	16.38	14.92

CHLORITES		MB02-15												
		1	2	3	9	16	22	26	34	39	40	45	46	48
SiO2	%	29.15	26.89	27.32	27.65	27.18	26.87	28.14	27.78	26.48	27.01	25.58	25.49	26.48
TiO2	%	0.08	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.01	0.00	0.08	0.08	0.04	0.00	0.01
Al2O3	%	18.16	19.23	19.93	17.77	19.50	19.44	18.54	19.60	19.91	19.28	19.61	18.55	20.08
FeO	%	23.64	22.02	22.66	22.20	23.23	21.02	20.15	21.13	22.09	20.53	21.66	22.19	21.12
MnO	%	0.11	0.16	0.13	0.11	0.13	0.28	0.33	0.30	0.44	0.30	0.43	0.07	0.50
MgO	%	19.33	18.62	18.45	19.41	18.45	19.36	19.66	19.19	18.81	19.45	18.48	17.80	19.24
CaO	%	0.07	0.07	0.02	0.06	0.03	0.03	0.03	0.07	0.01	0.02	0.00	0.04	0.00
Na2O	%	0.06	0.05	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00	0.02	0.05	0.01	0.02
K2O	%	0.17	0.08	0.02	0.05	0.04	0.04	0.01	0.00	0.00	0.11	0.01	0.04	0.04
Total	%	90.77	87.14	88.57	87.28	88.62	87.06	86.87	88.09	87.82	86.81	85.87	84.19	87.50
Si		2.90	2.77	2.79	2.86	2.78	2.77	2.91	2.84	2.72	2.78	2.69	2.74	2.72
XMg		0.63	0.64	0.60	0.63	0.61	0.65	0.64	0.62	0.63	0.67	0.64	0.63	0.64
%Al	%	10.39	22.55	20.77	14.09	22.20	22.88	9.39	15.82	27.63	22.06	31.40	26.33	27.75
%Si	%	78.36	68.59	75.07	81.88	72.36	72.59	87.07	81.83	69.16	69.22	64.06	67.69	69.15
%diOct	%	11.25	8.86	4.16	4.03	5.45	4.53	3.54	2.35	3.21	8.71	4.54	5.98	3.09

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

CHLORITES		MB02-15 (suite)				MB02-17							
		19	21	25	29	3	19	20	22	28	29	33	90
SiO2	%	28.32	26.77	28.55	28.03	25.74	25.13	26.67	25.42	25.82	27.22	25.53	27.15
TiO2	%	0.05	0.01	0.02	0.02	0.09	0.06	0.13	0.05	0.04	0.00	0.02	0.13
Al2O3	%	17.77	18.61	18.42	17.01	19.37	18.76	17.05	18.72	17.62	19.23	19.48	18.38
FeO	%	19.67	21.23	20.99	23.33	23.22	23.30	22.85	23.38	26.14	25.41	27.17	25.16
MnO	%	0.43	0.40	0.25	0.09	0.63	0.64	0.37	0.62	0.60	0.61	0.72	0.58
MgO	%	20.25	19.18	18.99	18.09	15.27	14.95	14.89	15.04	16.10	15.17	14.83	15.36
CaO	%	0.07	0.07	0.04	0.06	0.02	0.04	0.07	0.03	0.00	0.06	0.04	0.00
Na2O	%	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02
K2O	%	0.10	0.07	0.03	0.12	0.16	0.05	0.87	0.09	0.05	0.39	0.03	0.34
Total	%	86.69	86.37	87.30	86.76	84.54	82.97	82.89	83.34	86.37	88.12	87.85	87.11
Si		2.91	2.78	2.94	2.93	2.78	2.78	2.95	2.78	2.75	2.84	2.70	2.85
XMg		0.67	0.65	0.62	0.61	0.57	0.55	0.55	0.57	0.58	0.54	0.52	0.56
%Al	%	8.74	21.60	5.80	6.78	22.21	21.70	4.58	22.08	25.02	16.06	29.62	14.65
%Si	%	83.42	72.03	87.97	84.81	65.64	71.67	82.41	62.96	65.84	70.70	66.23	68.62
%diOct	%	7.84	6.37	6.23	8.42	12.15	6.64	13.01	14.96	9.14	13.25	4.14	16.73

MICAS		MB02-15												
BLANCS		4	5	8	13	17	18	21	28	31	42	47	18	20
SiO2	%	47.85	47.30	49.01	47.77	49.03	48.41	45.91	48.79	48.93	47.03	47.90	48.70	47.43
TiO2	%	0.32	0.50	0.32	0.40	0.20	0.35	0.17	0.39	0.28	0.42	0.26	0.37	0.47
Al2O3	%	28.65	28.70	29.07	27.65	28.52	28.63	28.70	29.09	28.87	27.41	28.68	27.71	27.45
FeO	%	3.35	3.26	3.57	4.42	3.47	3.11	3.73	3.36	3.22	3.75	3.47	3.06	4.07
MnO	%	0.06	0.08	0.03	0.00	0.00	0.02	0.07	0.04	0.03	0.06	0.00	0.06	0.05
MgO	%	3.25	3.22	3.16	4.25	3.38	3.00	3.20	3.28	3.39	3.18	3.26	3.21	3.75
CaO	%	0.00	0.02	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.06	0.00
Na2O	%	0.08	0.12	0.08	0.09	0.07	0.11	0.09	0.07	0.09	0.08	0.13	0.07	0.08
K2O	%	11.13	10.90	10.99	10.79	10.37	10.46	10.57	10.92	10.70	10.70	10.81	10.51	10.90
Total	%	94.71	94.10	96.21	95.38	95.08	94.10	92.43	95.93	95.51	92.63	94.52	93.76	94.19
Si		3.25	3.24	3.27	3.24	3.30	3.29	3.20	3.27	3.28	3.27	3.26	3.32	3.26
XMg		0.63	0.64	0.61	0.63	0.63	0.63	0.61	0.63	0.65	0.60	0.63	0.65	0.62
%Al	%	70.14	70.88	68.08	68.69	65.02	66.30	75.48	68.42	67.10	67.12	69.66	62.50	67.79
%Si	%	2.55	3.46	5.94	6.27	10.93	8.51	5.38	6.48	8.05	4.29	4.93	7.70	3.99
%diOct	%	27.31	25.66	25.98	25.03	24.05	25.19	19.14	25.10	24.86	28.59	25.41	29.81	28.22

MICAS		MB02-15 (suite)			MB02-17							MB69		
BLANCS		22	27	28	4	14	21	25	31	86	93	rd1	rd2	rd2
SiO2	%	48.46	48.01	49.21	46.44	46.37	47.01	46.30	42.34	46.97	47.31	48.59	48.71	49.19
TiO2	%	0.44	0.50	0.37	0.07	0.25	0.06	0.31	0.37	0.03	0.16	0.36	0.41	0.23
Al2O3	%	28.02	27.92	29.79	28.39	27.89	27.60	27.14	24.03	31.69	30.14	28.05	27.06	27.60
FeO	%	3.73	3.40	2.98	3.23	4.34	3.36	6.63	9.22	3.90	4.19	4.22	4.95	4.70
MnO	%	0.02	0.07	0.10	0.10	0.05	0.03	0.07	0.20	0.07	0.09	-	-	-
MgO	%	3.35	3.37	2.86	2.73	3.68	3.00	4.60	6.09	1.57	1.86	2.62	2.49	2.46
CaO	%	0.06	0.02	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.35	0.28	0.32
Na2O	%	0.07	0.07	0.09	0.09	0.12	0.26	0.10	0.10	0.19	0.27	-	-	-
K2O	%	10.17	11.04	10.80	10.58	10.01	10.54	10.47	10.03	11.15	10.97	10.03	10.88	11.00
Total	%	94.32	94.41	96.24	91.63	92.72	91.86	95.62	92.40	95.57	95.00	94.22	94.78	95.50
Si		3.29	3.28	3.27	3.26	3.23	3.29	3.18	3.08	3.17	3.22	3.31	3.33	3.33
XMg		0.62	0.64	0.63	0.60	0.60	0.61	0.55	0.54	0.42	0.44	0.53	0.47	0.48
%Al	%	63.98	66.75	68.37	71.48	71.23	68.18	74.39	83.18	81.39	75.60	61.74	60.65	61.52
%Si	%	11.83	3.12	7.62	4.50	11.23	2.55	9.27	8.72	1.58	1.31	11.16	3.29	2.81
%diOct	%	24.19	30.13	24.01	24.02	17.54	29.27	16.34	8.10	17.02	23.09	27.10	36.05	35.66

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

MICAS		MB69 (suite)				C46				MB83				
BLANCS		rd3	an10	rd4	an13	rd1	rd3		rd5	rd1				rd2
SiO2	%	47.49	49.02	45.04	47.62	48.91	47.00	46.97	47.56	45.77	44.11	48.76	48.44	51.18
TiO2	%	0.29	0.16	0.31	0.37	0.09	0.13	0.12	-	1.16	1.20	0.09	0.56	0.14
Al2O3	%	27.69	27.29	27.49	27.52	26.55	27.06	26.97	28.41	31.55	24.84	28.29	28.79	24.87
FeO	%	4.30	4.31	3.95	3.84	5.11	5.70	5.11	5.31	3.08	6.95	4.48	3.44	4.22
MnO	%	-	-	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-
MgO	%	2.29	2.37	2.07	2.33	1.72	1.74	1.56	1.66	1.11	2.81	2.56	1.48	2.37
CaO	%	0.30	0.24	0.29	0.27	0.30	0.30	0.28	0.30	0.27	1.07	0.33	0.28	0.34
Na2O	%	-	-	-	-	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-
K2O	%	10.61	10.88	10.08	10.59	9.94	10.74	10.55	10.75	9.56	9.51	10.04	10.05	9.84
Total	%	92.97	94.27	89.23	92.54	93.09	92.76	91.56	93.99	92.50	90.49	94.55	93.04	92.96
Si		3.30	3.35	3.25	3.31	3.39	3.30	3.32	3.28	3.15	3.21	3.31	3.32	3.51
XMg		0.49	0.49	0.48	0.52	0.37	0.35	0.35	0.36	0.39	0.42	0.50	0.43	0.50
%Al	%	64.62	60.55	68.68	63.25	57.56	64.84	63.35	67.68	75.22	59.81	62.86	62.17	44.94
%Si	%	4.04	3.47	5.20	4.22	3.74	1.63	2.73	3.37	14.87	3.77	11.61	10.22	11.43
%diOct	%	31.35	35.97	26.12	32.52	38.69	33.54	33.91	28.95	9.90	36.42	25.53	27.62	43.63

MICAS		MB83 (suite)			MB140					MB147				
BLANCS				rd3	Ms1	Ms2	Ms3	Ms6	Ms7	9	10	12	13	14
SiO2	%	46.39	47.73	46.82	48.14	47.07	48.76	47.61	48.85	49.45	48.84	49.43	48.06	46.04
TiO2	%	0.11	-	0.17	0.09	0.09	0.15	0.16	0.16	0.09	0.20	0.18	0.14	0.20
Al2O3	%	27.21	27.87	26.77	26.98	26.47	27.13	26.19	27.16	27.78	27.43	27.94	26.98	25.74
FeO	%	4.96	3.47	5.32	3.98	4.73	4.06	5.04	4.49	3.90	3.98	5.67	5.07	6.44
MnO	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	-	0.08
MgO	%	2.86	2.32	2.88	2.83	3.15	2.84	3.42	2.70	2.93	2.79	3.41	3.15	3.43
CaO	%	0.26	0.28	0.33	0.29	0.28	0.24	0.26	0.30	0.35	0.29	0.35	0.27	0.35
Na2O	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K2O	%	10.48	10.67	10.93	10.73	10.69	9.74	9.60	9.68	11.04	11.21	10.91	10.92	10.51
Total	%	92.27	92.34	93.22	93.04	92.48	92.92	92.28	93.34	95.54	94.74	97.97	94.59	92.79
Si		3.26	3.32	3.27	3.33	3.30	3.36	3.33	3.35	3.33	3.33	3.28	3.30	3.26
XMg		0.51	0.54	0.49	0.56	0.54	0.55	0.55	0.52	0.57	0.56	0.52	0.53	0.49
%Al	%	67.75	64.68	66.04	61.77	63.91	58.31	59.17	57.99	61.77	62.36	63.82	65.45	61.24
%Si	%	4.51	3.39	0.01	3.22	2.48	13.87	14.44	14.24	2.67	0.45	2.62	2.97	2.98
%diOct	%	27.74	31.92	33.95	35.01	33.60	27.82	26.39	27.77	35.56	37.19	33.55	31.58	35.78

MICAS		MB147 (suite)							MB80			paragonite	
BLANCS		15	16	17	18	19	20	21	rd2	rd2	rd3	rd 4	an 27
SiO2	%	48.97	49.27	47.80	48.88	46.82	47.30	43.04	50.25	46.88	47.55	62.88	62.07
TiO2	%	0.12	0.22	0.23	0.25	0.12	0.37	0.60	-	0.16	0.38	0.22	0.57
Al2O3	%	27.27	27.43	26.38	27.00	26.91	26.80	22.92	27.93	29.17	27.69	19.22	12.83
FeO	%	4.16	4.03	5.83	3.98	4.82	6.82	12.14	3.76	4.54	5.46	3.46	6.08
MnO	%	-	-	0.17	0.08	-	-	0.25	-	-	-	-	-
MgO	%	2.75	2.84	3.31	2.77	2.92	3.54	5.49	1.62	1.95	2.36	0.23	1.36
CaO	%	0.25	0.32	0.34	0.31	0.31	0.32	0.31	0.32	0.25	0.32	0.75	0.28
Na2O	%	-	-	-	-	-	-	-	1.67	-	-	9.37	4.06
K2O	%	10.95	11.01	10.59	10.89	10.89	10.76	10.52	8.67	10.63	10.95	2.38	4.11
Total	%	94.47	95.12	94.65	94.16	92.79	95.91	95.27	94.22	93.58	94.71	98.51	91.36
Si		3.34	3.34	3.29	3.35	3.28	3.24	3.09	3.39	3.24	3.27	3.96	4.22
XMg		0.54	0.56	0.50	0.55	0.52	0.48	0.45	0.43	0.43	0.44	0.11	0.29
%Al	%	60.81	62.25	59.97	66.20	66.62	75.58	61.89	59.13	71.50	66.18		
%Si	%	2.62	5.04	2.74	0.41	4.42	1.94	6.48	1.13	4.89	1.76		
%diOct	%	36.56	32.71	37.29	33.39	28.96	22.47	31.63	39.74	23.61	32.06		

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

MICAS		MB122	B89M	C7				MB92					
BLANCS		rd6	Ms1	a1	a8	a9	a11	rd1	rd2	rd3	rd3	rd3	rd3
SiO2	%	49.33	47.85	46.75	46.66	45.95	47.67	48.43	48.91	46.24	47.82	45.87	47.23
TiO2	%	0.09	-	0.11	0.29	0.13	0.27	-	0.45	-	-	-	-
Al2O3	%	25.41	26.02	25.96	25.65	25.08	25.27	27.65	27.12	28.25	27.43	28.53	27.69
FeO	%	3.78	5.77	7.64	7.69	7.78	7.13	3.80	4.41	4.20	4.13	5.01	4.77
MnO	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	-	-
MgO	%	3.15	1.95	1.56	1.45	1.52	1.75	2.22	3.17	2.26	2.54	2.53	2.74
CaO	%	0.29	0.35	0.41	0.33	0.28	0.41	0.36	0.34	0.26	0.23	0.25	0.30
Na2O	%	0.50	-	-	-	-	-	0.34	-	-	-	-	-
K2O	%	10.10	10.14	10.19	10.51	10.39	10.60	10.50	10.64	10.40	10.51	10.40	10.65
Total	%	92.65	92.08	92.62	92.58	91.13	93.10	93.30	95.04	91.61	92.74	92.59	93.38
Si		3.42	3.37	3.31	3.32	3.32	3.36	3.34	3.32	3.26	3.32	3.21	3.28
XMg		0.60	0.38	0.27	0.25	0.26	0.30	0.51	0.56	0.49	**0.52**	0.47	0.51
%Al	%	54.19	57.94	61.32	61.02	61.25	57.08	62.87	60.05	70.09	63.72	73.67	67.19
%Si	%	1.95	6.72	5.25	2.38	2.20	1.78	0.51	5.81	5.01	5.55	5.89	3.90
%diOct	%	43.86	35.34	33.42	36.60	36.55	41.14	36.62	34.14	24.90	30.73	20.43	28.91

MICAS		MB64B								MB61				
BLANCS		Ms1	rd2-9	an10	an11	p36	p35	p34	p34	Ms SZ	At Bt rim	an 7	an8	an 11
SiO2	%	46.09	47.81	47.54	48.39	46.25	48.47	46.93	47.72	46.71	46.58	44.29	49.78	56.68
TiO2	%	0.53	0.44	0.39	0.47	0.86	0.39	0.28	0.22	0.31	0.27	0.44	0.44	0.19
Al2O3	%	25.87	26.96	26.28	25.97	24.63	26.85	26.75	26.54	26.70	24.18	24.71	24.77	18.34
FeO	%	6.04	4.83	5.24	4.99	8.66	4.69	4.82	4.51	3.97	6.41	7.04	2.99	5.70
MnO	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	%	2.33	2.12	2.08	1.98	2.86	2.22	1.97	2.03	3.52	4.96	5.64	2.60	4.43
CaO	%	0.39	0.33	0.24	0.34	0.39	0.35	0.26	0.34	0.32	0.27	0.34	0.52	0.35
Na2O	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.62	7.59
K2O	%	10.62	11.00	10.67	10.31	10.36	10.82	10.78	10.79	10.72	10.17	10.21	8.40	3.81
Total	%	91.87	93.49	92.44	92.45	94.01	93.79	91.79	92.15	92.25	92.84	92.67	92.12	97.09
Si		3.28	3.32	3.34	3.38	3.26	3.34	3.32	3.35	3.28	3.29	3.16		
XMg		0.41	0.44	0.41	0.41	0.37	0.46	0.42	0.45	0.61	0.58	0.59		
%Al	%	62.90	62.06	60.27	55.50	59.61	59.69	63.38	60.40	65.13	59.33	70.84		
%Si	%	0.56	0.17	2.77	5.76	4.50	2.30	0.91	0.86	1.85	8.05	6.10		
%diOct	%	36.54	37.77	36.96	38.74	35.89	38.01	35.72	38.74	33.02	32.63	23.06		

MICAS					MB107					C34				
BLANCS		an 27	an 28	an 31	Ms1	Ms2, an 7	an11,p3	an12	an13	rd4, P43				an14
SiO2	%	47.99	45.56	48.85	47.80	46.51	48.34	47.27	48.24	46.58	47.99	49.23	50.35	
TiO2	%	0.35	0.32	-	1.06	0.51	0.64	0.97	0.70	0.57	0.41	0.20	0.21	
Al2O3	%	27.52	25.37	28.13	28.38	27.72	26.67	27.96	27.31	27.18	27.34	27.44	27.16	
FeO	%	3.38	5.27	2.37	3.03	4.94	3.50	3.24	3.35	4.00	2.86	2.15	2.01	
MnO	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MgO	%	3.39	5.30	4.07	2.04	1.91	2.40	1.93	2.15	4.38	3.83	3.13	3.06	
CaO	%	0.29	0.37	0.35	0.33	0.35	0.35	0.35	0.35	0.25	0.26	0.31	0.32	
Na2O	%	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	0.59	
K2O	%	10.54	10.40	10.99	10.60	10.81	10.81	10.55	10.81	10.01	10.70	10.64	10.22	
Total	%	*93.46*	*92.59*	94.76	93.24	92.75	92.71	92.27	92.91	93.16	93.39	93.10	93.92	
Si		3.30	3.22	3.30	3.29	3.26	3.35	3.29	3.34	3.23	3.30	3.37	3.40	
XMg		*0.64*	*0.64*	0.75	0.55	0.41	0.55	0.51	0.53	0.66	0.70	0.72	0.73	
%Al	%	63.37	67.07	64.94	63.08	67.16	58.30	63.04	60.06	67.47	63.34	59.10	56.52	
%Si	%	5.93	4.43	2.99	4.70	0.82	1.75	3.80	2.06	8.42	4.70	5.02	1.79	
%diOct	%	30.69	28.50	32.06	32.23	32.02	39.95	33.16	37.88	24.11	31.96	35.88	41.69	

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des phyllosilicates des échantillons métasomatisés

BIOTITES		MB03-23					MB03-26		MB03-28					
		#44	#50	#54	#59	#52	#60	#65	#10	#25	#32	#33	#37	#41
SiO2	%	38.94	39.39	38.92	39.47	38.78	39.03	38.60	38.51	39.33	40.32	38.42	38.68	39.16
TiO2	%	1.17	1.00	1.18	1.68	1.02	0.77	0.80	1.46	1.50	1.38	1.50	1.44	1.37
Al2O3	%	15.51	16.38	15.85	16.73	16.15	16.17	16.84	15.68	16.27	16.89	15.71	15.75	16.09
FeOt	%	12.96	12.70	13.19	12.95	13.49	14.51	14.38	13.90	13.46	13.65	13.54	13.64	13.32
MnO	%	0.19	0.17	0.20	0.17	0.15	0.27	0.14	0.19	0.20	0.19	0.15	0.19	0.11
MgO	%	15.02	15.25	15.74	14.17	15.42	14.21	13.70	14.81	15.09	14.48	15.00	14.93	14.90
CaO	%	0.06	0.19	0.02	0.05	0.07	0.02	0.00	0.11	0.03	0.13	0.06	0.04	0.02
Na2O	%	0.01	0.06	0.04	0.02	0.14	0.00	0.06	0.07	0.07	0.07	0.09	0.06	0.10
K2O	%	9.81	9.05	10.39	10.59	10.31	10.13	10.30	9.64	10.15	9.68	10.24	10.10	10.04
Total	%	93.69	94.21	95.55	95.83	95.54	95.22	94.85	94.39	96.10	96.82	94.71	94.85	95.12
Si		2.92	2.91	2.87	2.89	2.87	2.90	2.88	2.88	2.88	2.92	2.87	2.88	2.90
XMg		0.67	0.68	0.68	0.66	0.67	0.64	0.63	0.65	0.67	0.65	0.66	0.66	0.67
XdiOc	%	4.79	4.24	4.08	7.05	4.27	4.65	5.38	4.19	4.91	5.72	4.72	4.63	5.13
Phl+An	%	87.01	87.01	83.27	82.45	82.35	85.75	82.72	83.71	83.21	85.81	82.07	83.41	84.39
Sid+Est	%	8.20	8.75	12.66	10.50	13.38	9.61	11.90	12.10	11.88	8.47	13.21	11.96	10.49

BIOTITES			PK4660		PK4550		PK4370	
		#42	a20	a21	a2	a11		
SiO2	%	39.16	41.09	41.37	36.22	35.42	38.26	38.72
TiO2	%	1.57	0.30	0.33	0.93	1.07	0.67	0.53
Al2O3	%	15.74	13.40	13.47	16.01	15.85	15.39	15.52
FeOt	%	13.38	5.74	5.92	22.91	22.97	13.01	12.71
MnO	%	0.18	-	-	0.45	0.38	0.21	0.13
MgO	%	15.42	22.48	22.46	8.13	7.92	15.55	15.76
CaO	%	0.07	0.27	0.27	0.31	0.23	0.37	0.28
Na2O	%	0.05	-	-	-	-	-	-
K2O	%	10.19	9.45	9.76	9.81	9.70	9.78	9.76
Total	%	95.77	92.73	93.58	94.77	93.54	93.24	93.41
Si		2.88	2.99	2.99	2.84	2.82	2.89	2.91
XMg		0.67	0.87	0.87	0.39	0.38	0.68	0.69
XdiOc	%	4.64	1.55	1.93	4.94	4.58	3.82	3.86
Phl+An	%	83.58	97.88	97.47	78.85	77.25	85.21	87.00
Sid+Est	%	11.78	0.57	0.61	16.21	18.16	10.97	9.14

CHLORITES		MB03-23			MB03-26	MB03-28							
		#45	#49	#51	#61	#2	#6	#8	#9	#11	#17	#23	#26	#28
SiO2	%	28.24	27.93	27.28	27.88	26.38	27.32	26.12	27.05	27.20	27.45	27.44	27.70	26.89
TiO2	%	0.00	0.02	0.05	0.02	0.05	0.10	0.04	0.08	0.01	0.07	0.02	0.11	0.11
Al2O3	%	20.03	20.30	21.48	20.52	20.36	20.48	20.93	21.36	20.83	20.87	21.27	20.94	21.70
FeO	%	17.37	17.24	16.98	19.11	16.42	17.63	17.99	18.66	18.37	18.48	18.55	18.01	18.55
MnO	%	0.26	0.27	0.28	0.37	0.26	0.29	0.33	0.32	0.36	0.33	0.29	0.32	0.31
MgO	%	21.08	20.71	20.36	19.07	19.73	19.96	19.41	20.06	19.95	20.09	19.57	19.91	19.69
CaO	%	0.01	0.06	0.04	0.07	0.02	0.06	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.05	0.04
Na2O	%	0.03	0.01	0.08	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
K2O	%	0.01	0.04	0.02	0.17	0.00	0.12	0.00	0.03	0.04	0.07	0.00	0.03	0.01
Total	%	87.03	86.60	86.62	87.26	83.24	85.97	84.86	87.59	86.83	87.35	87.22	87.09	87.31
Si		2.86	2.85	2.78	2.84	2.79	2.81	2.74	2.75	2.79	2.79	2.79	2.82	2.74
XMg		0.68	0.68	0.68	0.65	0.68	0.67	0.66	0.66	0.66	0.66	0.65	0.66	0.65
%Al	%	13.71	15.39	22.32	15.87	20.66	18.55	26.27	25.16	21.36	20.76	20.54	18.38	26.16
%Si	%	80.33	77.96	70.78	72.59	72.57	74.87	70.46	71.52	74.22	74.40	72.19	73.67	68.96
%diOct	%	5.96	6.65	6.90	11.53	6.78	6.58	3.27	3.32	4.42	4.84	7.27	7.95	4.88

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

CHLORITES								PK4660			
		#30	#31	#34	#36	#38	#39	a5	a9	a17	
SiO2	%	28.12	26.70	27.28	28.15	27.49	27.36	28.22	29.70	29.69	30.13
TiO2	%	0.09	0.04	0.14	0.63	0.04	0.04	-	-	0.08	-
Al2O3	%	20.84	20.46	22.00	22.79	20.97	20.08	21.53	19.02	18.97	18.99
FeO	%	17.99	17.99	18.46	17.63	18.22	18.04	8.35	7.57	7.83	7.72
MnO	%	0.27	0.29	0.32	0.27	0.31	0.24	0.22	0.12	0.21	0.18
MgO	%	20.30	20.45	19.80	19.24	19.83	20.66	26.18	28.18	27.98	26.99
CaO	%	0.05	0.02	0.02	0.18	0.04	0.03	0.05	0.06	0.15	0.10
Na2O	%	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	-	-	-	-
K2O	%	0.02	0.09	0.03	0.11	0.04	0.04	-	0.41	0.24	1.16
Total	%	87.68	86.08	88.05	89.10	86.95	86.54	84.55	85.06	85.15	85.27
Si		2.84	2.74	2.75	2.79	2.80	2.81	2.81	2.89	2.93	2.98
XMg		0.67	0.69	0.66	0.66	0.66	0.67	0.85	0.96	0.86	0.86
%Al	%	16.37	25.65	25.08	21.47	19.55	19.24	19.31	11.27	6.84	1.95
%Si	%	75.46	68.12	68.33	62.41	73.61	78.25	73.81	69.50	89.03	89.31
%diOct	%	8.17	6.23	6.59	16.11	6.84	2.52	6.88	19.24	4.13	8.74

		MB03-23	MB03-26			PK4550		PK4370			
		#48	#3	#7	#27	a1	a7	a4	a6	a9	a10
SiO2	%	42.90	48.58	46.78	48.64	47.34	46.62	48.42	49.12	46.52	42.71
TiO2	%	0.72	0.62	0.70	0.57	-	0.22	0.49	0.25	0.40	0.54
Al2O3	%	22.84	29.78	26.27	29.96	27.57	27.61	26.51	25.85	24.54	20.36
FeO	%	8.39	2.54	7.08	2.42	4.31	4.48	2.77	2.57	5.19	8.53
MnO	%	0.03	0.00	0.08	0.02	-	-	-	-	-	-
MgO	%	9.47	3.16	7.06	3.19	2.02	2.19	3.81	3.78	6.57	10.14
CaO	%	0.16	0.06	0.05	0.04	0.26	0.37	0.32	0.29	0.33	0.30
Na2O	%	0.06	0.12	0.12	0.28	-	-	-	-	-	-
K2O	%	9.95	9.68	9.72	10.98	10.53	10.80	10.62	10.22	10.26	10.01
Total	%	94.55	94.59	97.89	96.11	92.03	92.29	92.94	92.08	93.81	92.59
Si		3.04	3.26	3.14	3.22	3.32	3.27	3.34	3.40	3.24	3.11
XMg		0.67	0.69	0.64	1.00	0.46	0.47	0.71	0.72	0.69	0.68
%Al	%	81.20	67.00	72.27	72.90	64.69	67.02	58.77	54.14	62.41	68.27
%Si	%	15.45	16.88	23.22	3.81	4.15	0.51	4.51	8.03	8.56	9.38
%diOct	%	3.35	16.12	4.52	23.29	31.16	32.46	36.72	37.82	29.03	22.35

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des phyllosilicates des épisyénites

BIOTITES		MB02-21a
		rd2
SiO2	%	36.44
TiO2	%	0.82
Al2O3	%	16.05
FeOt	%	19.17
MnO	%	0.54
MgO	%	10.73
CaO	%	0.51
Na2O	%	-
K2O	%	8.74
Total	%	93.00
Si		2.84
X-Mg		0.50
XdiOc	%	3.45
Phl+An	%	80.64
Sid+Est	%	15.91

CHLORITES		MB02-55Aa												
		3	5	6	7	11	13	16	17	20	21	22	23	24
SiO2	%	23.54	24.04	24.08	23.61	23.96	22.81	22.90	22.22	23.01	22.61	24.72	22.07	24.41
TiO2	%	0.00	0.00	0.00	0.02	0.19	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03
Al2O3	%	18.69	18.66	16.82	18.47	17.39	18.80	18.56	17.72	18.70	18.15	20.74	18.11	17.88
FeO	%	28.16	28.11	24.65	29.04	27.92	28.47	28.62	26.69	29.41	31.21	25.54	28.66	29.61
MnO	%	0.75	0.74	0.70	0.74	0.63	0.69	0.81	0.84	1.03	0.73	0.79	0.78	0.69
MgO	%	11.12	11.25	10.57	10.97	10.69	11.00	10.74	9.91	10.37	8.49	11.55	10.14	11.03
CaO	%	0.05	0.04	0.02	0.02	0.24	0.02	0.06	0.12	0.06	0.02	0.07	0.08	0.04
Na2O	%	0.05	0.04	0.06	0.00	0.09	0.04	0.04	0.03	0.01	0.03	0.01	0.00	0.03
K2O	%	0.05	0.06	0.12	0.02	0.14	0.03	0.01	0.12	0.03	0.05	0.08	0.03	0.04
Total	%	82.41	82.93	77.02	82.90	81.25	81.87	81.73	77.66	82.64	81.29	83.49	79.88	83.75
Si		2.70	2.74	2.93	2.71	2.77	2.64	2.66	2.71	2.65	2.70	2.76	2.64	2.78
XMg		0.44	0.43	0.43	0.41	0.45	0.43	0.43	0.42	0.41	0.34	0.45	0.41	0.41
%Al	%	30.30	25.67	6.92	28.65	22.66	35.88	34.03	29.42	34.61	30.38	24.25	36.44	22.07
%Si	%	60.32	67.82	79.35	67.77	59.51	57.93	59.09	58.96	58.53	64.73	63.63	58.10	72.79
%diOct	%	9.37	6.51	13.73	3.58	17.83	6.18	6.88	11.61	6.86	4.89	12.12	5.46	5.14

CHLORITES								MB0221a-4			
		29	30	31	32	33	44	30	32	33	38
SiO2	%	22.21	20.92	21.55	20.25	23.53	25.18	25.56	24.29	25.09	25.44
TiO2	%	0.00	0.02	0.02	0.02	0.44	0.04	0.00	0.02	0.06	0.11
Al2O3	%	17.84	16.74	17.29	16.37	16.02	19.90	18.48	19.49	20.18	19.00
FeO	%	29.07	27.86	28.60	25.27	28.72	30.57	32.90	33.78	33.42	33.21
MnO	%	0.83	0.74	0.76	0.71	0.63	0.99	0.88	1.09	1.03	0.86
MgO	%	10.39	9.25	9.48	9.11	10.64	10.57	9.91	8.86	9.08	9.68
CaO	%	0.07	0.04	0.08	0.04	0.51	0.03	0.03	0.00	0.04	0.09
Na2O	%	0.01	0.03	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01
K2O	%	0.09	0.00	0.06	0.03	0.15	0.02	0.06	0.04	0.04	0.05
Total	%	80.52	75.59	77.89	71.81	80.66	87.30	87.81	87.58	88.98	88.45
Si		2.63	2.65	2.64	2.69	2.77	2.76	2.80	2.70	2.72	2.77
XMg		0.43	0.40	0.41	0.40	0.44	0.38	0.36	0.33	0.34	0.35
%Al	%	37.45	34.77	36.15	31.02	23.00	24.15	19.53	30.48	27.90	22.63
%Si	%	54.20	59.92	53.15	64.60	63.76	71.27	72.96	64.58	62.96	69.41
%diOct	%	8.35	5.31	10.69	4.38	13.25	4.58	7.52	4.94	9.14	7.96

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Annexe D : Tableaux des compositions chimiques des roches totales (granite sain, zones de cisaillement, échantillons métasomatisés, épisyénites)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques du granite non déformé

		C-50	MB03-44Bb	MB03-47Bb	MB03-60d	MB03-62	MB03-12Dc	MB03-19D	MB03-69C	MB03-73	MB03-79F
		Gds Montets	B Tour	Pte Orny	Aig Portalet	Aig Portalet	Talèfre E	P. Joseph	Améthystes	Argentière	Argentière
SiO2	%	73.07	71.60	72.07	77.31	77.67	74.40	70.87	73.71	73.64	74.28
TiO2	%	0.25	0.29	0.33	0.05	12.09	0.23	0.32	0.30	0.20	0.22
Al2O3	%	13.65	14.61	13.94	12.18	0.06	13.13	14.70	14.18	13.71	13.35
Fe2O3	%	2.22	2.40	2.77	0.92	1.09	2.03	2.34	1.08	1.83	1.76
MnO	%	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.02	0.05	0.05
MgO	%	0.34	0.91	0.56	0.10	0.05	1.10	0.79	0.40	0.42	0.67
CaO	%	1.34	0.60	0.78	0.20	0.41	0.35	1.70	0.36	1.47	0.31
Na2O	%	3.73	4.19	3.42	3.98	3.74	3.91	4.53	3.99	3.66	3.44
K2O	%	4.56	4.79	5.04	4.90	4.84	4.46	3.85	4.57	4.72	4.59
P2O5	%	0.07	0.10	0.10	0.01	0.01	0.08	0.11	0.08	0.06	0.07
SO3	%	0.06					0.03		0.02		0.02
LOI	%	0.62	0.80	0.79	0.36	0.25	0.24	0.68	1.14	0.49	1.20
H2O	%		0.11	0.11	0.06	0.07		0.10		0.07	
Total	%	99.98	100.45	99.96	100.11	100.32	101.89	100.05	100.88	100.31	101.60

		MB-22	MB-141	MB0255D	MB-117	MB0221D	MB-150
		Pt Capucin	Hellbroner	Col Géant	Pavillon	Pavillon	Pavillon
SiO2	%	70.764	72.30	76.80	74.909	75.06	72.77
TiO2	%	0.305	0.25	0.19	*0.168*	0.21	0.25
Al2O3	%	14.607	13.90	12.22	13.29	13.00	13.33
Fe2O3	%	2.42	2.11	1.72	1.444	1.79	2.06
MnO	%	0.047	0.06	0.04	0.045	0.04	0.05
MgO	%	0.755	0.65	0.56	0.321	0.45	0.84
CaO	%	*0.839*	1.15	0.67	0.97	1.00	1.16
Na2O	%	3.764	3.66	3.45	3.489	3.57	3.57
K2O	%	5.472	4.49	3.93	4.738	4.71	4.16
P2O5	%	0.089	0.07	0.06	0.063	0.08	0.06
SO3	%	0.056	0.06		0.054		0.05
LOI	%	0.70	0.81	0.77	0.54	0.54	1.25
H2O	%			0.13		0.08	
Total	%	99.82	99.50	100.54	100.03	100.53	99.55

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des zones de cisaillement

Localité		P. Aiguille	G Montets	A. Verte	M. Glace	M. Glace	B.Tour	Pte Orny	Portalet
		C7	C-47	C46	C-33	C37	MB03-45	MB03-45'	MB03-61
type		Ep-Ms	Ab-Epid	Ab-Epid	Ms-Chl	Ms-Chl		ms-chl-bt	chl-calc
SiO2	%	79.81	76.01	74.44	68.45	70.68	66.69	72.96	76.95
TiO2	%	0.21	0.20	0.19	0.30	0.32	0.29	0.31	0.07
Al2O3	%	8.26	11.93	13.14	13.37	14.66	17.31	13.26	12.64
Fe2O3	%	4.38	2.26	1.39	5.08	2.16	3.07	2.55	1.81
MnO	%	0.06	0.03	0.02	0.05	0.03	0.07	0.05	0.04
MgO	%	0.37	0.51	0.29	4.83	0.78	1.68	1.47	0.60
CaO	%	2.18	1.32	0.88	0.36	1.01	1.16	0.36	0.18
Na2O	%	2.22	4.68	4.56	4.29	3.79	4.28	3.81	3.21
K2O	%	1.10	1.53	3.22	0.53	4.90	4.27	3.84	3.30
P2O5	%	0.07	0.06	0.06	0.09	0.12	0.10	0.09	0.01
SO3	%	0.02	0.05	0.02	0.06	0.03			
LOI	%	0.70	0.68	0.61	2.73	0.90	1.40	0.97	1.19
H2O	%						0.09	0.08	0.07
Total	%	99.37	99.25	98.83	100.13	99.38	100.41	99.75	100.07

Localité		Argentière	Argentière	Améthyste	Améthyste	Argentière	Argentière	Argentière	Argentière	Argentière
		S77	S83b	MB03-71	MB03-72	MB03-74	MB03-75	MB03-76	MB03-77	MB03-78
type			bizarre	chl	chl - ms	chl -ms				
SiO2	%	74.99	61.76	65.83	68.05	73.05	73.93	73.81	76.17	73.27
TiO2	%	0.24	0.09	0.22	0.24	0.25	0.24	0.25	0.19	0.19
Al2O3	%	12.85	3.20	11.15	12.88	13.88	13.20	12.85	13.38	13.72
Fe2O3	%	1.80	1.15	2.82	1.09	2.26	2.02	1.99	1.88	2.13
MnO	%	0.04	0.47	0.22	0.14	0.07	0.06	0.06	0.03	0.05
MgO	%	0.39	5.17	4.80	1.22	0.61	1.08	0.89	0.89	1.08
CaO	%	1.31	9.65	3.47	3.74	1.34	0.41	0.41	0.11	0.26
Na2O	%	3.34	0.15	2.18	2.70	3.75	3.38	3.38	1.95	4.42
K2O	%	4.39	1.24	5.23	5.56	4.47	4.38	4.28	4.00	3.23
P2O5	%	0.08	0.03	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06
SO3	%	0.03	0.03				0.02	0.02	0.02	0.02
LOI	%	0.64	17.20	3.98	3.81	0.60	1.19	1.98	1.24	1.59
H2O	%			0.07	0.06	0.06				
Total	%	100.07	100.13	100.02	99.54	100.41	99.98	99.99	99.92	100.01

Localité		Talèfre	Talèfre	Talèfre	Talèfre Est	Talèfre Est	P. Joseph	Helbronner	Hellbroner	Helbronner	Hellbroner
		MB-69	MB-70	MB-71	MB03-14	MB03-15	MB03-22	MB140	MB-147	MB 148A	MB-141
type		Qtz-Ms	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Act - Ms		Ms	Act-Ms	Ms-Ttn	Act-Ms	
SiO2	%	83.48	73.62	74.06	72.11	74.48	73.17	69.64	72.54	74.02	72.30
TiO2	%	0.11	0.25	0.15	0.26	0.16	0.27	0.33	0.23	0.25	0.25
Al2O3	%	6.77	13.89	14.57	13.41	12.81	13.71	14.69	13.74	13.56	13.90
Fe2O3	%	0.91	1.73	1.20	2.14	2.26	2.19	3.20	2.26	1.88	2.11
MnO	%	0.01	0.04	0.02	0.08	0.05	0.05	0.09	0.07	0.04	0.06
MgO	%	0.44	0.62	0.54	1.25	2.03	1.23	2.07	1.13	0.95	0.65
CaO	%	0.08	0.29	0.14	0.90	0.14	0.49	1.01	0.74	0.38	1.15
Na2O	%	1.29	3.51	3.30	3.92	3.91	3.83	4.86	3.92	3.84	3.66
K2O	%	1.93	5.24	4.65	4.79	3.08	3.94	2.60	3.49	4.36	4.49
P2O5	%	0.03	0.06	0.03	0.08	0.05	0.08	0.10	0.06	0.08	0.07
SO3	%	0.05	0.06	0.06				0.05	0.05	0.02	0.06
LOI	%	0.95	0.72	1.12	1.12	1.19	0.97	1.36	1.32	0.94	0.81
H2O	%				0.10	0.10	0.08				
Total	%	96.06	100.03	99.84	100.16	100.26	100.01	100.00	99.56	100.32	99.50

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Localité		Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pavillon	Pav-Palud
		MB-83	MB118	MB122	MB91	MB92	MB98	MB124	MB127	MB-80	B-89M
type		Ms-Ttn	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Ms-Ttn	Qtz-Ms	MS-Ttn
SiO2	%	73.32	75.52	76.07	73.74	73.30	75.52	73.51	82.03	77.54	61.46
TiO2	%	0.17	0.20	0.17	0.23	0.22	0.27	0.19	0.22	0.11	0.65
Al2O3	%	13.97	12.80	12.55	12.91	13.57	10.65	13.58	9.95	12.26	17.70
Fe2O3	%	1.77	1.22	1.24	1.72	1.59	1.42	1.07	0.57	0.88	5.86
MnO	%	0.03	0.04	0.03	0.05	0.05	0.06	0.02	0.01	0.02	0.14
MgO	%	0.89	0.55	0.72	0.71	0.73	1.22	0.52	0.54	0.25	1.84
CaO	%	0.39	0.42	0.20	0.53	0.43	0.62	0.20	0.08	0.18	0.58
Na2O	%	3.35	3.26	3.92	3.84	3.75	2.87	3.29	2.36	4.52	4.50
K2O	%	4.69	4.46	4.15	4.36	5.23	3.52	5.60	3.26	3.50	5.18
P2O5	%	0.09	0.09	0.09	0.11	0.11	0.09	0.06	0.03	0.04	0.21
SO3	%	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05	0.06
LOI	%	1.02	0.85	0.75	0.75	0.73	1.20	0.80	1.06	0.50	1.33
H2O	%										
Total	%	99.75	99.44	99.92	98.97	99.72	97.44	98.86	100.14	99.86	99.49

Localité		G. Miage	Val Ferret	Val Veni	Val Veni	Toule	??
		MB61	MB64B	MB53A	MB107	S134	C37
type		Act-Ms	Act-Ms	Qtz-Ms	Cal-Ms		
SiO2	%	77.44	69.77	81.44	51.84	72.32	70.68
TiO2	%	0.22	0.40	0.24	0.09	0.28	0.32
Al2O3	%	10.16	15.49	11.16	7.91	14.06	14.66
Fe2O3	%	2.53	2.51	1.38	0.77	2.13	2.16
MnO	%	0.06	0.03	0.01	0.48	0.04	0.03
MgO	%	2.41	0.94	0.64	0.19	1.10	0.78
CaO	%	0.68	0.43	0.06	18.14	0.30	1.01
Na2O	%	2.65	2.38	2.49	3.52	3.48	3.79
K2O	%	2.41	6.64	2.53	1.15	4.05	4.90
P2O5	%	0.08	0.16	0.05	0.02	0.09	0.12
SO3	%	0.03	0.09	0.69	0.12	0.02	0.03
LOI	%	1.31	1.72	1.40	14.81	2.19	0.90
H2O	%						
Total	%	99.98	100.56	102.09	99.06	100.06	99.38

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des échantillons métasomatisés

		Glacier de Leschaux						Tunnel			
		MB03-23	MB03-24	MB03-25	MB03-26	MB03-27	MB03-28	PK4380	K4406	PK4550	PK4750
type		bt-chl	bt-chl	bt-chl	bt-chl	bt-chl	bt-chl				
SiO2	%	45.18	48.42	45.21	62.66	48.45	72.10	58.74	37.02	68.39	71.87
TiO2	%	0.45	0.38	0.47	0.39	0.42	0.26	0.43	0.29	0.47	0.32
Al2O3	%	20.34	16.95	20.15	16.03	20.25	14.04	18.71	14.72	14.40	13.59
Fe2O3	%	11.10	12.47	11.11	5.34	8.97	2.56	3.59	6.55	3.16	2.39
MnO	%	0.12	0.14	0.12	0.09	0.09	0.04	0.06	0.17	0.06	0.05
MgO	%	10.20	10.98	10.30	4.64	9.20	2.47	3.67	20.78	1.25	0.42
CaO	%	0.40	0.34	0.42	0.38	0.34	0.21	0.50	0.19	1.62	1.47
Na2O	%	3.00	2.06	2.97	3.43	5.19	4.93	4.85	0.21	3.59	3.39
K2O	%	3.39	1.95	3.38	4.69	1.90	1.66	4.91	7.06	4.67	4.83
P2O5	%	0.14	0.12	0.15	0.13	0.13	0.08	0.15	0.12	0.18	0.11
SO3	%							0.03	0.02	0.10	0.03
LOI	%	4.94	5.24	5.05	2.12	4.48	1.63	4.55	13.30	2.26	1.53
H2O	%	0.10	0.14	0.10	0.08	0.08	0.06				
Total	%	99.36	99.19	99.43	99.98	99.50	100.04	100.19	100.44	100.14	99.99

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Compositions chimiques des épisyénites

		Glacier d'Argentière						Pavillon			
		MB03-79A	MB03-79B	MB03-79C	MB03-79D	MB03-79E	MB03-79F	MB0221A	MB0221B	MB0221C	MB0221D
SiO2	%	71.40	72.19	74.19	72.78	74.21	74.28	52.83	72.65	74.50	75.06
TiO2	%	0.21	0.20	0.20	0.24	0.24	0.22	1.17	0.23	0.19	0.21
Al2O3	%	16.27	15.45	14.59	14.27	13.75	13.35	10.76	13.99	13.34	13.00
Fe2O3	%	0.54	0.57	0.75	1.55	1.88	1.76	6.31	2.03	1.65	1.79
MnO	%	0.02	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05	0.11	0.05	0.04	0.04
MgO	%	0.25	0.26	0.34	0.65	0.71	0.67	10.70	0.46	0.40	0.45
CaO	%	0.37	0.34	0.33	0.34	0.33	0.31	7.66	1.14	0.99	1.00
Na2O	%	5.20	4.90	4.24	3.61	3.52	3.44	1.99	3.87	3.59	3.57
K2O	%	5.50	4.99	5.12	4.94	4.79	4.59	4.65	4.90	4.99	4.71
P2O5	%	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.97	0.09	0.07	0.08
SO3	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02				
LOI	%	0.01	0.93	0.03	1.43	0.38	1.20	0.54	0.54	0.52	0.54
H2O	%							0.09	0.10	0.12	0.08
Total	%	100.38	100.41	100.59	101.39	101.70	101.60	97.78	100.05	100.40	100.53

		Aiguille du Portalet					Glacier des Améthystes		
		MB03-60.0	MB03-60a	MB03-60b	MB03-60c	MB03-60d	MB03-69A	MB03-69B	MB03-69C
SiO2	%	43.03	76.63	76.62	76.73	77.31	66.86	73.53	73.71
TiO2	%	0.03	0.06	0.05	0.04	0.05	0.31	0.32	0.30
Al2O3	%	6.75	12.91	12.72	12.75	12.18	17.94	14.68	14.18
Fe2O3	%	0.14	0.64	0.61	0.56	0.92	1.07	1.06	1.08
MnO	%	0.01	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02
MgO	%	0.02	0.08	0.07	0.06	0.10	0.41	0.33	0.40
CaO	%	0.15	0.22	0.21	0.21	0.20	0.47	0.39	0.36
Na2O	%	2.17	4.15	4.22	4.21	3.98	5.39	4.37	3.99
K2O	%	2.79	5.18	5.12	5.15	4.90	5.82	4.87	4.57
P2O5	%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	0.10	0.08
SO3	%						0.02	0.02	0.02
LOI	%	0.18	0.38	0.35	0.34	0.36	1.39	0.13	1.14
H2O	%	44.93	0.07	0.08	0.06	0.06			
Total	%	100.21	100.36	100.09	100.15	100.11	99.80	100.84	100.88

		Bassin du Tour						
		MB03-44Aa	MB03-44Ab	MB03-44Ac	MB03-44Ad	MB03-44Ae	MB03-44Ba	MB03-44Bb
SiO2	%	71.61	69.13	70.65	70.22	69.20	69.89	71.60
TiO2	%	0.30	0.34	0.28	0.33	0.29	0.30	0.29
Al2O3	%	15.65	15.79	15.05	15.68	16.05	15.44	14.61
Fe2O3	%	0.89	2.75	2.27	1.71	2.03	2.44	2.40
MnO	%	0.03	0.07	0.06	0.04	0.04	0.05	0.05
MgO	%	0.36	0.86	0.74	0.63	0.73	0.88	0.91
CaO	%	0.65	0.74	0.69	0.77	0.83	0.83	0.60
Na2O	%	5.05	5.09	4.78	4.60	4.27	4.38	4.19
K2O	%	5.16	4.38	4.44	5.42	6.08	5.15	4.79
P2O5	%	0.10	0.11	0.11	0.11	0.09	0.10	0.10
SO3	%							
LOI	%	0.68	1.16	0.94	0.80	0.86	0.86	0.80
H2O	%	0.16	0.23	0.20	0.16	0.16	0.12	0.11
Total	%	100.64	100.65	100.21	100.47	100.63	100.44	100.45

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

		Talèfre Est						Pierre Joseph			
		MB03-12Aa	MB03-12Ab	MB03-12B	MB03-12Da	MB03-12Db	MB03-12Dc	MB03-19A	MB03-19B	MB03-19C	MB03-19D
SiO2	%	69.41	69.64	71.15	72.61	72.62	74.40	70.69	70.15	70.54	70.87
TiO2	%	0.20	0.28	0.25	0.26	0.23	0.23	0.22	0.28	0.33	0.32
Al2O3	%	15.76	16.19	15.06	13.98	13.43	13.13	16.91	16.41	15.25	14.70
Fe2O3	%	1.98	2.01	1.44	2.22	2.09	2.03	0.34	0.35	2.13	2.34
MnO	%	0.06	0.06	0.03	0.06	0.06	0.05	0.02	0.02	0.06	0.06
MgO	%	1.00	0.98	0.66	1.14	1.03	1.10	0.20	0.14	0.65	0.79
CaO	%	0.35	0.38	0.37	0.48	0.48	0.35	0.93	1.07	1.78	1.70
Na2O	%	4.72	4.45	4.43	3.70	3.68	3.91	6.66	5.19	4.44	4.53
K2O	%	4.94	5.45	4.74	4.93	5.01	4.46	3.72	5.71	4.47	3.85
P2O5	%	0.05	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09	0.10	0.11
SO3	%	0.02	0.02	0.08	0.02	0.02	0.03				
LOI	%	1.50	0.45	1.73	0.49	1.28	0.24	0.44	0.53	0.70	0.68
H2O	%							0.08	0.17	0.11	0.10
Total	%	99.99	99.98	99.99	99.98	100.00	100.01	100.29	100.11	100.56	100.05

		Col du Géant					???			Helbronner
		MB0255Aa	MB0255Ab	MB0255B	MB0255C	MB0255D	MB145A	MB145B	C8	MB148B
SiO2	%	67.35	71.99	73.38	75.84	76.80	73.59	72.78	71.82	63.72
TiO2	%	0.24	0.22	0.22	0.17	0.19	0.29	0.30	0.28	0.16
Al2O3	%	17.42	15.72	14.42	12.80	12.22	13.86	14.04	13.71	19.08
Fe2O3	%	1.38	0.82	1.32	1.60	1.72	1.19	1.95	2.09	0.60
MnO	%	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02
MgO	%	0.45	0.29	0.44	0.51	0.56	0.56	0.86	0.44	0.28
CaO	%	0.71	0.74	0.63	0.79	0.67	0.54	0.53	1.32	0.44
Na2O	%	5.36	5.20	4.03	3.40	3.45	4.16	3.66	3.65	4.73
K2O	%	5.87	4.53	4.94	4.35	3.93	4.23	4.46	4.84	8.86
P2O5	%	0.07	0.06	0.07	0.05	0.06	0.09	0.09	0.09	0.06
SO3	%						0.06	0.07	0.04	0.02
LOI	%	0.74	0.62	0.78	0.83	0.77	0.89	1.14	0.73	0.97
H2O	%	0.16	0.11	0.14	0.13	0.13				
Total	%	99.79	100.32	100.40	100.51	100.54	99.48	99.93	99.05	98.93

		Pointe Orny						
		MB03-47Aa	MB03-47Ab	MB03-47AC	MB03-47Ad	MB03-47Ae	MB03-47Ba	MB03-47Bb
SiO2	%	62.22	71.54	72.12	71.97	70.50	71.98	72.07
TiO2	%	0.29	0.32	0.30	0.17	0.25	0.23	0.33
Al2O3	%	18.33	13.97	14.35	15.38	16.13	14.37	13.94
Fe2O3	%	4.56	2.56	1.64	0.78	0.91	2.01	2.77
MnO	%	0.10	0.06	0.04	0.02	0.02	0.05	0.05
MgO	%	0.98	0.59	0.33	0.15	0.17	0.40	0.56
CaO	%	0.77	0.77	0.85	0.77	0.82	0.75	0.78
Na2O	%	5.42	3.83	4.12	5.26	5.47	3.85	3.42
K2O	%	5.64	4.88	5.09	4.78	5.09	5.50	5.04
P2O5	%	0.09	0.09	0.09	0.05	0.07	0.07	0.10
SO3	%							
LOI	%	1.24	0.93	0.71	0.48	0.50	0.63	0.79
H2O	%	0.12	0.15	0.11	0.08	0.07	0.09	0.11
Total	%	99.76	99.69	99.75	99.89	100.00	99.93	99.96

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

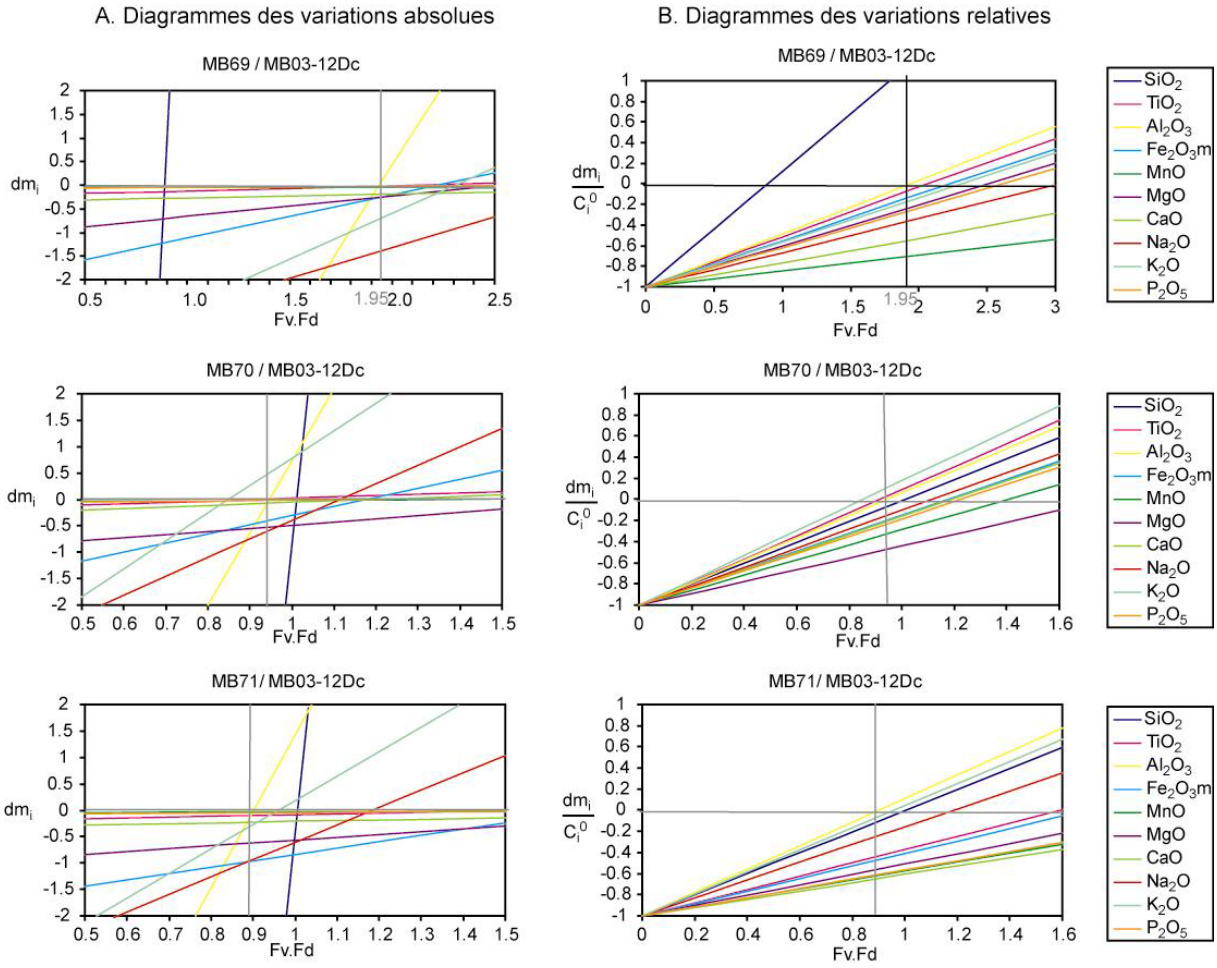
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Annexe E : Diagrammes de Gresens

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

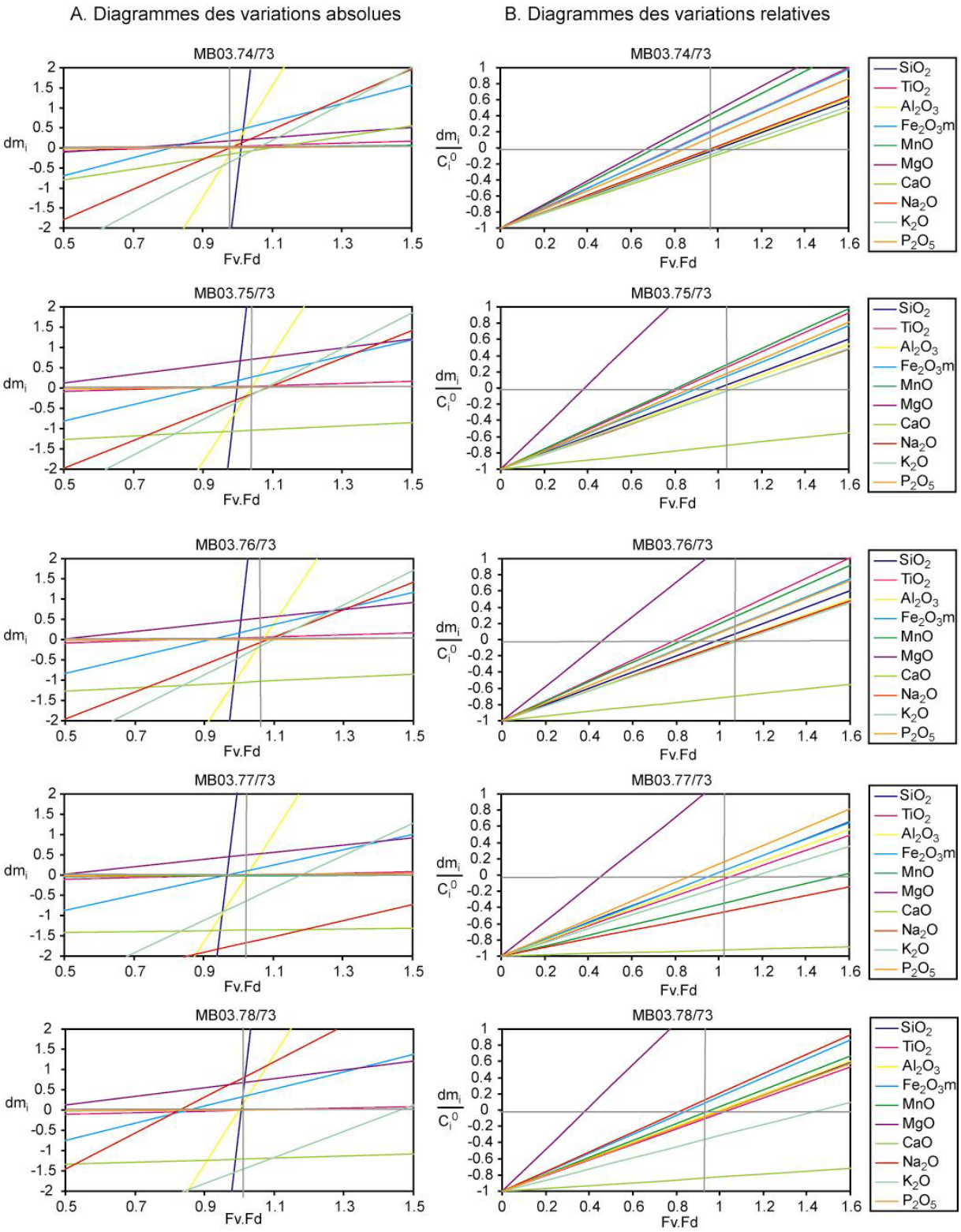
Diagrammes de Gresens des zones de cisaillement

Zones de cisaillement du Bassin de Talèfre



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

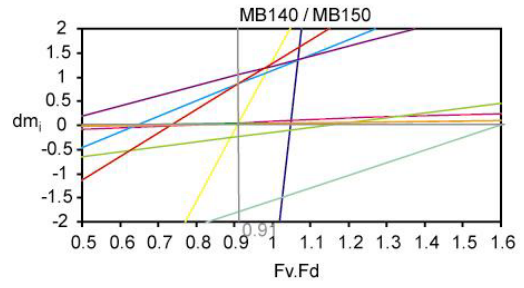
Zones de cisaillement du Bassin d'Argentière

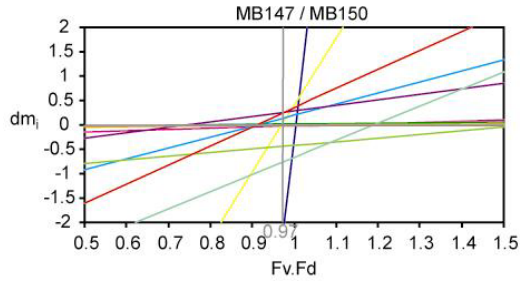


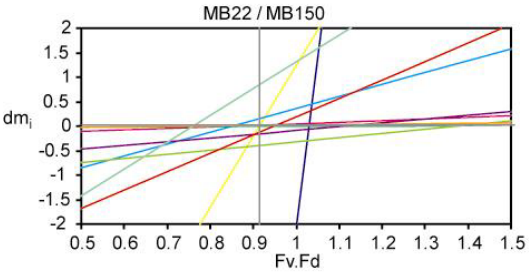
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

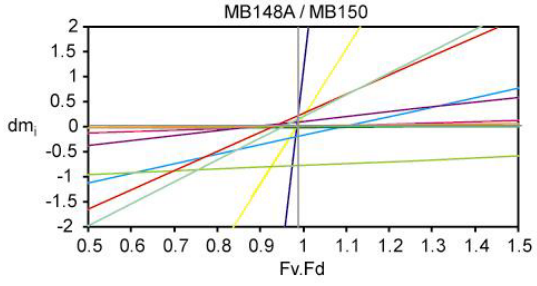
Zones de cisaillement de la région d'Helbronner

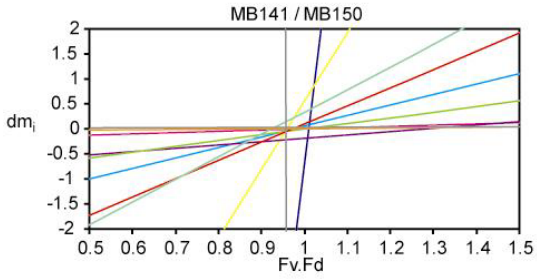
A. Diagrammes des variations absolues



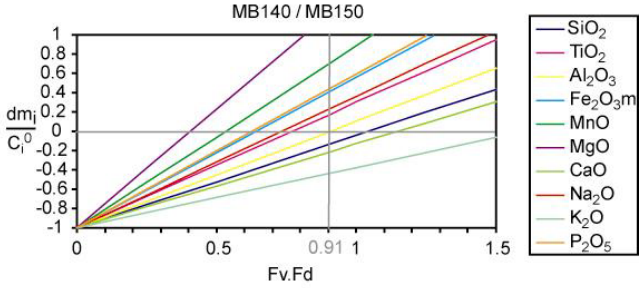


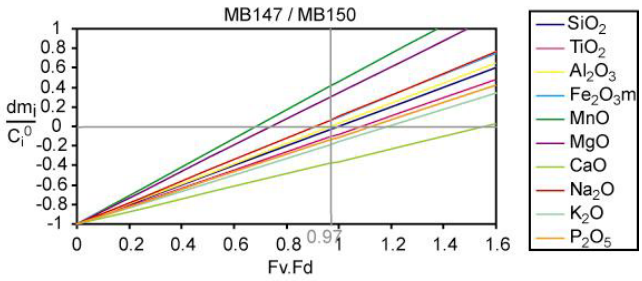


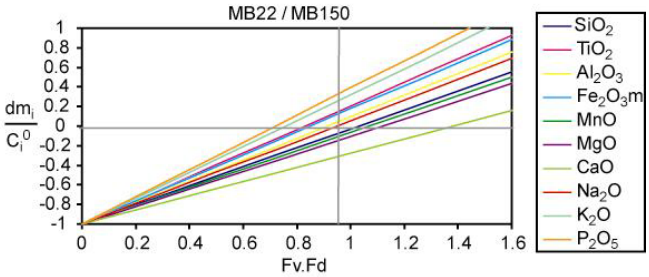


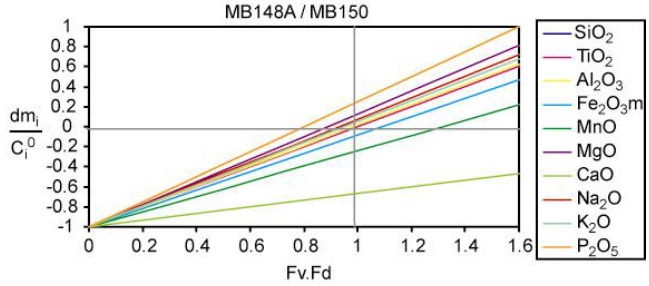


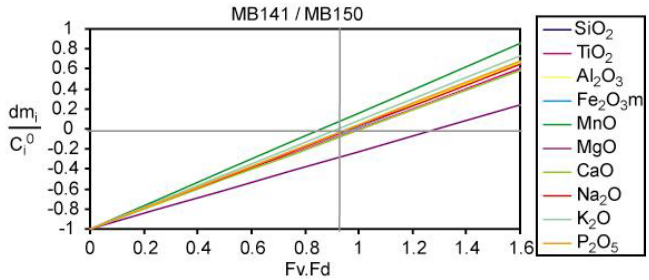
B. Diagrammes des variations relatives





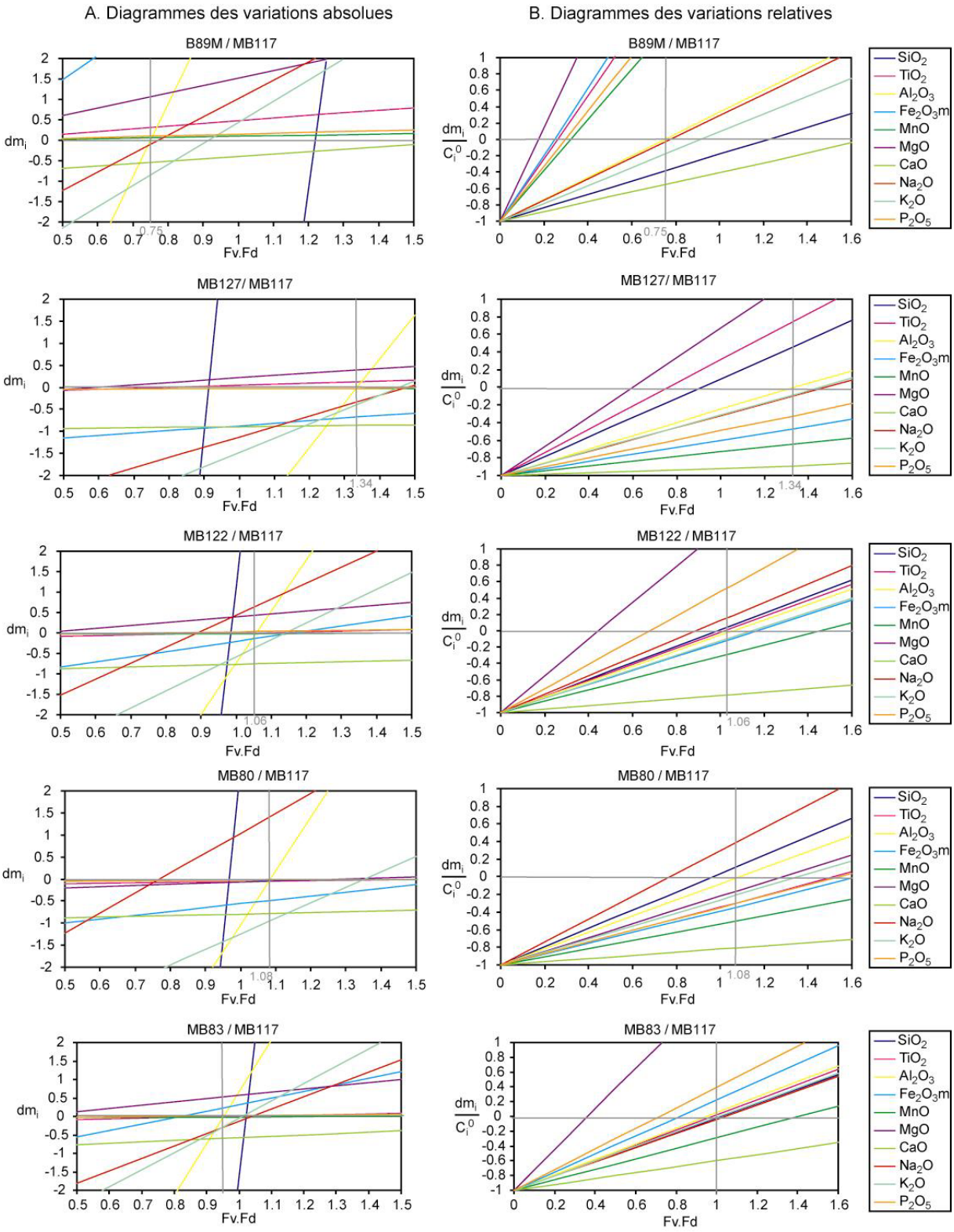






tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Zones de cisaillement de la région de Pavillon

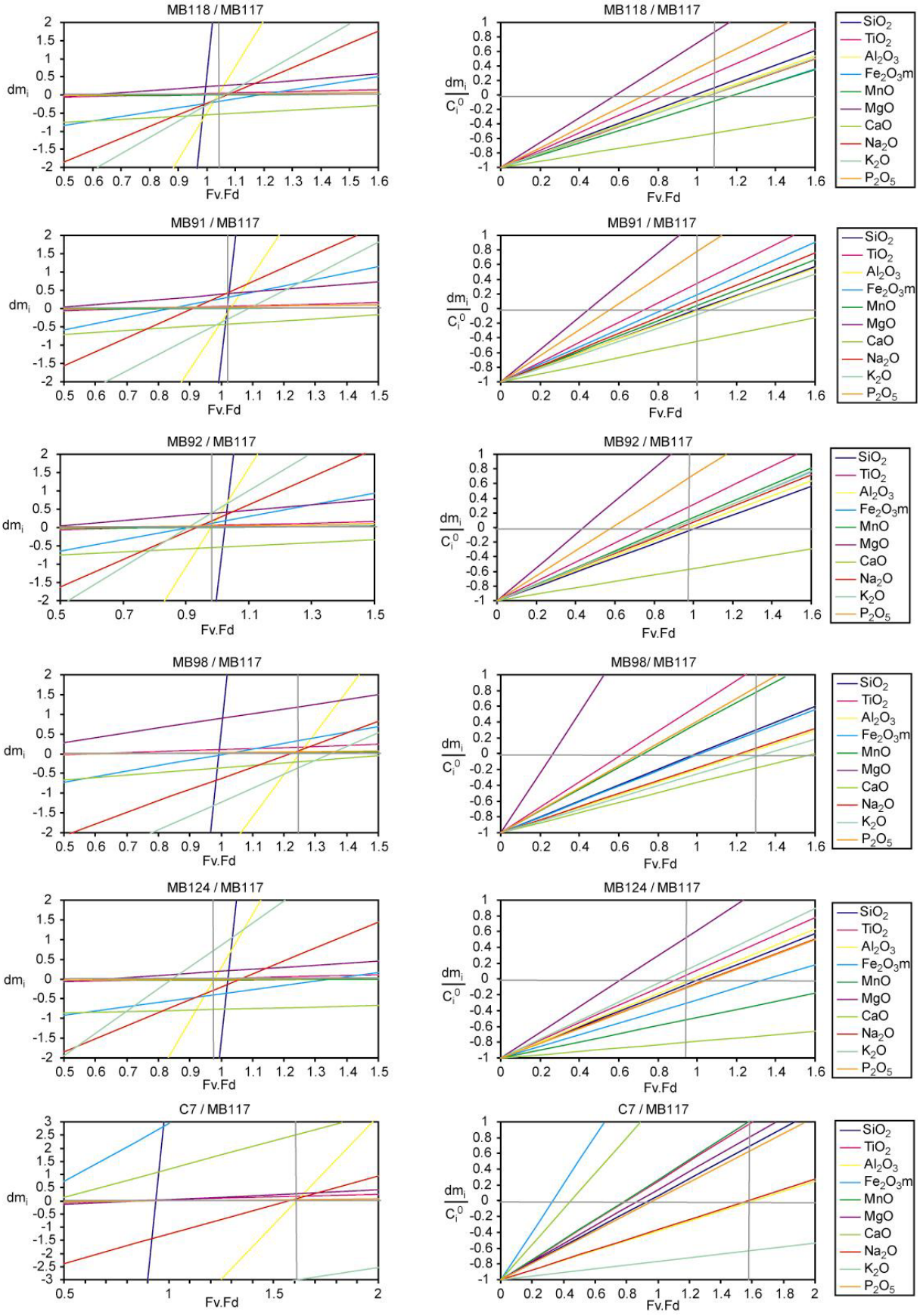


tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

A. Diagrammes des variations absolues

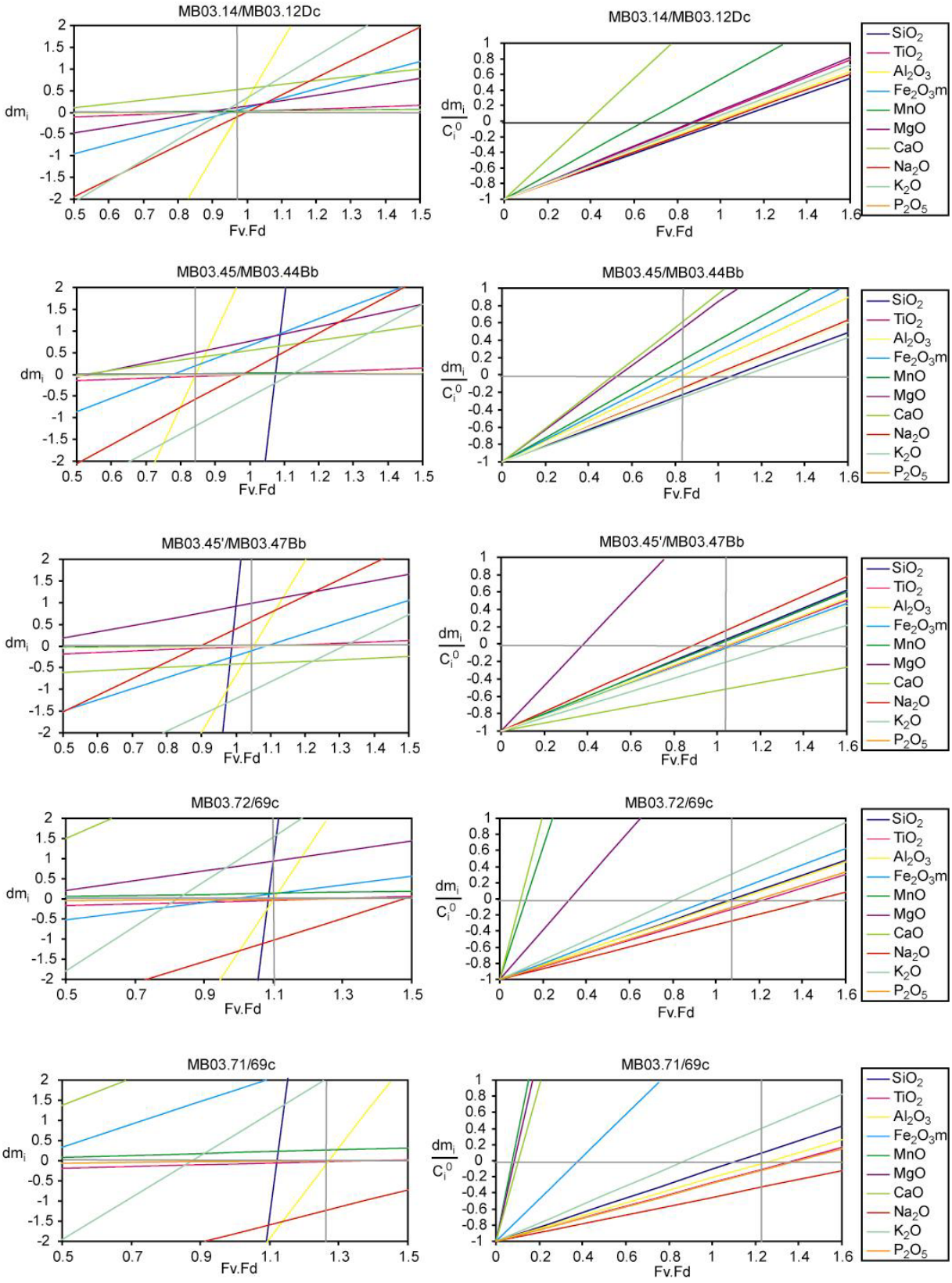
B. Diagrammes des variations relatives



Zones de cisaillement associées à des épisyénites

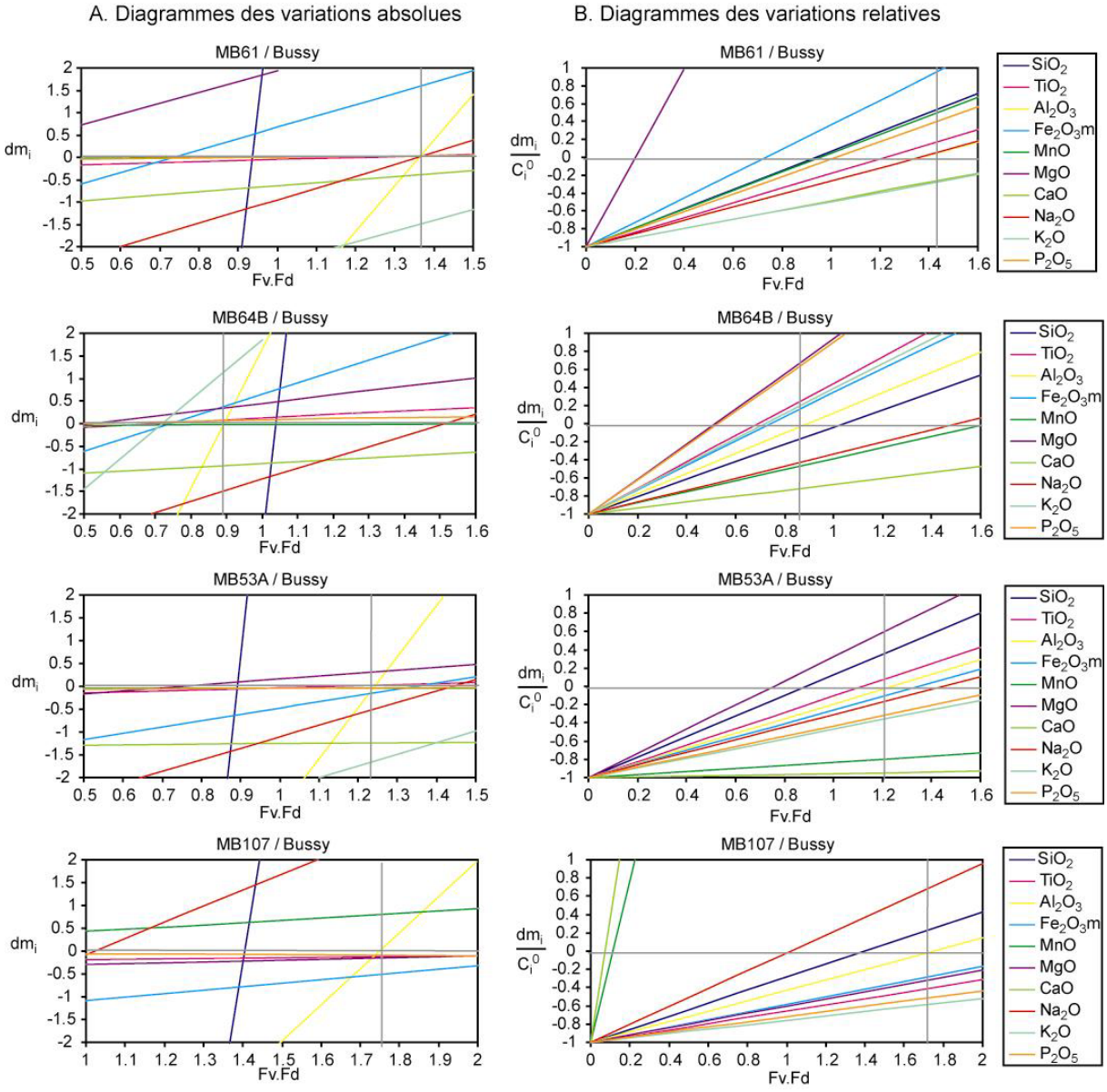
A. Diagrammes des variations absolues

B. Diagrammes des variations relatives



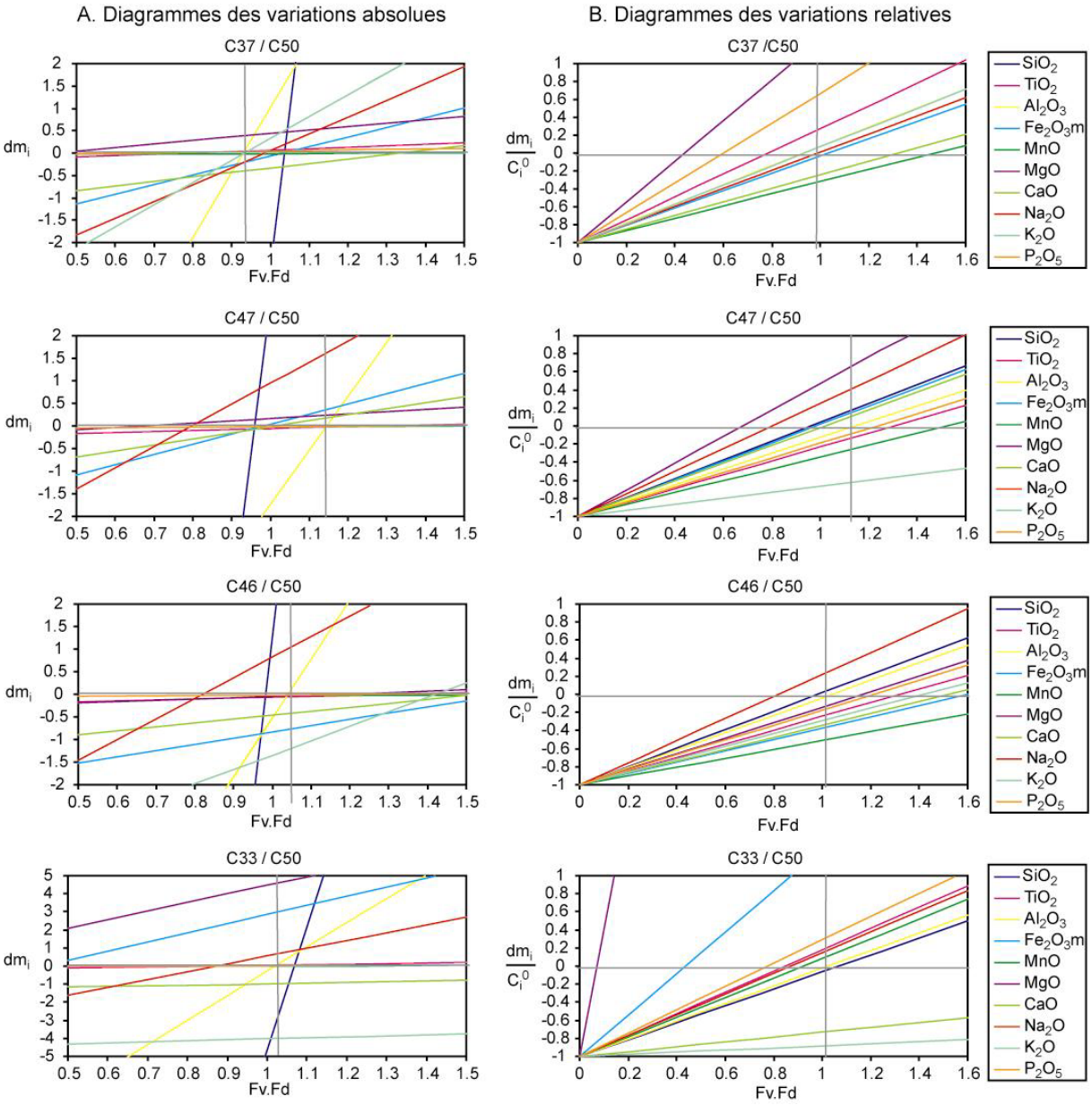
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Autres zones de cisaillement



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

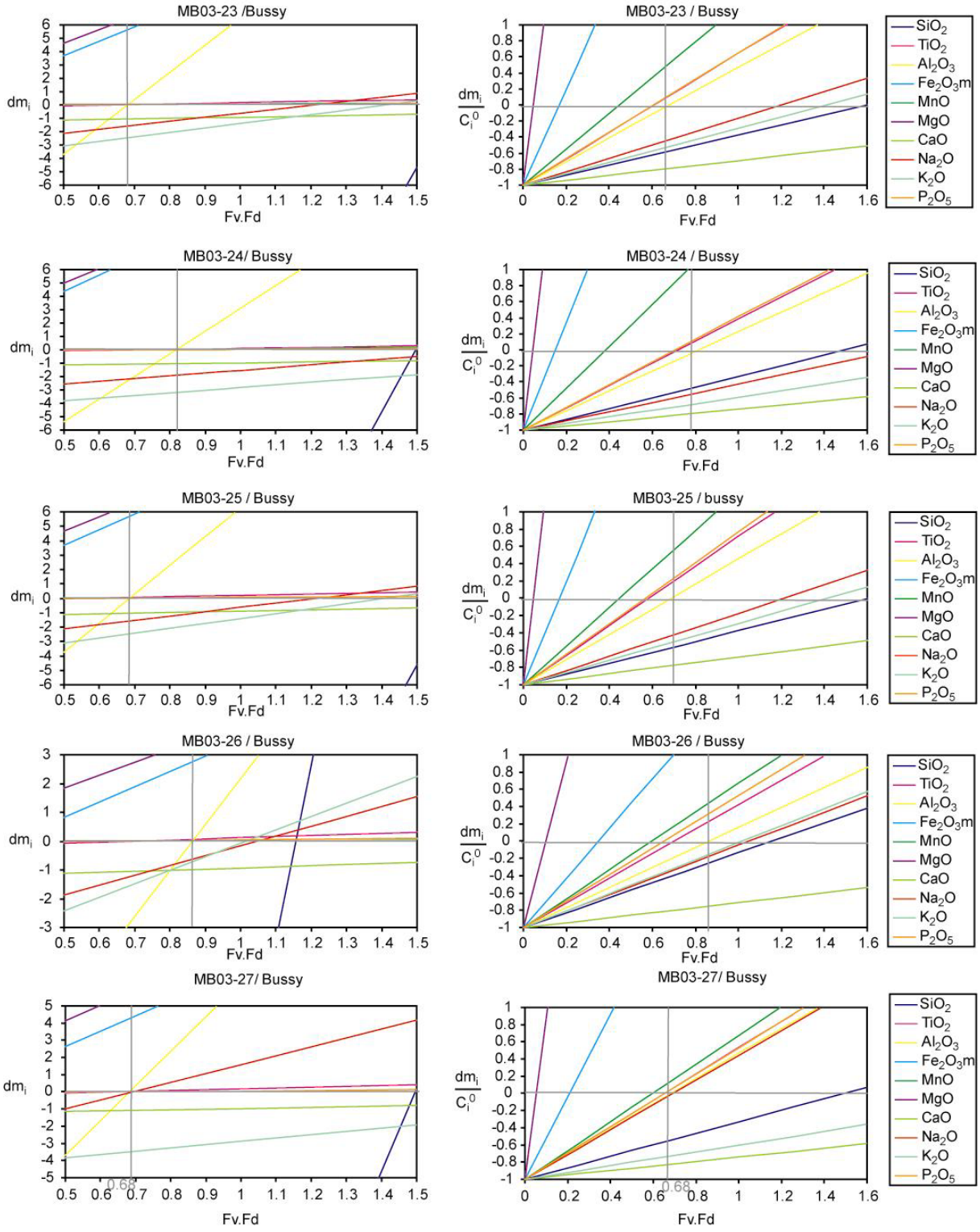


tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Diagrammes de Gresens des échantillons métasomatisés

A. Diagrammes des variations absolues

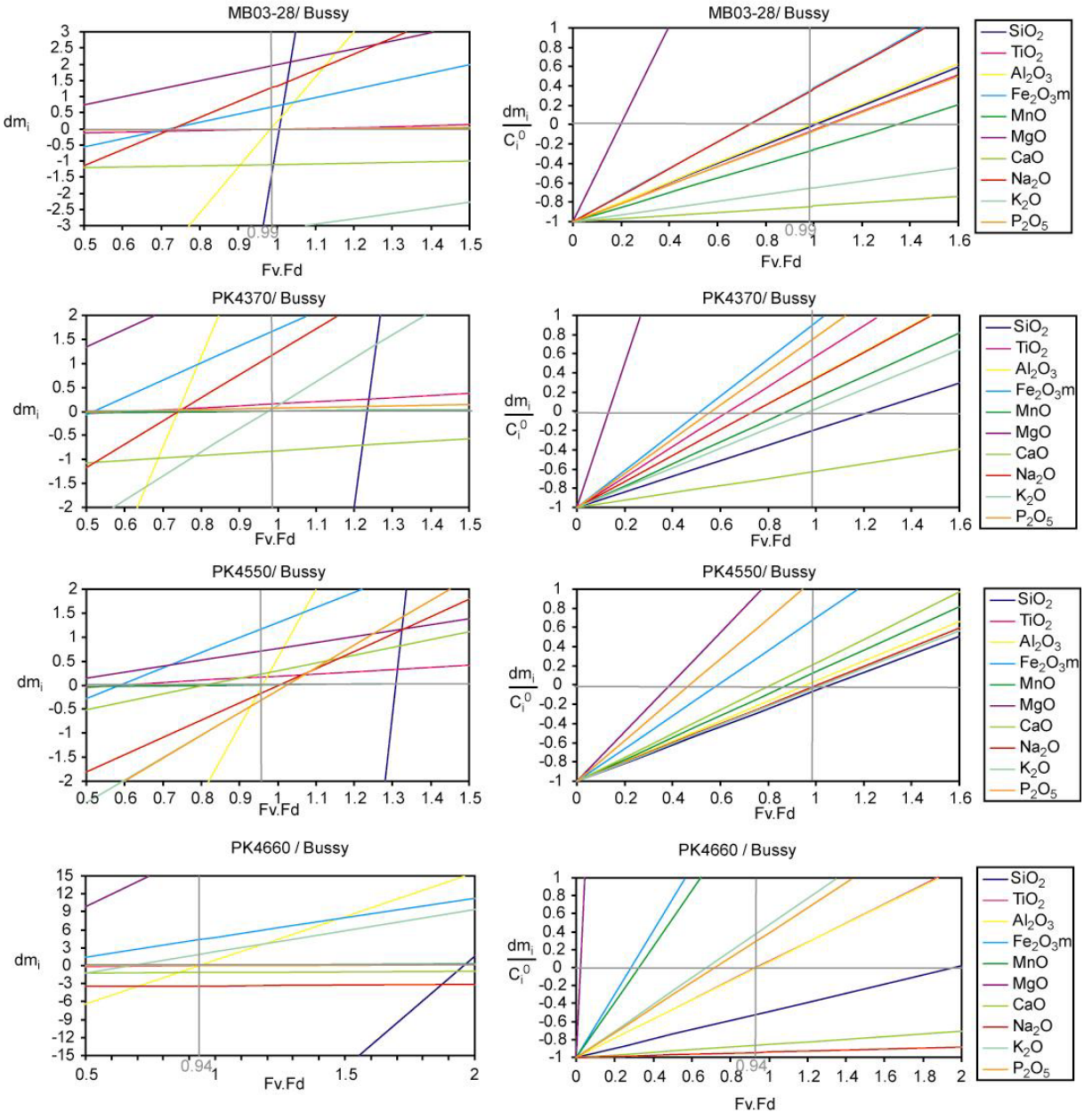
B. Diagrammes des variations relatives



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

A. Diagrammes des variations absolues

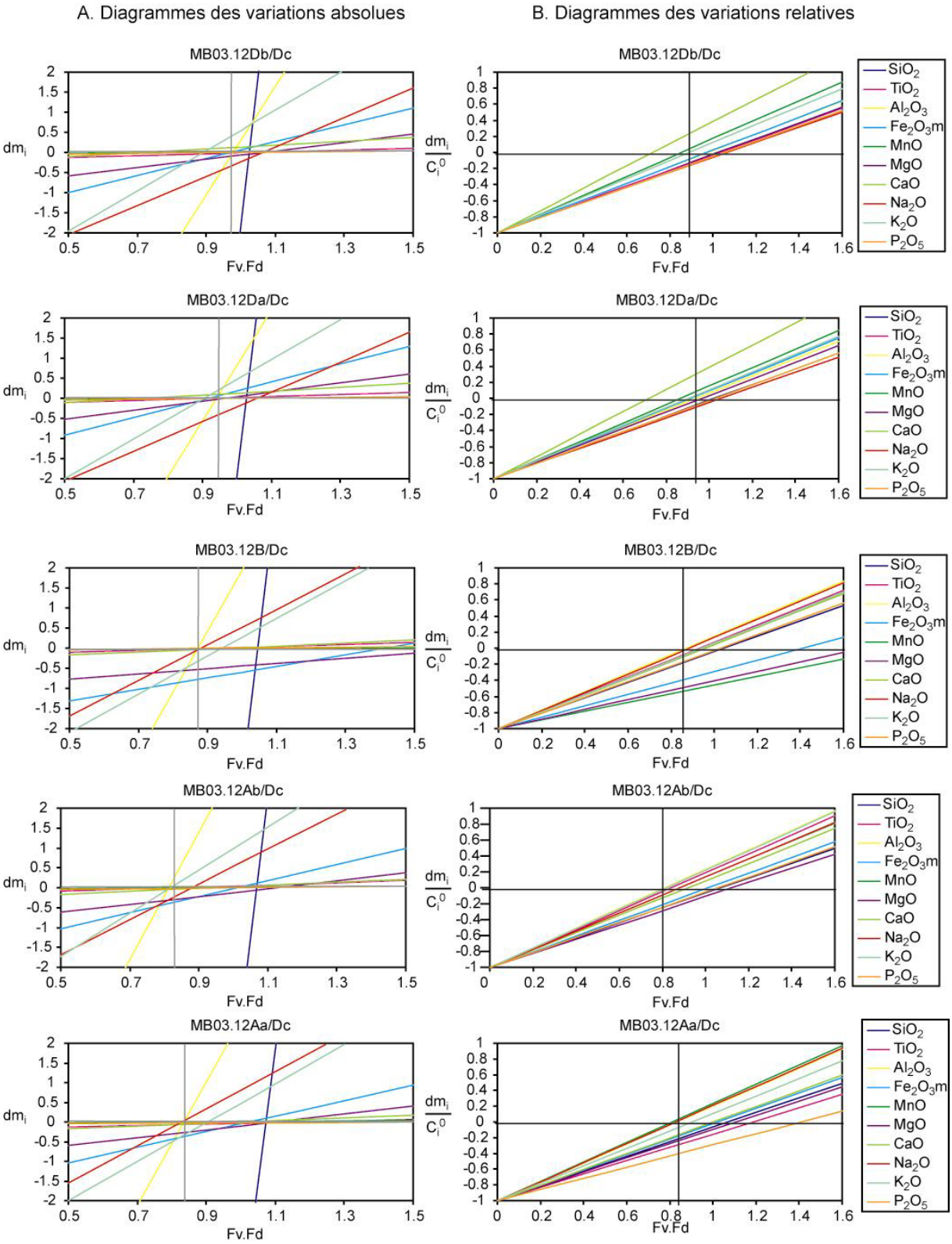
B. Diagrammes des variations relatives



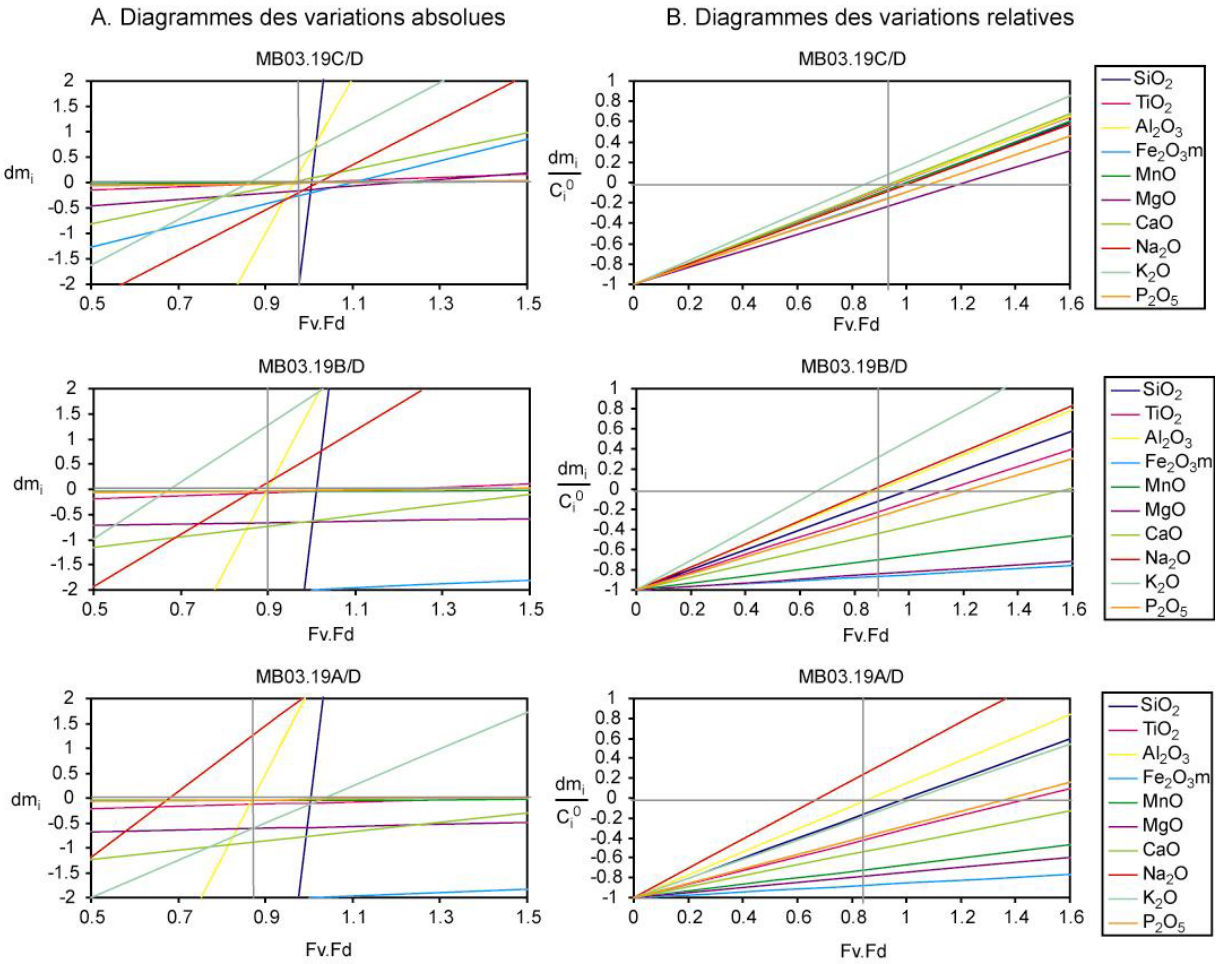
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Diagrammes de Gresens des épisyénites

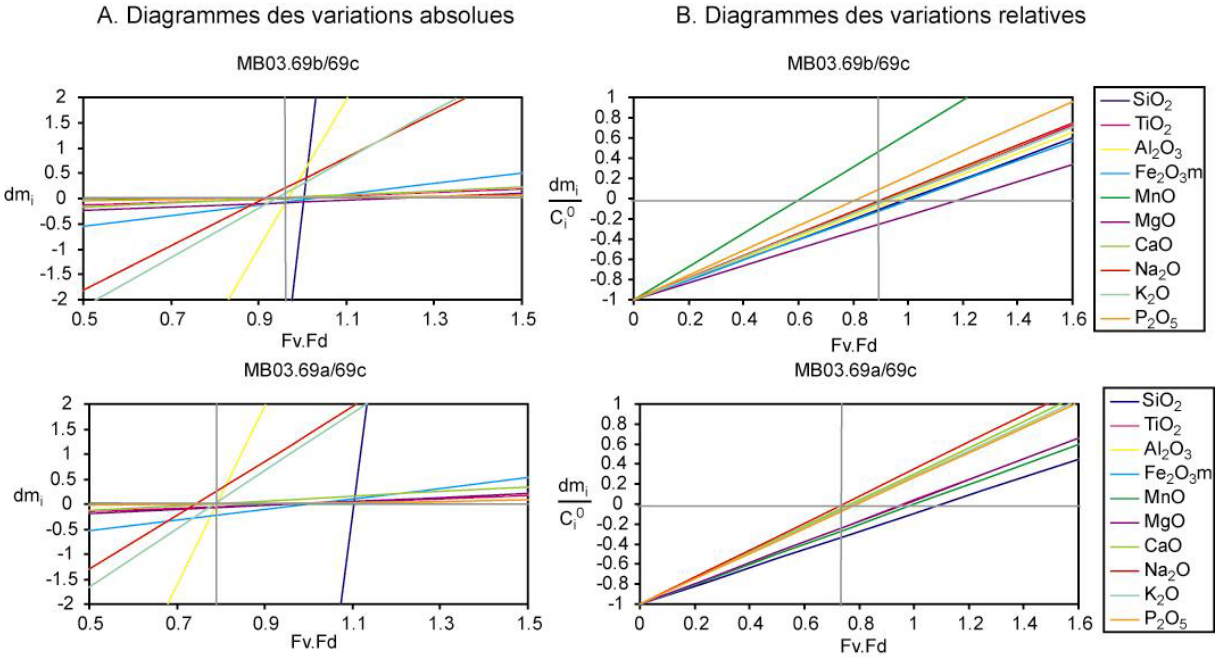
Episyénite du Bassin de Talèfre



Episyénite du Bassin de Pierre Joseph

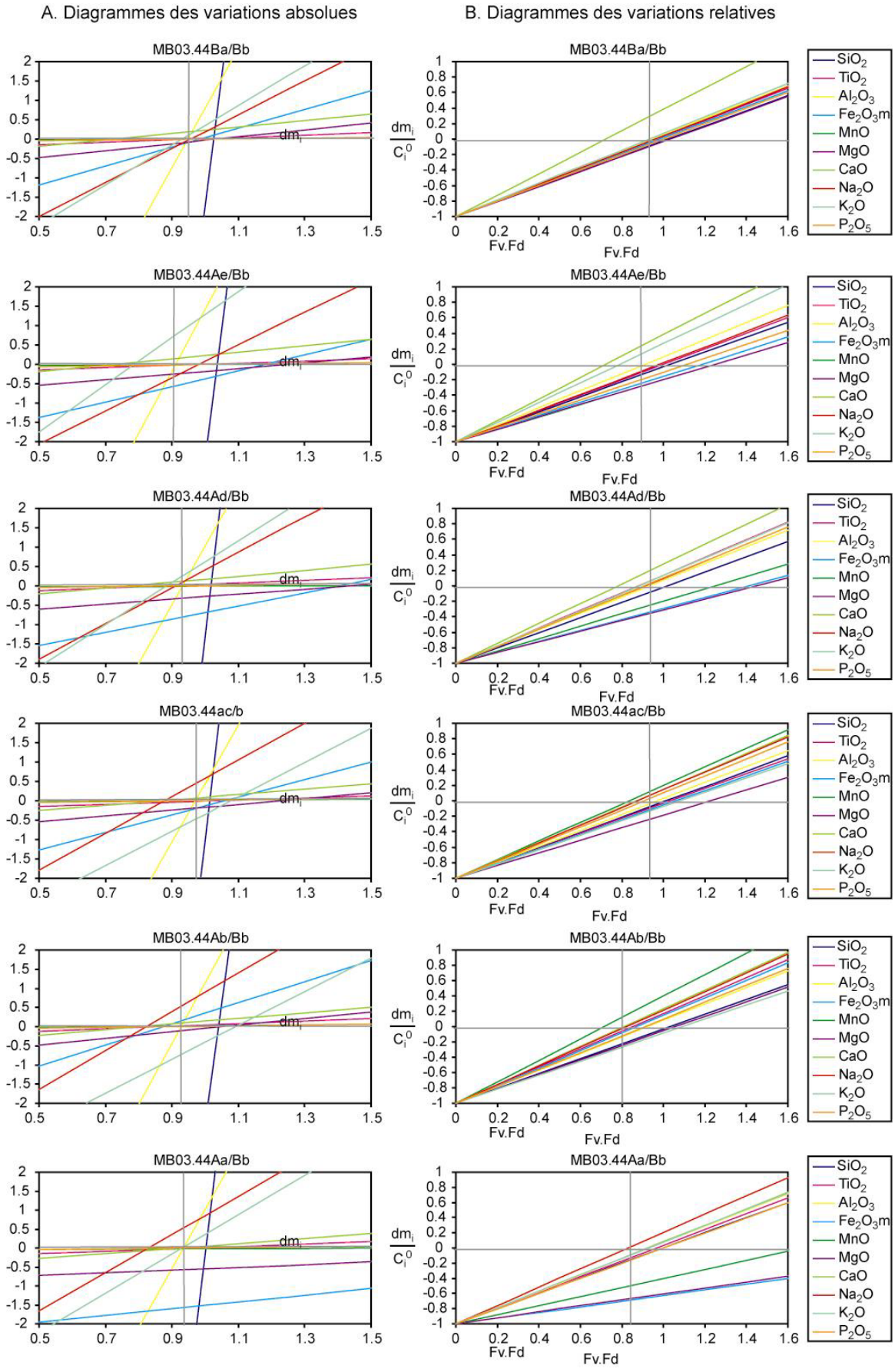


Episyénite de la Pointe des Améthystes



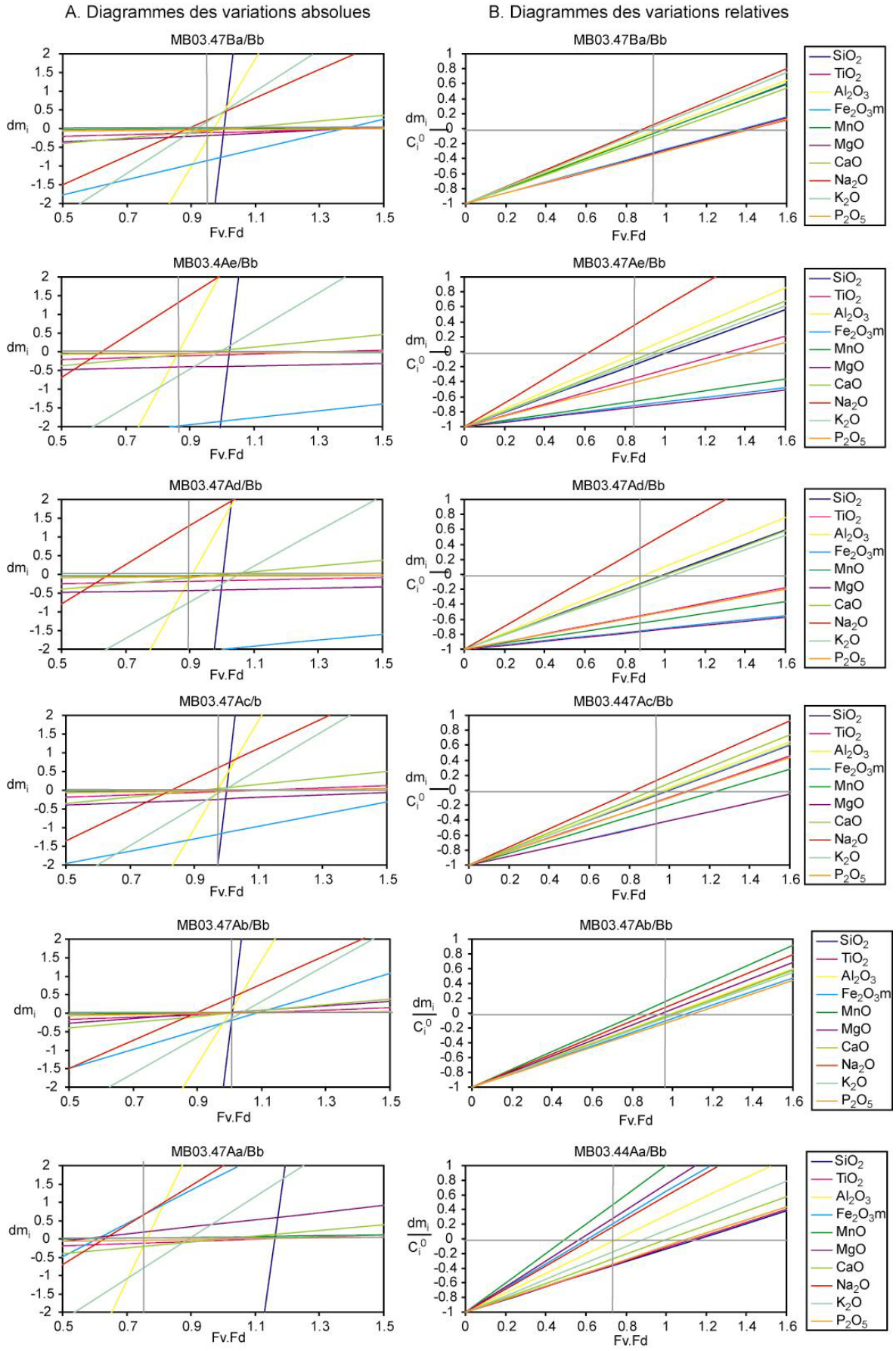
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Episyénite du Bassin du Tour



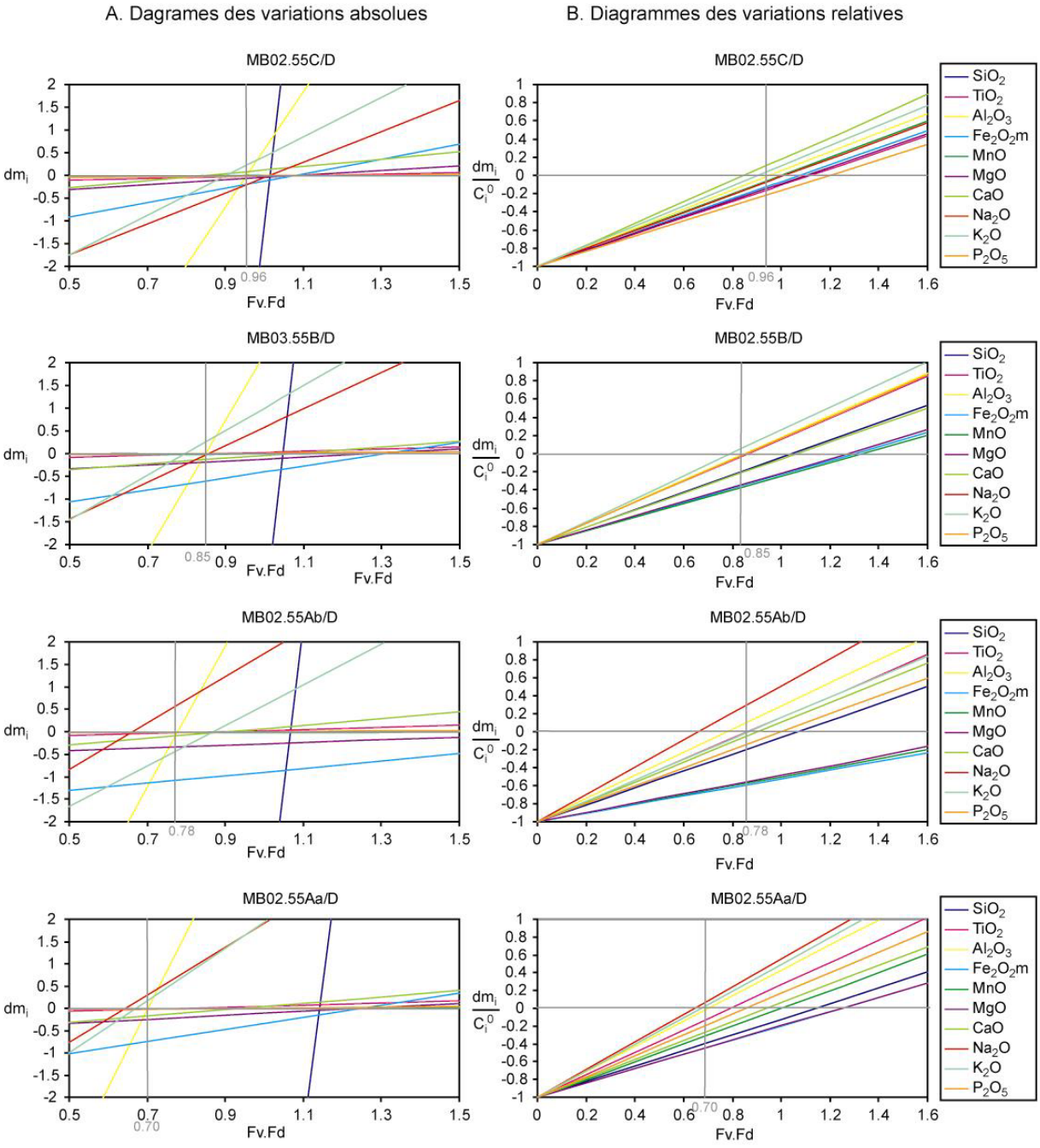
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Episyénite de la Pointe Orny



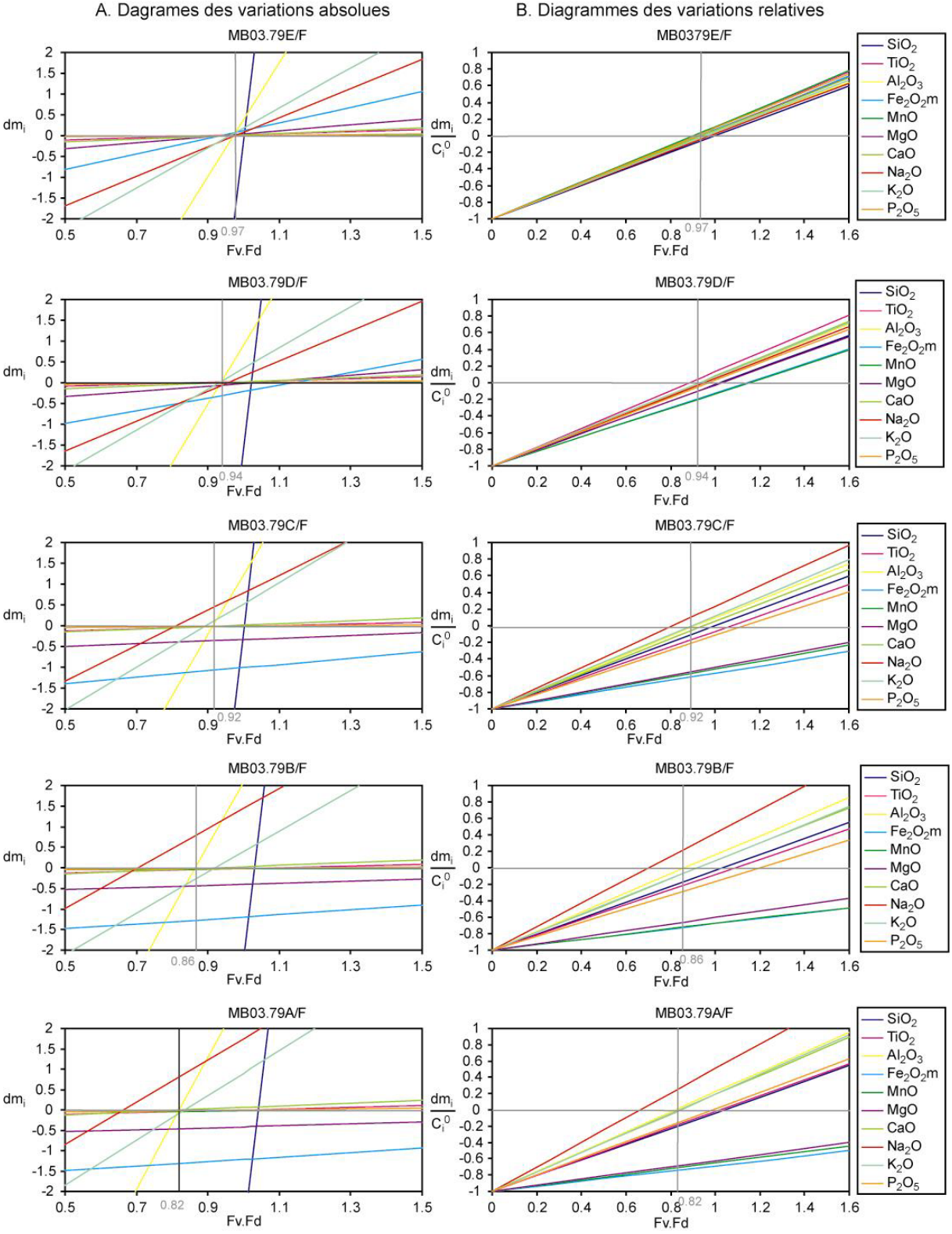
tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Episyénite du Col du Géant



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Episyénite du Glacier d'Argentière



tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Annexe F : Nouveau chapitre de la thèse - Valorisation des compétences

(en partenariat avec l'Association Bernard Grégory)

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Valorisation des compétences – un nouveau chapitre de la thèse

Doctorante : Magali Rossi

Ecole Doctorale "Terre Univers Environnement" de Grenoble I – INPG (ED 105)

Mentor : Jean-Christophe Klein

Sujet de thèse : Déformation, transferts de matière et de fluides dans un système en déséquilibre thermodynamique. Etude de terrain et approche expérimentale.

Directeurs de thèse : Olivier Vidal (DR2, LGCA à Grenoble)
Yann Rolland (MCF, UNSA à Nice)

Date probable de soutenance : Novembre 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Cadre général et enjeux de la thèse

Présentation succincte

- Titre de la thèse :
Déformation, transferts de matière et de fluides dans un système en déséquilibre thermodynamique. Etude de terrain et approche expérimentale.

Considérons un morceau de sucre sur lequel on verse de l'eau : le sucre se dissout et l'eau devient sucrée. Si on ajoute encore du sucre dans cette eau déjà sucrée, le sucre va continuer à se dissoudre jusqu'au moment où l'eau contiendra trop de sucre pour continuer à dissoudre (saturation). Si on ajoute toujours du sucre, celui-ci ne peut plus être dissout et de nouveaux cristaux de sucre se forment (sursaturation).
Dans les roches c'est la même chose. La présence d'un fluide qui n'est pas à l'équilibre avec la roche va entraîner la dissolution de certains minéraux, qui seront transportés et précipités dans d'autres places. Mais l'effet de la saturation n'est pas le seul facteur à pouvoir initier la dissolution ou la précipitation. Le but de ma thèse a donc été d'identifier et de comprendre certains processus par lesquels les roches se transforment. Pour cela, j'ai étudié un exemple naturel (le Massif du Mont-Blanc) et j'ai mené des expériences en laboratoire.

- Enjeux du travail :
L'intérêt de comprendre comment s'effectuent les transferts de matière dans les roches, par quel processus, à quelle échelle… est essentiellement de caractériser au mieux les propriétés du milieu. L'enjeu économique dans le cas de pollution ou de stockage de déchets est important. Il s'agit de comprendre comment les éléments chimiques stockés peuvent ou non se déplacer et contaminer, s'ils sont polluants, les roches et milieux environnants. L'intérêt scientifique principal est de comprendre comment se fait la déformation.

- Résultats attendus :
Le résultat majeur de ma thèse concerne la compréhension des échanges à grande échelle. Il s'agit de déterminer si ces échanges sont principalement liés à la circulation d'un fluide dans un réseau bien établi (fractures, zones de faiblesses…) ou bien à une circulation plus pénétrante. La thèse doit donc déterminer l'importance des processus de diffusion, ainsi que l'échelle à laquelle se font ces échanges.
Dans le cas d'une pollution ou de stockage de déchets, il s'agit donc de déterminer et de quantifier le processus de transport des éléments pour des conditions naturelles.
Bien que ma thèse soit plutôt fondamentale, les résultats obtenus pourront être utilisés pour des applications diverses, comme par exemple pour l'amélioration des stockages de déchets, l'évaluation de risques sismiques…

Ma thèse dans son contexte

- place dans le projet de l'équipe :
J'ai effectué ma thèse au sein du LGCA[1] qui est un laboratoire grenoblois sous tutelle de l'OSUG[2]. Le laboratoire est a ce jour constitué de 27 chercheurs permanents répartis sur deux sites (20 à Grenoble, 7 à Chambéry), 13 techniciens et environ 20 doctorants. Ma thèse participe à la mise en place de nouvelles thématiques de recherche au sein de mon laboratoire.

[1] LGCA : Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines
[2] OSUG : Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble

En effet, l'étude des processus de transfert de matière est nouvelle pour l'équipe, ainsi que l'approche expérimentale que j'ai pu introduire. De ce point de vue, ma thèse a donc été novatrice.

- concurrence :
Il n'y a guère de concurrence directe à ma connaissance, du moins au niveau national. Je ne connais que le laboratoire de Géosciences de Besançon et le LGIT[3] à Grenoble qui s'intéressent à des thématiques similaires. Par contre du côté international, ces thématiques sont déjà bien développées, et de nombreuses personnes s'y attachent (PGP[4] in Oslo, Utrecht Centre of Geosciences…).

- moyens :
Mon laboratoire grenoblois ne possède pas tous les outils scientifiques me permettant de mener mon projet uniquement sur site. Nombres d'analyses et d'expériences ont du être faites dans d'autres laboratoires français ou européens, nécessitant l'intervention de plusieurs techniciens. Cependant, je pouvais bénéficier sur place de la présence d'un de mes directeurs de thèse et de quelques autres chercheurs ayant des connaissances dans certains domaines abordés par ma thèse. A Grenoble, j'ai également pu bénéficier du travail effectué par une stagiaire. En ce qui concerne l'aspect technique et pratique, j'avais à ma disposition tous les moyens pour travailler dans de bonnes conditions : un bureau avec un ordinateur puis un accès au réseau informatique (réseau local, internet, adresse email) pour mon ordinateur portable personnel, un accès réglementé au téléphone et fax, une boîte à lettre me permettant de recevoir du courrier…

- appartenance de l'équipe à des réseaux :
L'équipe à laquelle j'appartiens est constituée de personnes ayant des domaines d'études très spécifiques. Tous les membres de l'équipe travaillent en partenariat avec d'autres chercheurs issus d'autres laboratoires français ou étrangers. Certaines personnes peuvent également avoir des partenariats avec des entreprises ou des collectivités locales. Ces partenariats peuvent alors jouer lorsqu'il s'agit d'effectuer des prestations externes. On s'adresse alors aux laboratoires avec lesquels nous sommes déjà en relation.

Moi dans ce contexte

Le choix de la thèse n'est pas si évident. En fait je tenais à faire une thèse, d'une part parce que je ne savais guère quoi faire d'autre après mon DEA, et d'autre part parce que j'avais envie de continuer dans le monde de la recherche. Cependant mes centres d'intérêts étant assez larges il n'a pas été facile de m'orienter dans une direction particulière. Au cours de mon DEA, j'ai postulé sur différents sujets dans des domaines qui m'intéressaient particulièrement (la glaciologie à ce moment-là), mais aucun n'a abouti. Comme mes projets à l'étranger n'avaient pas marché, j'ai donc tenté ma chance en France. Les sujets en glaciologie proposés en France ne me plaisant pas, je suis allée rencontrer les géologues pour discuter des sujets de thèse (j'ai une formation de géologue). J'ai eu un très bon contact avec mon actuel directeur de thèse, qui m'a dit être prêt à appuyer ma candidature. Comme je tenais à faire une thèse et que j'avais donc cette opportunité, j'ai donc candidaté sur cette thèse pour laquelle j'ai réussi à obtenir une bourse. Le sujet initial était tout autre, et ne m'aurait sans doute pas plu, mais par chance, mon directeur a obtenu deux bourses pour des sujets similaires. Nous avons donc du redéfinir mon sujet de thèse. Avant de débuter ma

[3] Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonique, Grenoble.
[4] Physics of Geological Processes, Oslo, Norvège

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

thèse, je suis donc partie accompagner d'autres personnes sur le terrain, ou nous avons trouvé un problème intéressant sur lequel je pourrais travailler. Comme je voulais faire du terrain cela m'a bien arrangé, même si au final j'aurais aimé en faire plus. Les volets expérimentaux étaient eux plus proches du projet initial, et mon directeur avait établi une collaboration avec des allemands. J'avoue n'avoir été guère emballée à l'idée d'aller passer des mois en Allemagne, mais je savais que si je n'y allais pas, je ne pourrais pas faire une grosse partie de ma thèse…

Déroulement, gestion et coût du projet

Préparation et cadrage du projet

- évaluation des facteurs de succès et de risques :
Je pense que mon sujet de thèse présentait au départ plus de facteurs de risques que de facteurs de succès. D'une part, le sujet a été totalement redéfini en début de thèse pour devenir très novateur au sein de mon laboratoire. D'autre part, ayant réalisé mon DEA sur un sujet très différent, j'ai du m'adapter à mon nouvel environnement comme à mes nouvelles thématiques de recherche. Cependant, concernant le volet « terrain », je pouvais bénéficier de l'expérience de mon second directeur de thèse. Pour tout le volet expérimental, je n'avais pas les moyens de mener mes expériences sur Grenoble. J'ai donc du partir tout d'abord à Paris, puis en Allemagne. Cette seconde collaboration a été possible uniquement grâce aux subventions de la région Rhône-Alpes et de la Communauté Européenne. Pour traiter les résultats expérimentaux, j'ai également pu bénéficier des connaissances scientifiques de chercheurs grenoblois extérieurs à mon laboratoire.

- Financements externes à l'équipe : Pour tout qui concerne l'aspect « naturel » de ma thèse, nous n'avons utilisé que les financements de mes deux directeurs de thèse. Par contre, nous avons fait deux demandes de financement pour me permettre de partir plusieurs mois à Potsdam en Allemagne : une bourse Eurodoc à la région Rhône-alpes (3 810 euros), et une bourse franco-allemande (Procope – 4 000 euros) à l'Egide et donc financée par l'Europe. J'ai personnellement écrit les deux projets en me basant sur des projets déjà écrits par mon directeur. Celui-ci m'a tout de même aidé notamment au niveau des corrections.

- Choix des partenaires nationaux et internationaux :
D'un point de vue technique, ne pouvant guère faire d'analyses ou d'expériences dans mon propre laboratoire, j'ai du faire appel à d'autres laboratoires pour lesquels mon équipe ou mes directeurs de thèse ont des contacts (laboratoires d'analyses français : LST[5] à Lyon, LMV[6] Clermont-Ferrand, Géosciences Azur à Nice-Sophia-Antipolis; laboratoire Australien : ANU[7] à Canberra). Concernant l'aspect expérimental, j'ai essentiellement collaboré avec le GFZ-Potsdam[8] (Allemagne) car il s'agit d'un des meilleurs laboratoires expérimentaux européens, et que mon directeur y connaît quelques personnes. J'ai également pu faire mes premières expériences dans l'ancien laboratoire de mon directeur de thèse (ENS-Ulm[9]) ainsi que dans un laboratoire grenoblois très proche du mien (LGIT). C'est donc surtout le biais des connaissances qui a joué, plus que les thématiques scientifiques.

[5] LST : Laboratoire des Sciences de la Terre, Lyon.
[6] LMV : Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand.
[7] ANU : Australian National University, Canberra, Autralie.
[8] GFZ-Potsdam : GeoForschung Zentrum, Potsdam, Allemagne.
[9] ENS-Ulm : Ecole Nationale Supérieure d'Ulm, Paris.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

- Gestion des aspects contractuels :
Il n'y a rien de confidentiel dans mon projet de recherche. Cependant les résultats obtenus sont la propriété de mon laboratoire avant d'être les miens, à l'exception des résultats publiés dans des revues scientifiques, qui deviennent alors ma propriété intellectuelle. Dans le même ordre d'idées, j'ai du laisser une copie de tous mes résultats obtenus au GFZ à Postdam. En effet le GFZ conserve pendant quelques années les résultats de tout ce qui est fait au sein du laboratoire.

Conduite du projet

- Principales étapes :
Le projet a été complètement redéfini juste avant le début de la thèse. Ma thèse comporte deux volets bien distincts (une étude de terrain et une approche expérimentale) qui ont été gérés de manière assez distincte au cours des 3 ans. L'étude en milieu naturel a été basée sur l'analyse d'échantillons récoltés au cours de 3 missions de terrain. Suite à certaines de ces analyses, j'ai pu rédiger un premier article concernant les problèmes observés sur le terrain. Le volet expérimental n'a débuté que plus tardivement lorsque je suis partie en Allemagne. J'ai tout d'abord effectué une longue recherche bibliographique pour comprendre les processus et voir ce qui avait déjà été fait. Puis nous avons songé avec mon directeur aux expériences que nous voulions réaliser, et j'ai donc du rechercher et me fournir le matériel nécessaire. J'ai fait mes premières expériences à l'ENS-Ulm. Suite aux premiers résultats, j'ai écrit des projets de financements pour monter la collaboration avec l'Allemagne, où je suis partie plusieurs mois réaliser mes manips. En parallèle à l'expérimentation, j'ai pu commencer à interpréter mes résultats pour recibler le cadre des différentes expériences. Enfin une fois les expériences finies, j'ai pu les interpréter et les valoriser lors de congrès et de la rédaction d'article.
Je n'ai eu que peu de réunions avec mes directeurs, d'une part parce qu'un de mes directeurs travaille dans une autre ville, et d'autre part car j'ai effectué de nombreux séjours seule à l'étranger. Plusieurs fois (4/5) je suis passée voir mon second directeur de thèse lors de mes transferts entre la France et l'Allemagne mais il est également passé me voir quelques fois sur Grenoble. Avec mon directeur en chef, bien qu'étant dans le même laboratoire, nous n'avons jamais eu de réunions régulières, mais je le tenais au courant des avancées et des problèmes rencontrés assez régulièrement, surtout lorsque j'étais en Allemagne (via email et parfois par téléphone).

- gestion des relations avec les partenaires :
Avec les partenaires scientifiques, j'ai souvent discuté, le plus souvent via email. Surtout j'ai écrit, ou de moins commencé la rédaction d'articles scientifiques qui valorisent le travail effectué. A l'issue de mon séjour en Allemagne, j'ai du écrire un rapport pour les organismes financeurs pour montrer mes résultats et faire un bilan du projet.

- Problèmes rencontrés et solutions apportées :
Les principaux problèmes que j'ai pu rencontrer sont liés à mes séjours en Allemagne. Le fait de m'absenter de Grenoble de longs mois, tout en y revenant pour de courts séjours (enseignement, cours suivis, rencontres avec mes directeurs…) m'ont posé quelques problèmes d'organisation que ce soit au niveau professionnel mais surtout privé. En Allemagne, j'ai également pu buter sur le problème de la langue. En effet, n'ayant jamais appris l'allemand, je communiquais essentiellement en anglais, mais malheureusement si les chercheurs communiquent très bien en anglais, la plupart des techniciens eux ne le parlent pas.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

J'aurai également préféré avoir des réunions plus régulières avec mon directeur de thèse, mais il s'agit ici d'une perception mutuelle. De plus, il faut bien reconnaître que le fait d'être partie en Allemagne toute seule ne favorise pas ces entrevues.

Evaluation et prise en charge du coût du projet

- Ressources humaines :

Nom et qualité	Salaire Brut + Charges Patronales (salaires mensuels – euros)	Mode de Calcul	Montant (euros)
Magali Rossi (doctorante)	1 300 + 450	3*12 mois	63 000
Olivier Vidal (directeur de thèse, DR2)	4 000 + 2 000	10 semaines	13 850
Yann Rolland (directeur de thèse, MCF)	2 500 + 1 000	5 semaines	4 050
Bernd Wunder (encadrant, éq. DR2)	4 000 + 2 000	3 semaines	4 150
Techniciens (internes et externes)	2 500 + 1 000	300h	1 450
		Total	**86 500**

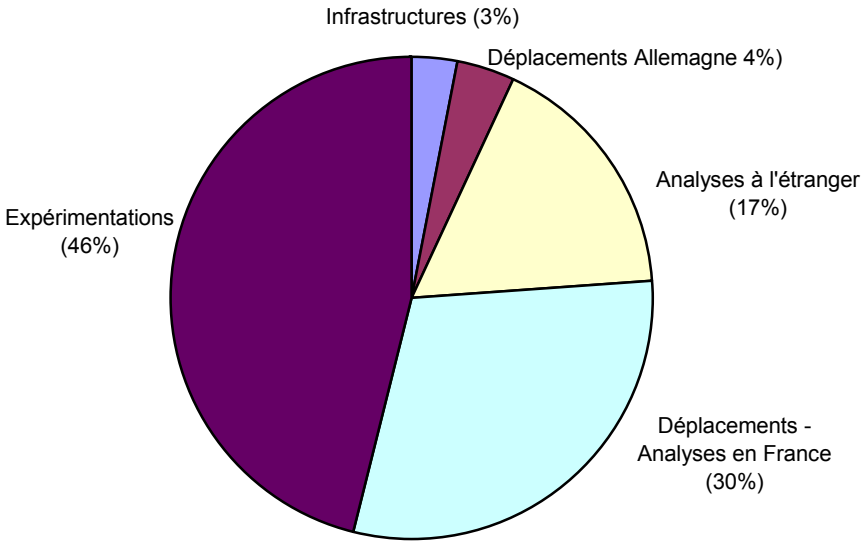
- Dépenses associées au projet (en euros) :

Materiel et Prestations	Lames minces	550
	Analyses chimiques	3 750
	Autres analyses	10 500
	Manips	16 500
Déplacements	Missions en France	300
	France-Allemagne	1 400
	Congrès	1 500
Infrastructure		1170
Total		**35 670**

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

- Coût total (en euros)

	Montant perçu	Somme dépensée		Type dépenses
Laboratoire LGCA	~100 000 (estimé)	1170	3%	Infrastructures
Contrats INSU-CNRS	~30 000	10 580	30 %	Déplacements + Analyses en France
GFZ-Potsdam	~100 000 (estimé)	16 500	46%	Manips
Yann Rolland	~10 000 (estimé)	6 020	17%	Analyses Nice + Australie
Eurodoc + Procope	3 810 + 4 000	1 400	4%	Trajet Nice - Berlin



Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles illustrées par des exemples

- domaines d'expertise scientifique:
Par ma thèse, je me suis spécialisée dans l'étude de certains processus de déformation des roches (pression-dissolution sous contraintes, viscoplasticité). J'ai également approfondi mes connaissances sur les processus et les structures d'altération et de transformation des roches granitiques en relation avec la déformation et/ou le transfert de fluide au travers des roches (diffusion, bilan de masse, analyse structurale et pétrographique).

- Connaissances acquises (techniques):
Grâce à ma thèse, j'ai pu développer des connaissances dans différents domaines des sciences de la terre tels que l'expérimentation (travail sur ligne de pression), l'analyse de roches en laboratoire (géochimie, microscopie électronique, microsonde électronique) ainsi que des capacités d'analyse sur le terrain. J'ai également développé des compétences concernant l'utilisation de logiciels de bureautique, de logiciels de dessin ainsi que de logiciels plus spécifiques aux Sciences de la Terre.

- Compétences méthodologiques, gestion du temps, autonomie :
Du fait d'être partie pendant une grande partie de ma thèse, j'ai été assez autonome, n'ayant eu pendant longtemps des contacts avec mes chefs que par emails. J'ai par contre souvent demandé conseil à mon directeur de thèse, mais dans l'ensemble, j'ai géré mon temps de manière individuelle, me fixant des objectifs à atteindre à court et moyen terme afin d'être la plus efficace possible dans mon travail et également de manière à obtenir le maximum de résultats. Par contre ayant travaillé sur 2 domaines très différents, j'ai eu du mal à mener les

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

deux projets en parallèle, mais ai plutôt partagé mon temps sur les 3 ans en séparant au plus les projets.

- Gestion de projet : objectifs, gestion des priorités …
J'ai développé au cours de ma thèse des compétences liées à l'organisation et à la gestion du projet à moyen et long terme. Les objectifs ont plus ou moins été définis au début de la thèse, mais surtout après l'obtention des premiers résultats, après discussion avec mes chefs. Selon l'emploi du temps que je m'étais fixé, c'est moi qui gérais les priorités, entre enseignement, projets de recherche, voyages entre la France et l'Allemagne, rédaction d'articles…
Je me suis parfois sentie un peu débordée (beaucoup de choses à faire en même temps, qu'on ne pas toutes faire), mais au final j'ai réussi à faire quasiment tout ce qui était escompté.

- Communication, négociations :
Pour quasiment tout ce qui concerne les demandes de prestations internes ou externes, j'ai moi-même pris les contacts (exceptés avec un laboratoire australien, ou mon directeur qui connaît très bien les gens s'en est occupé lui-même), et je suis allée sur place pour rencontrer les gens. Généralement, il n'y a guère de négociations, mais parfois il a fallu demander des prestations plus rapides que de coutume.
Il m'a parfois fallu discuter avec d'autres chercheurs ou enseignants pour avoir accès à des choses particulières, mais les personnes contactées ont toujours été ravies d'être sollicitées.
Par contre la valorisation de ma thèse passe par différents types de communications pour la plupart internationales : écrites (articles, rapports, posters, manuscrit de thèse) et orales (présentations internes au laboratoire, lors de congrès, séminaires, soutenance de thèse).

- qualités personnelles :
Il s'agit ici d'un sujet délicat. La liste qui suit ressort de mes réflexions personnelles appuyées en plus de la perception des personnes côtoyées durant ma thèse.
Autonomie : Je vais chercher les informations dont j'ai besoin, que ce soit en terme de bibliographie, de prise de contacts avec d'autres personnes connues ou non, je prends des initiatives notamment pour valoriser mon travail (congrès, séminaires).
Capacité au travail : Je peux être très efficace dans mon travail et suis prête à passer le temps qu'il faut sur un problème jusqu'à atteindre un résultat qui me satisfasse. Je mets donc toutes les chances de mon côté en ce qui concerne l'investissement au travail.
Pas peur des sujets nouveaux : Je n'ai guère hésité à m'engager dans un sujet totalement novateur pour mon laboratoire, tout en étant consciente des risques que cela pourrait avoir.
Persévérance : Il est vrai que lorsque je bute sur un problème, je vais tout faire pour le résoudre, que ce soit des problèmes expérimentaux, la compréhension des résultats, un problème administratif… Comme je n'aime guère l'échec, j'essaye donc de l'éviter quitte à y passer parfois un peu trop de temps.
« Pas idiote » : Ca signifie que comme la plupart des doctorants, je possède une certaine part d'intelligence, mais surtout que je suis logique dans mes démarches et mes raisonnements.
Retenue/doute : vis à vis de la compétence de mes chefs et parfois de ma propre compétence. En fait, il s'agit ici surtout de faire confiance à mes chefs. Même si parfois j'ai pu douter du bien fondé du projet et de la manière dont on s'y prenait pour résoudre la problématique, je sais que de toutes manières le but n'est pas de foncer dans un mur… Du coup, même si parfois je me dis que je n'ai pas forcément les connaissances requises dans certains domaines, je me donne cependant les moyens d'apprendre pour faire au mieux car je sais que rien n'est gagné d'avance.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Adaptable : J'ai pu montrer, que ce soit en partant en Allemagne ou tout simplement en m'engageant sur ce sujet de thèse, que je pouvais m'adapter à de nouvelles thématiques, et à un nouvel environnement de travail.
Bonne capacité de rédaction : Je pense en effet avoir certaines facilités à écrire, mais c'est également une qualité que j'ai pu développer tout au long de mon cursus par le biais de la rédaction de nombreux rapports, de présentations, et maintenant d'articles. Ceci est également lié à une certaine capacité d'analyse et de synthèse, mais qui n'est pas toujours très évidente car il est parfois difficile de prendre du recul par rapport à son projet.

- Construction d'un réseau personnel :
Mon réseau personnel n'est à l'heure actuelle pas aussi bien développé que je l'aurais souhaité. Cependant, par l'intermédiaire de mes directeurs de thèse et de mon séjour en Allemagne, j'ai pu rencontrer quelques personnes qui même si je ne travaille pas étroitement avec elles, me connaissent et que je peux donc contacter au besoin. De mon côté, je comptais beaucoup sur les congrès pour remplir mon carnet d'adresses, mais ce ne fut pas à la hauteur de mes espoirs. Cependant, j'ai pu discuter lors de congrès avec quelques personnes renommées et travaillant dans mon domaine. J'ai également discuté science avec des chercheurs d'un laboratoire voisin, dont une personne qui m'a fait inviter pour un séminaire au PGP en Norvège. Le fait d'avoir été invitée pour des séminaires a été l'occasion d'échanges scientifiques fructueux, au cours desquels nous avons ouvert des pistes qui pourront conduire à un travail commun, notamment avec le PGP.

Résultats, impact de la thèse

- impacts pour l'équipe et le labo :
Comme précisé ci-dessus, ma thèse a permis d'introduire de nouvelles thématiques dans mon laboratoire. Outre la rédaction d'articles scientifiques qui valoriseront mon travail aussi bien pour moi que pour mes directeurs de thèse et l'ensemble du laboratoire, les problèmes soulevés pendant ma thèse pourront servir de base à de nouveaux projets. En effet, il est possible que dans les années à venir, de nouveaux étudiants ou doctorants poursuivent une partie de mon travail. De plus, nous sommes déjà en train de monter de nouvelles collaborations afin d'approfondir certaines parties de ma thèse et de tester de nouvelles méthodes… Ma thèse servira donc très probablement de base pour de nouveaux travaux scientifiques au sein de mon laboratoire.

- impacts personnels :
Bien entendu, la thèse représente une sorte d'avant goût du métier de chercheur, même d'enseignant-chercheur dans mon cas puisque j'ai été monitrice et ai dispensé de nombreuses heures d'enseignement à l'université. Je pense donc qu'au cours de ma thèse j'ai pu développer toutes les compétences requises pour devenir chercheur ou enseignant-chercheur. Cependant, je pense que les savoir-faire exigés pour certains métiers sont transversaux et sont aussi utiles voire indispensables pour de nombreux autres métiers.
Outre le secteur académique, je pense que mes qualités en terme de gestion de projet et de linguistique peuvent être fort utiles pour travailler pour un organisme international, qui organise des projets scientifiques ou environnementaux entre plusieurs pays.
Les compétences développées en terme de communication, sont indispensables pour tout métier « public », qu'il s'agisse d'enseignement ou d'animation de projets ou encore de vulgarisation scientifique. Dans le cas de journalisme scientifique, les compétences en terme de communications écrites seront ici les plus importantes, alors que pour l'animation de projets, les qualités orales seront prépondérantes.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

Ma capacité au travail, mon autonomie, et mon adaptabilité pour travailler sur de nouveaux projets, ont séduit les chercheurs norvégiens du PGP lors de ma visite, puisqu'ils m'ont proposé un contrat de deux ans pour mener un nouveau projet de recherche tout en me permettant d'acquérir de nouvelles compétences.

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005

tel-00011146, version 1 - 5 Dec 2005