



HAL
open science

Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression

Michel Jullien

► **To cite this version:**

Michel Jullien. Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. Pétrographie. Université Rennes 1, 1995. Français. NNT: . tel-00653515

HAL Id: tel-00653515

<https://theses.hal.science/tel-00653515>

Submitted on 19 Dec 2011

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.

M. JULLIEN

ISSN 1240-1498

ISBN 2-905532-62-9

**polytypisme, ordre d'empilement
et interstratification
dans la cookéite
et les phyllosilicates non micacés
du métamorphisme**

INFLUENCE DE LA PRESSION

MEMOIRES

1995



Géosciences
Rennes

n° 63

MEMOIRES DE GEOSCIENCES - RENNES

n° 63

Michel JULLIEN

**Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification
dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme
Influence de la pression**

**Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I
soutenue le 10 Février 1995**

**Géosciences - Rennes
UPR-CNRS n°4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
F - 35042 - RENNES Cédex
(France)**

1995

ISSN : 1240-1498

ISBN : 2-905532-62-9

1995

GEOSCIENCES-RENNES
UPR-CNRS n°4661
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
F-35042-RENNES Cédex (France)

Michel JULLIEN

**Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans
la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme.
Influence de la pression.**

Mémoires de Géosciences Rennes, n° 63, 226 p.



Remerciements

Ecrire des remerciements ne représente certes pas l'exercice le plus périlleux d'une thèse mais c'est assurément pour moi le plus frustrant. De Marseille à Paris en passant par Rennes, j'ai rencontré beaucoup de personnes qui m'ont été d'un grand secours. J'en oublierai certainement quelques-unes au dernier moment, au cours de cette dernière nuit. Que ceux qui ne se retrouveront pas dans ces quelques lignes ne soient pas tristes, je vous garderai toujours dans mon cœur.

Tout d'abord que serais-je sans mes parents...Toujours présents, toujours souriants, malgré mes très fréquentes absences, vous qui vous êtes sacrifiés pendant tant d'années, avec amour et bonne humeur, pour propulser votre fils des quartiers Nord de Marseille vers la prestigieuse Ecole Normale Supérieure, vous, sans qui je ne serais rien, là-bas, au creux de ce petit coin de Provence, avec cette Terre, ces oliviers, ce ciel bleu d'encre, autant de phares qui ont toujours éclairé mes brouillards...Parents, je vous aime. Merci !

Et toi, Marthe, ma Femme, la référence permanente, toi qui m'a soutenu, qui m'a offert tant de forces et de motivations, qui m'a sorti des ombres du Deug, qui m'a porté à bout de bras en m'accompagnant à Paris...Oui, Marthe, avec toi la vie, toute la Vie, n'est qu'un solide éclat de rire. Par ta seule et immense présence, tu illumines mon chemin et maintiens ma bonne étoile...

Alain, Alain Baronnet, le Professeur que j'ai respecté pendant ces lointains cours de Deug, l'Homme qui me subit depuis plus de huit ans maintenant, l'Ami indispensable que j'ai vite découvert mais que je ne tutoie que depuis le jour de mon mariage, voici deux ans! Merci pour ces instants fabuleux au MET, pour ces discussions endiablées sur les coups à brochets et les coins à champignons, merci pour toute ta gentillesse, ta disponibilité, ta bonne humeur quotidienne et ta confiance...Mon ami, mon Maître, Merci !

Je remercie la providence d'avoir placé Bruno Goffé sur mon chemin. Je souhaite à tout thésard un chef comme toi ! A la fois très présent et discret (!!!), tu as su canaliser mon enthousiasme et m'apprendre l'efficacité, tu m'a écouté avec courage même pendant mes grandes envolées, et surtout tu as permis à un vieux rêve d'enfant, forgé dans le lyrisme de Termier et les grenats des Maures, de se réaliser : tu m'as présenté la cookéite et le massif de la Meije, et fais de moi, je l'espère, un géologue !

Je remercie Christian Willaime de m'avoir accepté dans son DEA à Rennes. Cette année aura été pour moi le plus beau des tremplins et un merveilleux souvenir. Je te remercie, Christian, d'avoir accepté la lourde tâche de présider mon jury, je te remercie pour tes conseils toujours précieux, pour ta gentillesse et pour l'intérêt constant que tu as porté à mon travail.

Je remercie Martin Frey de m'avoir fait l'honneur d'être mon rapporteur et d'avoir relu mon premier article sur les Alpes.

Micheline Boudeulle, merci d'avoir accepté de juger mon travail et de m'avoir extirpé des profondeurs d'un musée toscan...

Je remercie Thomas Theye pour sa gentillesse et pour ses échantillons de cookéite, si précieux et riches de surprises, qu'il a mis à ma disposition.



Je remercie les Marseillais,

Rémi, mon indispensable et éternel ami,
Bertrand, pour ta présence chaleureuse, ton aide toujours précieuse et efficace, et pour nos nuits de labeur et leurs pizzas joyeuses, merci...

Serge, l'homme du microscope électronique, l'ami qui a démythifié cet instrument extraordinaire et qui a toujours répondu à mes cris de désarroi,

Marc, pour ces séances sur les cookéites synthétiques et ton intérêt constant, tous les autres, Olivier, Guy, Francis, Guillaume...

Les Rennais,

Franck, mon inoubliable voisin, celui qui a subi avec bonne humeur les affres de mon DEA et qui m'a fait aimer la musique classique,

Michel, toi qui m'a accueilli dans ton bureau et qui a accepté de participer à mon jury, toi qui a conforté ma passion des Alpes et mon amour des vieux bouquins,

Ronan, merci pour ton soutien permanent et ton accueil chaleureux,

Olivier, pardon pour une reliure annuelle et merci pour ton aide décisive,

Marc, pour ton humour, pour ta fidélité et ton épaule les soirées arrosées,

vous tous, Delphine, Erwan, Isabelle, Bruno, Alain...Merci !

Les Parisiens,

Martine qui m'a accueilli dans son équipe avec bonne humeur, qui m'a encouragé, conseillé, guidé bien souvent, merci pour tes corrections précieuses et ton écoute attentive,

Jacques, toi qui a réalisé tant de si belles et si délicates lames au Lakeside, toi sans qui tout ce travail aurait été impossible, tu es bien trop modeste !

Christian, pour ta présence permanente, tes conseils éclairés et ton aide joyeuse, merci de m'avoir montré les fabuleux pyropes de Dora Maira d'une taille que je n'osais imaginer dans mon enfance,

Fabrice, l'indispensable compagnon de chambrée de Barles, toi qui m'a aidé dans une de mes périodes les plus noires, toi qui m'a donné confiance, toi qui m'a motivé, l'ami, l'allié des grandes décisions, merci à toi,

Olivier, l'inévitable, l'inénarrable, ta thèse sur la cookéite reste ma référence, ton aide m'a été précieuse, à la hauteur de ta modestie, tes éclats de rire et les prunes que tu m'a expédiées au tennis m'ont fait beaucoup de bien,

Philippe, mon voisin de bureau, celui dont la voix tonitruante réveille le labo, merci pour ces efficaces discussions à bâton rompu autour d'une tasse de café, merci pour m'avoir donné tant d'idées, tant de conseils, toi qui a su m'expliquer si clairement la notion de contrainte élastique,

Romain, un de ceux que Procope m'a pris, et qui restera le supporter de Saint-Etienne avec qui j'ai fêté le titre de champion d'Europe de l'OM,

Philippe, dont le soutien a été crucial et qui m'a remotivé au moment où j'en avais le plus besoin, merci de m'avoir écouté,

Anke pour nos crises de rire et ta présence chaleureuse,

Gilla, toujours discrète et dont le soutien et la bonne humeur m'ont été précieux,

Christian pour tes tirades désopilantes et ton humour ravageur,

Nicole, pour ton sourire radieux et ton aide décisive,

Lucile, pour ta disponibilité et ta gentillesse quotidienne,

Marc, Christophe, Guy, Hélène, Omar, André, Mohamed, Sophie...

Merci à toi, Jérôme, d'Orsay au Vélodrome...

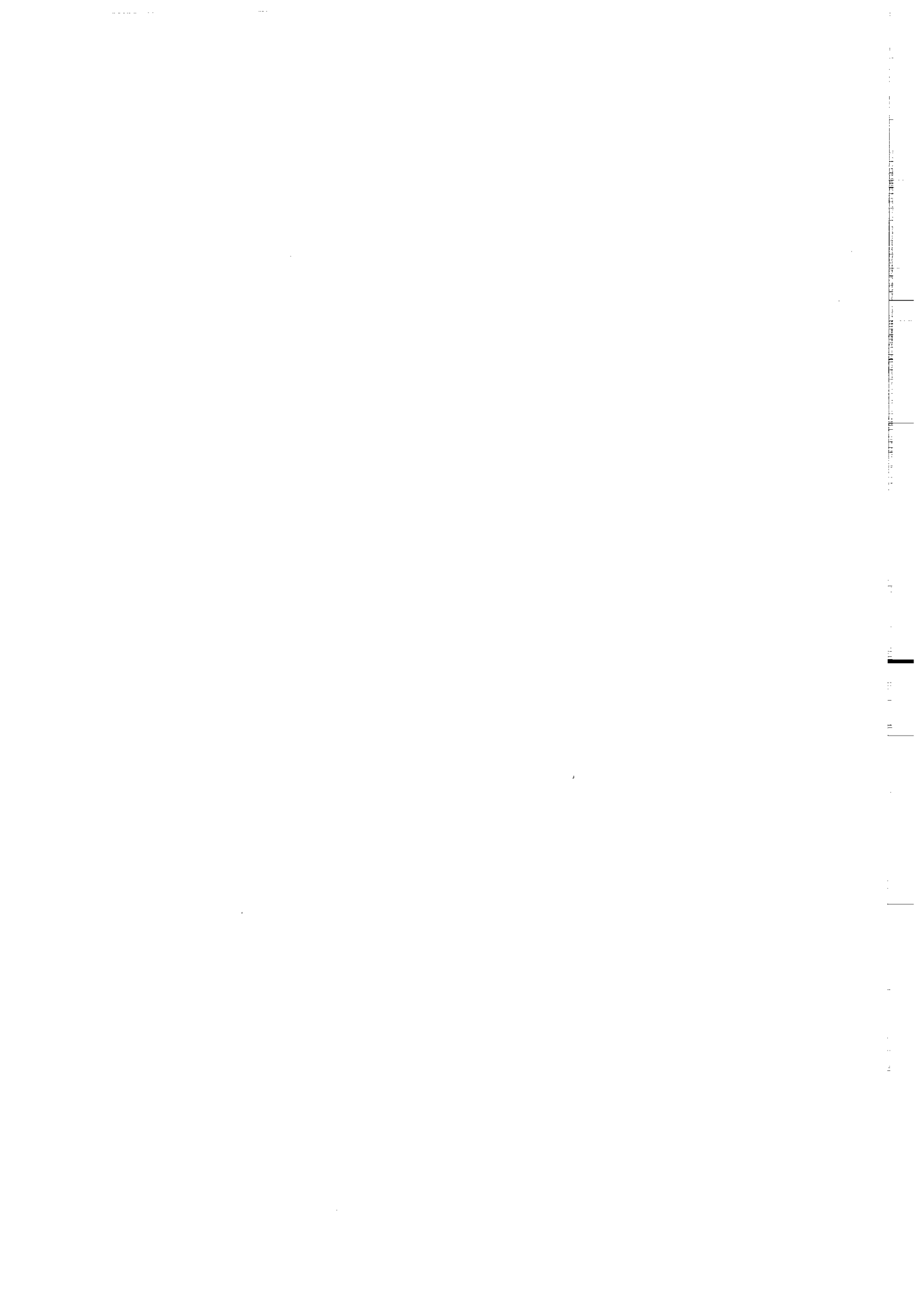
Merci à ma famille, à ma belle-famille, à tous mes amis, de Marseille, de Paris, de Rennes, de Corse et d'ailleurs...

Table des matières

Remerciements	
Introduction	9
Chapitre I Cadre de l'étude.....	13
Chapitre II Polytypisme et métamorphisme.....	21
II.1. Définitions et Principes.....	23
Définitions.....	23
Ordre-désordre d'empilement.....	25
Polytypes à longue période	26
Interstratifiés.....	29
II.2. Influence des paramètres extérieurs.....	30
Influence de la température.....	30
Influence de la pression	31
Influence de la composition chimique.....	32
II.3. Polymorphisme et polytypisme	32
II.3. Microscopie Electronique et Metamorphisme	33
Chapitre III Le cas de la cookeite.....	37
III.1. Caractéristiques principales	39
* Cas des Chaînes Betico-Rifaines.....	47
III.2. Intérêt métamorphique	75
* Exemple du Dauphinois	75
III.3. Polytypisme et interstratification	82
III.3.1. Polytypisme	82
III.3.2. Interstratification.....	115
III.3.2.1. Cas des interstratifiés 1:1 réguliers	115
III.3.2.2. Interstratifié à longue période	123
Chapitre IV Approche expérimentale préliminaire.....	137

Chapitre V Etude de quelques autres phyllosilicates non micacés du métamorphisme	143
V. 1. La sudoïte.....	145
V.1.1 Caractéristiques générales	145
V.1.2. Polytypisme de la Sudoïte	147
* Les sudoïtes d'Otré (1~2 kbar, 250~300 °C).....	149
* Les sudoïtes d'Oman (7~8 kbar-270~300°C).....	149
V.2. Les chlorites ferromagnésiennes trioctaédriques	153
V.2.1 Caractéristiques générales	153
V.2.2. Polytypisme des chlorites trioctaédriques.....	155
* Les chlorites du Dauphinois (2~5 kbar-300°C).....	155
* Les clinochlores du Rif (17~18 kbar-400°C).....	157
* Les clinochlores de Dora Maira (25~30 kbar-700~800°C).....	157
V. 3. Le Talc et la Pyrophyllite	160
V.3.1 Caractéristiques générales	160
La pyrophyllite.....	160
Le talc.....	161
Structures cristallines	162
V.3.2. Polytypisme de la Pyrophyllite.....	165
* Les pyrophyllites du Dauphinois (2~5 kbar-300°C).....	165
* Les pyrophyllites de Vanoise (8~10 kbar-360°C).....	165
* Les pyrophyllites d'Andalousie (10~12 kbar-300°C).....	167
V.3.3. Polytypisme du Talc	167
* Les talcs de Luzenac (1 kbar-470°C).....	167
* Les talcs de Dora Maira	

(25~30 kbar-700~800°C)	169
Chapitre VI Bilan et résultats	177
Chapitre VII Discussion.....	183
VII. 1. Polytypisme.	185
VII. 2. Interstratification.....	197
* La saliotite.....	197
* L'interstratifié à longue période ou interstratifié complexe.....	200
Perspectives et Conclusion.....	205
Références bibliographiques	211



Introduction

Avant de présenter plus en détail l'ensemble de mon travail, je tiens à en établir un petit historique. Comme bien souvent, tout a commencé de la manière la plus fortuite avec la découverte de la saliotite en Andalousie par B. Goffé et A. Baronnet en 1989. La saliotite est un interstratifié régulier de cookéite et de paragonite (Goffé et al., 1994). Avec la saliotite, une cookéite présentant un empilement à deux couches parfaitement ordonné a été décrite. Ceci a réveillé l'intérêt que l'on pouvait porter à la structure cristalline de ce minéral. La cookéite est une chlorite alumineuse lithinifère di-trioctaédrique dont les premières occurrences métamorphiques ont été identifiées en Vanoise par Goffé (1977). Depuis, la description de nombreux nouveaux gisements et une étude expérimentale (Vidal & Goffé, 1991) ont montré que la cookéite était un minéral largement répandu et très intéressant dans l'étude du métamorphisme.

Ainsi, quand l'opportunité d'une étude de sa structure cristalline, assortie d'une recherche de la saliotite, m'ont été proposées par B. Goffé et A. Baronnet, c'est avec enthousiasme que j'ai accepté ce travail, développé en 1992 au cours de mon DEA à l'université de Rennes et poursuivi par cette thèse, partagée entre Rennes, Paris et Marseille. Je ne disposais alors d'aucune donnée concernant la séquence d'empilement de la cookéite, de très peu sur son polytypisme et d'une seule occurrence de saliotite.

Sur les quatre premiers échantillons, provenant de domaines de pressions différentes mais de températures similaires, nous avons, avec surprise et presque par hasard, constaté une relation entre la mise en ordre de la séquence d'empilement de la cookéite et la pression. Mon travail de thèse venait effectivement de commencer. La suite de l'étude a d'abord consisté en la recherche de nouveaux échantillons susceptibles de confirmer cette tendance. Ainsi, j'ai parcouru avec curiosité les tiroirs de B. Goffé, avec respect les caves des grandes collections minéralogiques de la Capitale et avec enthousiasme les montagnes du Dauphinois et du Rif marocain.

A chaque fois, après une longue phase de préparation, j'ai connu à Marseille, en compagnie de A. Baronnet et du microscope électronique, l'angoisse de l'échantillon qui remettrait tout en question mais aussi la joie de la confirmation et celle de découvertes parfois surprenantes.

L'objectif de cette thèse a été de déterminer l'existence d'une possible influence de la pression sur le polytypisme, l'ordre d'empilement et l'interstratification des phyllosilicates métamorphiques non micacés. Une fois le rôle de la pression établi, j'ai essayé de comprendre les mécanismes mis en jeu avant de proposer quelques hypothèses sur leurs origines.

Après avoir précisé le cadre de l'étude, les principaux axes de recherche et défini les notions cristallographiques essentielles du polytypisme, j'ai développé le cas de la cookéite. Cette étude de la cookéite a monopolisé les deux tiers, sinon les trois quarts de mon temps de recherche. Ceci se traduit par la présentation de trois articles dont un a été publié alors que les deux autres sont actuellement soumis. Le premier concerne la variabilité chimique de la cookéite et présente les particularités de son étude à travers la description des deux occurrences d'Andalousie et du Rif marocain. Le second détaille plusieurs nouvelles occurrences métamorphiques de cookéite dans le Dauphinois. Le troisième contient le bilan des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la pression sur la séquence d'empilement de la cookéite et confirme la tendance découverte au début de ce travail.

L'étude expérimentale préliminaire est brièvement présentée car les difficultés rencontrées m'ont rapidement contraint à me focaliser sur l'analyse des échantillons naturels. J'ai ainsi étendu mes investigations à quelques autres phyllosilicates non micacés du métamorphisme comme la sudoïte, les chlorites ferromagnésiennes trioctaédriques, le talc et la pyrophyllite.

Un premier bilan des résultats de ces travaux a été dressé avant qu'une synthèse plus complète et qu'une discussion générale ne soient présentées.

Chapitre I

Cadre de l'étude

Même si le polytypisme a été défini dans des composés à empilement compact comme la blende (voir plus loin), il est particulièrement bien développé dans les phyllosilicates. Les phyllosilicates présentent un grand intérêt dans l'étude du métamorphisme. Le métamorphisme concerne l'étude des roches qui se sont transformées, au cours de leur histoire géologique, quand les conditions extérieures sont devenues différentes de celles de leur milieu d'origine. Les paramètres qui jouent un rôle dans les mécanismes de ces transformations sont, entre autres, la pression, la température, la composition chimique, la déformation, la nature et la mobilité des fluides éventuellement présents.

L'architecture imposante des grandes chaînes de montagnes a suscité beaucoup d'enthousiasme et bien des vocations de géologues. Historiquement, les Werner, Buffon, Hutton, Humboldt, Lyell, De Beaumont, Suess, Wegener et bien d'autres ont été irrésistiblement attirés par les très "médiatiques" et quasi religieuses *Théories de la Terre*. La tectonique des plaques est l'aboutissement heureux et efficace de plusieurs siècles de leurs travaux et de leurs affrontements. Malgré Haüy, Brongniart, Beudant, Dana, Mallard, Des Cloizeaux, Lacroix, Wyart, ou peut-être grâce à eux, la minéralogie s'est progressivement éloignée de la géologie pour se rapprocher de la physique du solide. Le métamorphisme, en accédant à la *mémoire* des minéraux, permet à la minéralogie de participer, au même titre que la tectonique, à la grande reconstitution de l'histoire de la Terre. Alors qu'un carnet et un crayon ont permis au génie de Marcel Bertrand, en 1883, d'imaginer le principe des nappes de charriage, l'étude du métamorphisme est en partie tributaire des méthodes d'analyses chimiques et microstructurales. Le développement des rayons-X et surtout l'avènement récent de la microsonde électronique ont donné à l'étude du métamorphisme son véritable essor. L'apparition de la microscopie électronique en transmission a permis aux géologues du métamorphisme d'avoir accès aux microstructures cristallines des minéraux. Identifier et comprendre l'influence des facteurs du métamorphisme sur ces structures représente une étape importante préparant les synthèses à plus grande échelle.

L'apparition en grande quantité des phyllosilicates au cours du métamorphisme est illustrée par les termes de "schistes cristallins" ou de "roches cristalloyphylloïennes" qu'utilisait les anciens auteurs, comme par exemples Sir Charles Lyell, qui présente, pour la première fois en 1833, dans ses *Principes de Géologie*, le concept d'une transformation graduelle et permanente des roches sous l'influence de la pression et de la température et où il définit le métamorphisme. Les phyllosilicates sont des minéraux extrêmement répandus et ils apparaissent à tous les stades de l'évolution géologique des roches. Chaque espèce de phyllosilicates possède une structure et une composition chimique qui caractérisent les conditions thermodynamiques régnant dans son milieu de formation. Ils représentent ainsi la signature, à un moment donné, de l'évolution métamorphique. Pour étudier les facteurs du métamorphisme, et par delà, les mécanismes de transformation des roches, les phyllosilicates sont des candidats idéals.

Les phyllosilicates présentent la particularité d'avoir en commun une trame silicatée bidimensionnelle, étendue selon leur plan basal (001). Leur organisation structurale selon la normale à ce plan, selon l'axe C, est très différente d'une espèce à l'autre. Dans ces minéraux, la charpente silicatée de chaque feuillet est régie par un ensemble de liaisons ioniques très fortes. Par contre, l'empilement des feuillets les uns sur les autres est assuré par des liaisons beaucoup plus faibles. Cette faiblesse au niveau de l'espace interfoliaire est à l'origine de leur célèbre propriété qui est le clivage facile selon (001). Les phyllosilicates possèdent donc une direction cristallographique C qui est particulièrement sensible aux variations de leur environnement. Cette thèse cherche à identifier et comprendre l'influence de la pression sur la séquence d'empilement, *selon l'axe C*, dans le cas des phyllosilicates non micacés.

Le choix de ne pas s'occuper des micas a été motivé par le fait qu'ils représentent l'espèce la plus étudiée des phyllosilicates. Ils sont très communs et largement répandus. Leur structure cristalline, leur composition chimique et leurs propriétés thermodynamiques sont particulièrement bien connues. Ils représentent aussi la première famille des phyllosilicates vers laquelle ont été étendus les principes du polytypisme. Dans les micas, la cohésion cristalline est assurée par la présence de

cations compensateurs entre des feuillets structuraux chargés négativement. Ainsi, sans remettre en question leur clivage facile selon (001), ces cations solidifient la structure cristalline. Considérés depuis longtemps comme des "minéraux mémoire", de multiples études ont été entreprises dans l'espoir de faire des micas des géothermobaromètres. Les micas présentent une grande sensibilité à la température (voir dans le chapitre suivant). Par contre, il n'existe peu ou pas de données concernant le rôle de la pression. La seule exception représente le cas des phengites de haute pression que vient compliquer une importante variation de composition chimique.

Pour espérer mettre en évidence une possible influence de la pression sur les séquences d'empilement, les phyllosilicates non micacés semblent tout indiqués. Les micas, même si ils sont très communs ne constituent pas les seuls phyllosilicates index du métamorphisme. Les chlorites, le talc et la pyrophyllite sont aussi très largement répandus. Ces minéraux interviennent très souvent dans la plupart des importantes réactions du métamorphisme. Ils ont des domaines de stabilité en pression et en température bien contraints. Leur variabilité chimique et leur organisation structurale sont très bien connues. Par contre, très peu d'études ont été conduites sur leur polytypisme et sur l'agencement de leur séquence d'empilement. A l'opposé des micas, ces phyllosilicates ne contiennent pas de cation compensateur en position interfoliaire. De fait, leur cohésion cristalline, assurée par de faibles liaisons hydrogène ou Van der Waals, est encore moins forte que dans le cas des micas. L'exemple le plus spectaculaire de cette fragilité structurale concerne l'extrême douceur du talc dont nous nous souvenons tous avec nostalgie...

Les transformations et structures polytypiques sont en général très semblables et ne diffèrent que très peu sur le plan énergétique (voir chapitre suivant). Si les conditions du métamorphisme peuvent avoir une influence sur la séquence d'empilement, les phyllosilicates non micacés seront plus sensibles que les micas à d'infimes variations du milieu de cristallisation, en raison de l'extrême faiblesse de leurs interactions interfoliaires.

Cette étude s'est limitée aux cas des chlorites di- et tri-octaédriques, du talc et de la pyrophyllite. Il ne sera pas question des argiles qui appartiennent plutôt au domaine de la diagénèse qu'à celui du métamorphisme *stricto sensu*, ni des minéraux de la famille des serpentines, malheureusement par manque de temps.

Pour s'affranchir de l'influence de la température et des variations de composition chimique, les échantillons étudiés ont été choisis dans le même domaine de température, le plus étroit possible, chacun devant être le plus proche des pôles purs de chaque espèce. Ainsi, le rôle de ces deux paramètres a été soustrait, ou au moins minimisé, afin de souligner l'influence de la pression. Comme dans toute étude métamorphique, une attention particulière a été portée à la détermination des conditions pression et température. Une caractérisation pétrographique, structurale et chimique complète et précise de chaque échantillon observé fût indispensable avant toute autre démarche.

Je tiens à préciser que le matériel employé ainsi que toutes les conditions analytiques des études chimiques, pétrographiques et microstructurales ont été plusieurs fois détaillées dans les articles inclus dans cette thèse. Ce qui suit présente uniquement le déroulement technique et la logique du travail fourni pour passer du caillou à l'image du microscope électronique, sans entrer dans les détails.

L'étude de la paragenèse métamorphique de chaque échantillon a d'abord été effectuée par les méthodes classiques de la pétrographie. Les associations ont été décrites à l'aide d'un microscope optique, la caractérisation chimique des phases minérales a été effectuée à l'aide d'une microsonde électronique.

Les conditions pression et température ont été obtenues après compilation des données disponibles dans la littérature pour chaque gisement, affinées par des déterminations récentes ou par des études en cours. Dans certains cas, comme dans le Dauphinois, ces conditions ont été directement calculées à partir de la composition chimique des phases ferromagnésiennes en utilisant le programme de traitement GEOCALC de Brown et al. (1988), la base de données thermodynamiques de Berman

et al. (1988) complétée par les données de Vidal et Goffé (1991) et selon les modèles d'activité de Theye et al. (1992) et Vidal et al. (1992).

La paragenèse phyllosilicatée a été identifiée par diffraction des rayons-X sur poudre, sur lame orientée. Avant de passer aux observations en microscopie électronique, une détermination du polytypisme de la monocouche (voir plus loin) et du volume molaire a été effectuée systématiquement sur la cookéite en utilisant la diffraction des rayons-X sur monocristal tournant en chambre de Gandolfi. Par manque de temps, ces déterminations n'ont pu être étendues aux autres phyllosilicates étudiés.

Le but de toutes ces étapes a été de préparer dans les meilleures conditions possibles les observations en microscopie électronique en transmission. Si les conditions pression et température n'étaient pas parfaitement établies pour chaque échantillon, le risque de donner une signification totalement erronée aux microstructures cristallines aurait été rédhibitoire.

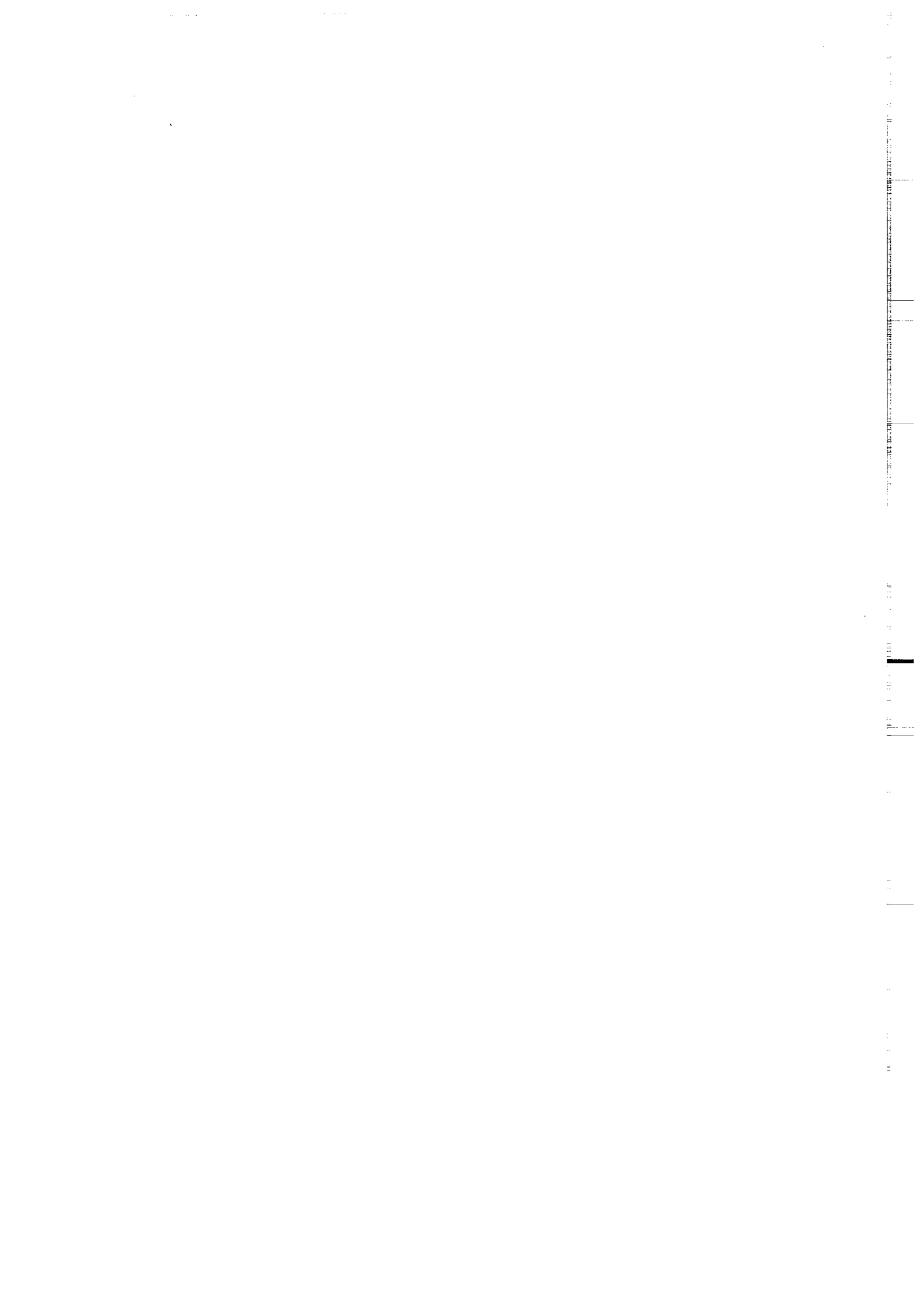
De même, le changement considérable d'échelle entre la lame mince et le feuillet structural nécessite un énorme effort de repérage lors de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique. Un choix judicieux est indispensable : les zones sélectionnées doivent avoir été préalablement analysées par microsonde électronique, elles doivent se situer dans des régions de la lame mince où les arguments texturaux ne laissent aucun doute quant à leur origine. Les régions altérées ou fracturées ont été éliminées. Lors de la phase finale (voir chapitre suivant), l'extraction de ces préparations de la lame mince doit se faire avec délicatesse sans déformation.

Pour chaque échantillon observé, 8 à 10 préparations ont été réalisées pour la microscopie électronique. Une approche extrêmement rigoureuse, systématique et parfaitement reproductible d'un échantillon à l'autre, est absolument nécessaire pour rendre crédible les observations au microscope électronique. Avant de passer à l'étape finale d'observation, chaque préparation aura bénéficié en moyenne d'une dizaine d'heures de "fabrication", de 50 à 100 heures de travail préparatoire pour des résultats jamais garantis (voir chapitre suivant).

Lors des observations en microscopie électronique, toutes les phases de réglage ont été systématiquement effectuées selon un "rite" bien établi et la procédure d'acquisition est toujours rigoureusement la même. Les résultats sont tous parfaitement comparables. Sous le microscope, un système d'analyses chimiques en dispersion d'énergie confirme les repérages et permet l'identification des microphases. Plus de 1000 clichés photographiques ont été pris. Finalement, un soin particulier a été porté au développement et au tirage des négatifs les plus représentatifs, au laboratoire du CRMC² à Marseille.

Chapitre II

Polytypisme et métamorphisme



Avant de décrire plus en détail les microstructures cristallines de quelques phyllosilicates non micacés, il importe de préciser les notions, définitions et principes essentiels relatifs à l'étude du polytypisme en microscopie électronique en transmission et des particularités de l'observation d'échantillons métamorphiques naturels. Cette présentation ne pouvait être exhaustive et s'est limitée aux seuls phyllosilicates. Une compilation complète des plus récentes connaissances sur le polytypisme et plus généralement des applications de la microscopie électronique à la minéralogie est consultable dans *Minerals and Reactions at Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy* (Reviews in Mineralogy, P. Buseck editor, vol. 27, 508 p., 1992) et dans *Initiation à la microscopie électronique par transmission* (ouvrage de la SFMC, sous la direction de C. Willaime, 438 p, 1987).

II.1. Définitions et Principes

Définitions

Le polytypisme est une propriété cristallographique découverte par Baumhauer en 1912 et caractérisant les structures en couches ou les empilement compacts. Après avoir été défini et décrit sur des structures compactes simples (SiC, ZnS...), le concept a été étendu aux phyllosilicates. La définition du polytypisme a évolué avec le temps et les moyens techniques (Baumhauer, 1912 ; Schneer, 1955 ; Verma et Krishna, 1966 ; Bailey, 1977 ; Baronnet, 1981 ; Guinier et al, 1984 ; Angel, 1986 ; Zvyagin, 1988 ; Baronnet, 1992). Le polytypisme peut être défini comme la faculté d'admettre un nombre quasi illimité de modifications structurales matérialisées chacune par des variations dans l'empilement de feuillets ou de modules élémentaires selon une seule direction qui est la normale au module d'empilement, selon l'axe C.

Dans le cas des phyllosilicates, les structures de base sont les feuillets, les groupements de feuillets les plus simples, que l'on retrouve le plus fréquemment, et dont la succession constitue les séquences d'empilement. Ce sont généralement des

empilements de une, deux ou trois couches. Les structures de base à longue période sont plus rares sauf peut-être dans les composés à empilement compact comme ZnS où des séquences à 15 couches ont été signalées (Baronnet, 1992).

On définit la séquence d'empilement comme l'arrangement des monocouches selon l'axe C. Cette séquence sera construite à partir de une ou de plusieurs structures de base simples. Elle peut contenir des fautes d'empilement dont la quantité et la distribution permet de définir un état de désordre. Dans le cas des minéraux bicouches comme les chlorites, l'empilement des deux feuillets unitaires est caractérisable par diffraction des rayons-X et a fait l'objet de nombreuses études. L'observation de la séquence d'empilement nécessite l'utilisation de techniques plus fines comme la microscopie électronique car les rayons-X ne donnent que des informations statistiques en ce qui concerne le désordre d'empilement qui nous intéresse plus particulièrement. L'objet de cette étude est l'analyse des séquences d'empilement et les résultats obtenus sur le polytypisme des monocouches ne sont donnés qu'à titre indicatif dans le cas de la cookéite (Jullien et al., soumis).

On désigne par période L le nombre de couches de la structure qui se répète dans la séquence d'empilement. Ainsi on observe des polytypes à une ou deux couches pour les plus simples et des polytypes à longue période de quatre à une centaine de couches appelés encore polytypes complexes.

En première approximation, les polytypes d'une même espèce minérale sont tous isochimiques les uns par rapport aux autres. Les transformations polytypiques n'affectent pas les polyèdres de première coordination, c'est à dire les configurations structurales entre les atomes voisins les plus proches. Les différences entre polytypes sont issues de rotations et/ou de translations de feuillets structuraux les uns par rapport aux autres, mais toujours dans le plan perpendiculaire au vecteur d'empilement C^* . L'énergie d'interface entre modules successifs d'une séquence est très faible mais pas nulle et peut localement jouer un rôle non négligeable. La chaleur spécifique, le point de fusion, la densité sont identiques d'un polytype à l'autre, mais les propriétés optiques et électroniques peuvent varier. En toute rigueur, d'après la définition, les

variétés polytypiques ne présentent pas de propriétés thermodynamiques suffisamment différentes pour contraindre l'existence de domaines de stabilité comme c'est le cas pour les polymorphes. Nous verrons plus loin que cette définition du polytypisme doit être tempérée pour ne pas être aussi restrictive.

Ordre-désordre d'empilement

Une faute d'empilement est une rupture dans l'ordre normal de superposition des feuillets. Ces fautes peuvent avoir une origine intrinsèque comme une rotation, un déplacement, ou extrinsèque : déformations, microchimie du milieu de formation.

On définit plusieurs niveaux de désordre affectant les séquences d'empilement. Un empilement ordonné présente une succession régulière de feuillets ayant la même orientation structurale et étant en parfaite continuité cristallographique. Dans un empilement désordonné ou encore turbostratique, les feuillets successifs sont empilés aléatoirement selon l'axe C avec des translations ou des rotations quelconques dans leur plan. Dans ce cas, la continuité cristallographique n'est pas respectée et les diagrammes de diffraction de composés à empilement turbostratique présentent parfois des anneaux diffus simulant des amorphes. Dans les phyllosilicates, les empilements les plus courants sont semi-désordonnés. Un empilement semi-désordonné est obtenu en introduisant dans la séquence ordonnée des fautes d'orientations discrètes. L'empilement des feuillets adjacents ne se fait plus de manière quelconque. Ces orientations différentes entre deux feuillets consécutifs résultent d'une combinaison de translations de $\pm \frac{1}{3} a$ et/ou de rotations de $\pm n 60^\circ$ ($1 < n < 6$).

Si la répartition de ces fautes d'empilement dans la structure est périodique, les séquences seront qualifiées d'ordonnées et elles définissent des polytypes complexes. Les minéraux pouvant présenter des empilements turbostratiques n'ont pas été étudiés au cours de ce travail. Par souci de simplification, si la répartition des fautes d'empilement est aléatoire, la séquence sera qualifiée de désordonnée. Il est impératif de préciser que ce type de désordre n'affecte que l'empilement des structures de base sans altérer l'intégrité des monocouches et des feuillets unitaires.

Le désordre peut affecter la totalité du cristal, être local ou disséminé dans une structure périodique. Ainsi, en fonction de l'échelle d'observation, un cristal pourra apparaître globalement ordonné mais présenter un désordre d'empilement plus ou moins important dont la mise en évidence nécessitera une étude très fine et l'utilisation de la microscopie électronique.

Le plus souvent, ces fautes sont héritées des conditions de croissance et de cristallisation, mais peuvent l'être aussi de la déformation. Une substance riche en polytypes peut contenir un grand nombre de fautes d'empilement.

Dans le cas des fautes d'empilement, il existe une énergie d'interface. Cette énergie provient des distorsions que peut subir la structure de base ainsi que des modifications des configurations d'atomes au delà des premiers voisins (Baronnet, 1992). Ces énergies de fautes d'empilement pourraient contrôler la possibilité d'apparition des polytypes et des structures désordonnées (Tiwari, 1975; Baronnet, 1981).

Polytypes à longue période

Si, dans une substance polytypique, les fautes d'empilement se distribuent de manière périodique, définissant ainsi des séquences d'empilement pouvant atteindre des périodes de quatre à plusieurs centaines de couches, nous sommes en présence d'un polytype complexe. Les polytypes complexes de moyenne période (de quatre à une vingtaine de feuillets) sont les plus fréquents. La grande majorité des polytypes connus se construisent sur la base d'une ou plus rarement de deux structures de base affectées de fautes d'empilement périodiques (Pandey et Krishna, 1987). Les premiers polytypes complexes ont été reconnus sur des biotites par Ross et al. en 1966, puis sur d'autres micas trioctaédriques par la suite. Baronnet et Kang (1989) ont répertorié une vingtaine de polytypes complexes pour la biotite. Le premier polytype à longue période de micas dioctaédriques a été observé par Ahn et al. (1985) sur la paragonite. C'est le seul connu actuellement.

Dans les phyllosilicates non micacés, les polytypes à longue période ont rarement été décrits (Baronnet, 1992). Ferrow et al. (1990) ont signalé une séquence 20L dans du clinochlore mais l'empilement est mal défini, sans diffraction caractéristique et d'extension limitée. Le seul polytype complexe des chlorites a été décrit avec précision par Schreyer et al. (1982) dans du clinochlore et présente une séquence 5L.

En définitive, il existe très peu de polytypes complexes identifiés à ce jour. Une des explications possibles réside dans le fait que les études classiques aux rayons X ne sont pas capables de mettre en évidence ni la répartition des fautes dans les séquences d'empilement ni les séquences à longue période. La méthode de diffraction des rayons X sur poudre ne donne que des informations moyennes et ne distingue pas les mélanges de plusieurs polytypes complexes. Les diffractions sur monocristaux sont efficaces pour identifier les polytypes complexes (Ross et al., 1966). La méthode la plus fine et la plus sûre reste la microscopie électronique en transmission à haute résolution (Baronnet et al., 1992).

Quand une substance est riche en polytypes différents, leur coexistence dans un cristal unique définit le phénomène de coalescence syntactique. Si cette coexistence n'est pas aléatoire mais imparfaitement périodique, on définit alors des polytypes quasi-périodiques. Cette forme de polytypisme a été découverte pour la première fois chez les phyllosilicates par Baronnet et al (1992). Cette étude sur la biotite a mis en évidence l'existence d'un polytype construit par l'alternance quasi régulière de lamelles de deux structures de base d'épaisseur différente: $1M-2M_1$ ou $1M-3T$, plus rarement $2M_1-3T$.

Dans certaines structures de biotites, le désordre d'empilement peut être simulé par la coalescence syntactique de plusieurs polytypes à très fine échelle (Baronnet et Kang, 1989).

Interstratifiés

Un interstratifié est obtenu lorsque deux ou plusieurs feuillets de nature et/ou de composition différentes coexistent dans une même séquence d'empilement. L'empilement interstratifié peut être régulier et définit parfois une espèce minérale à part entière avec une maille caractéristique et un cliché de diffraction unique. Les interstratifiés (A+B) réguliers ont fréquemment une période en 1:1 (ABABAB) comme la saliotite 1cookéite/1paragonite (Goffé et al., 1994), la kulkéite 1talc/1chlorite (Schreyer et al., 1982) ou la corrensite 1chlorite/1smectite (Shau et al., 1990), ou bien encore 1:2 (ABBABB) comme le présente la figure 1. L'empilement interstratifié peut être semi-désordonné avec une ségrégation des feuillets (AAABBB). Dans ce cas on observe un mélange "mécanique" fin avec superposition des diffractions des deux espèces A et B en présence, chacune excédant la taille de cohérence. L'utilisation de la microscopie électronique est très utile pour l'étude des interstratifiés car la taille des domaines de cohérence est plus petite en diffraction des électrons que des rayons-X. L'étude des mélanges les plus fins devient possible et les confusions sont plus faciles à éviter.

Dans le cas des interstratifiés désordonnés (Fig. 2b), le mélange est totalement aléatoire.

Les mécanismes d'interstratification peuvent être comparés avec les réactions polysomatiques et les figures 1 et 2 s'appliquent parfaitement à ce phénomène. Le polysomatisme dans les structures silicatées (Veblen, 1992) peut être considéré comme l'empilement d'un mélange d'au moins deux feuillets de stœchiométrie différente (A, B). Une série polysomatique peut-être considérée comme un empilement, une combinaison linéaire désordonnée de membres de composition différente en continuité cristallographique. Le polytypisme ne peut-être considéré comme du polysomatisme car il est non seulement nécessaire de préserver entre polytypes la continuité cristallographique mais aussi la composition chimique (Baronnet, 1992).

II.2. Influence des paramètres extérieurs

Influence de la température.

Les premières études du polytypisme des chlorites en fonction de la température ont révélé un possible comportement géothermométrique (Hayes, 1970; Beskin, 1984; Walker, 1989). Des études plus récentes (Walker; 1993; De Caritat et al., 1993) précisent que les transformations polytypiques ne sont pas assez facilement calibrées en température pour pouvoir être utilisées couramment comme géothermomètre.

Dans les transformations polytypiques, le rôle de la température n'est pas facile à identifier. Lors des processus de cristallisation, la température accélère les cinétiques de croissance, ce qui peut encourager le désordre. L'agitation thermique caractérisant les hautes températures fragilise les liaisons faibles comme par exemple les liaisons hydrogène ou Van der Waals. Lors des transformations à l'état solide, la température peut fournir l'énergie nécessaire à la résorption des fautes d'empilement, ce qui favorise la mise en ordre. En fonction du mode de transformation polytypique, solide-solide ou dissolution-recristallisation, l'influence de la température n'est donc pas la même.

Amouric (1981) et Amouric et Baronnet (1983) ont montré expérimentalement sur de la muscovite synthétique que la forme 1M_{rn} était stable à basse température alors que la variété 2M₁ l'était à haute température. Christy (1989) a remarqué une telle corrélation sur la saphirine.

Dans cette étude, j'ai essayé de soustraire l'influence de la température en choisissant les échantillons métamorphiques dans une gamme étroite et basse (260-470°C) de telle sorte que le rôle de la pression soit exacerbé.

Influence de la pression

Le rôle de la pression sur le polymorphisme est très mal connu. Ce travail de thèse essaye d'apporter quelques informations à ce sujet mais son principal objectif est avant tout de stimuler cet aspect de l'étude du polytypisme trop longtemps négligé.

Historiquement, le polytypisme a été découvert et surtout défini sur des composés à empilements compacts comme ZnS, SiC ou encore CdI₂. Le concept atomique des "sphères dures" rend ces structures difficilement compressibles.

Le polytypisme a ensuite été étendu aux minéraux en feuillets et plus particulièrement aux micas. La cohésion cristalline des micas est assurée par la présence de cations compensateurs. Leur présence, dans une position interfoliaire, limite considérablement la compressibilité de la structure, ne serait-ce que par leur rayon ionique. Dans le cas des phyllosilicates non micacés, l'espace interfoliaire est fortement compressible car la cohésion est assurée par des interactions faibles de type liaisons hydrogène ou Van der Waals. Dans les définitions du polytypisme (Baronnet, 1992), les différents polytypes d'une même espèce diffèrent très peu les uns des autres du point de vue énergétique. D'un point de vue historique, l'influence de la pression a été négligée car les premières structures étudiées étaient trop peu compressibles pour qu'une augmentation de pression puisse entraîner des transformations polytypiques. C'est ainsi que la plupart des recherches sur l'influence des paramètres thermodynamiques sur le polytypisme ont surtout concerné la température. En effet, si les structures sont incompressibles, seule une variation de température peut influencer les transformations polytypiques en fournissant une énergie importante et permettre ainsi une réorganisation structurale.

Les études faites sur le polytypisme des phyllosilicates non micacés et en particulier sur les chlorites ont concerné soit la structure de la bicouche unitaire (Bailey & Brown, 1962), soit l'influence de la température (Hayes, 1970), mais jamais celle de la pression, alors que ce sont des phases facilement compressibles. C'est là que ce travail trouve son originalité car il s'attache à l'étude de la fraction la plus

compressible des structures phyllosilicatées qui est l'espace interfoliaire, à travers l'observation de la séquence d'empilement.

Il n'existe pas d'étude spécifique du rôle de la pression sur le polytypisme. La seule exception concerne les phengites 3T qui caractérisent les environnements de haute pression (Stöckhert, 1985). Dans le cas des phengites, le rôle de la composition chimique est aussi important car l'augmentation de la teneur en Si par unité formulaire est corrélée étroitement avec l'augmentation de pression (Massone, 1981).

Influence de la composition chimique

Une étude menée par Stöckhert (1985) sur des phengites a montré que les variétés $2M_1$ et 3T se distinguaient par le rapport $Mg/(Al+Fe+Mg)$ avec des teneurs élevées pour la variété 3T et plus faibles pour la forme $2M_1$.

Lors de travaux conduits sur le polytypisme et la microcomposition de la saphirine, Christy (1989) a montré que la stabilité des polytypes dépendait du degré d'oxydation du fer : le Fe^{3+} stabilisant la forme 1Tc et le Fe^{2+} la variété 2M.

Baronnet et Kang (1989) et Baronnet et al. (1992) ont mis en évidence et confirmé l'existence d'une relation entre la structure polytypique d'une biotite et sa composition chimique : les structures $2M_1$ sont plus riches en Ti et plus pauvres en Al que les 1M.

Il est important de remarquer qu'en l'état actuel des connaissances, on ne sait toujours pas si les différences de composition chimique du milieu de croissance se matérialisent par des structures de bases différentes de compositions différentes ou si la formation de ces mêmes structures induit un fractionnement élémentaire à partir d'un milieu chimiquement homogène.

II.3. Polymorphisme et polytypisme

Le polymorphisme (Verma et Krishna, 1966) est la faculté pour une substance d'adopter plus d'une structure cristalline, à composition chimique fixée, en fonction des

conditions thermodynamiques du milieu de cristallisation. D'après sa définition, le polytypisme ne peut être considéré comme du polymorphisme car les structures de bases sont cristallographiquement invariantes. Entre polytypes, les relations entre atomes proches voisins restent identiques ainsi que les énergies internes et les volumes spécifiques. Les variations d'énergie libre de Gibbs pour des empilements différents ne sont donc dues qu'à des variations d'entropie (Baronnet, 1992). Cette variation d'entropie entre certains polytypes pourrait être liée à la résorption ou au déplacement de fautes d'empilements, ainsi qu'à l'évolution de l'état général de désordre.

La définition de Schneer (1955) qualifiant le polytypisme de polymorphisme unidimensionnel est applicable uniquement à la topologie des séquences d'empilement. La séquence d'empilement peut être affectée de multiples façons par les conditions extérieures. Si un comportement polymorphique existe dans les transformations polytypiques, c'est dans la séquence d'empilement qu'il se manifestera et c'est là qu'il faut le chercher !

II.3. Microscopie Electronique et Metamorphisme

Le passage final à la microscopie électronique n'est possible qu'après de nombreuses étapes de préparations absolument nécessaires. Tout d'abord, un repérage le plus complet possible est indispensable. Le changement d'échelle d'observation entre la lame mince et le MET est très important et les erreurs de positionnement sont fréquentes. Dans le cas d'échantillons métamorphiques, la représentativité des structures microcristallines par rapport aux conditions pression et température est conditionnée par une étude pétrographique très poussée. Les surfaces observées au MET dans le cadre de cette thèse correspondent à 2 mm². Ces deux millimètres carrés doivent être choisis judicieusement sur la lame mince. Les arguments texturaux sont très importants dans cette étape. Les zones altérées tardivement, fracturées postérieurement à la déformation majeure ou tout simplement dont l'origine

synmétamorphique est douteuse seront à proscrire. Par contre, les régions de la lame mince où les structures sont franchement contemporaines de la phase métamorphique comme les plages schistosées, les zones d'exsudats synschisteux ou les inclusions dans les minéraux index, seront choisies en priorité.

Une étude chimique complète de la paragenèse phyllosilicatée de la lame mince doit être effectuée. L'analyse chimique disponible sous le MET sert ainsi à confirmer les repérages en microscopie optique et facilite l'identification des phases.

La préparation en elle-même est longue, fastidieuse et risquée. La préparation MET se compose d'un disque de cuivre de 3 mm de diamètre percé en son centre d'une fenêtre de 2 mm x 1 mm (représentant la surface observable) sur laquelle est collé un disque de roche d'épaisseur caractéristique d'une lame mince d'environ 0.3 μm . Une fois le repérage de la zone intéressante effectué, un forage de 3 mm de diamètre est découpé dans la lame mince à l'aide d'une microforeuse possédant une pointe diamantée. La plaque mince de roche est collée sur la lame de verre avec du lakeside qui présente la propriété de fondre à environ 100 °C. Après ce microforage, une grille en cuivre est collée avec de l'Araldite (qui fond à plus de 150°C) sur le disque de roche. L'ensemble est décollé de la lame de verre en chauffant délicatement et localement sous la préparation, à l'aide d'un fer à souder calibré à 110°C.

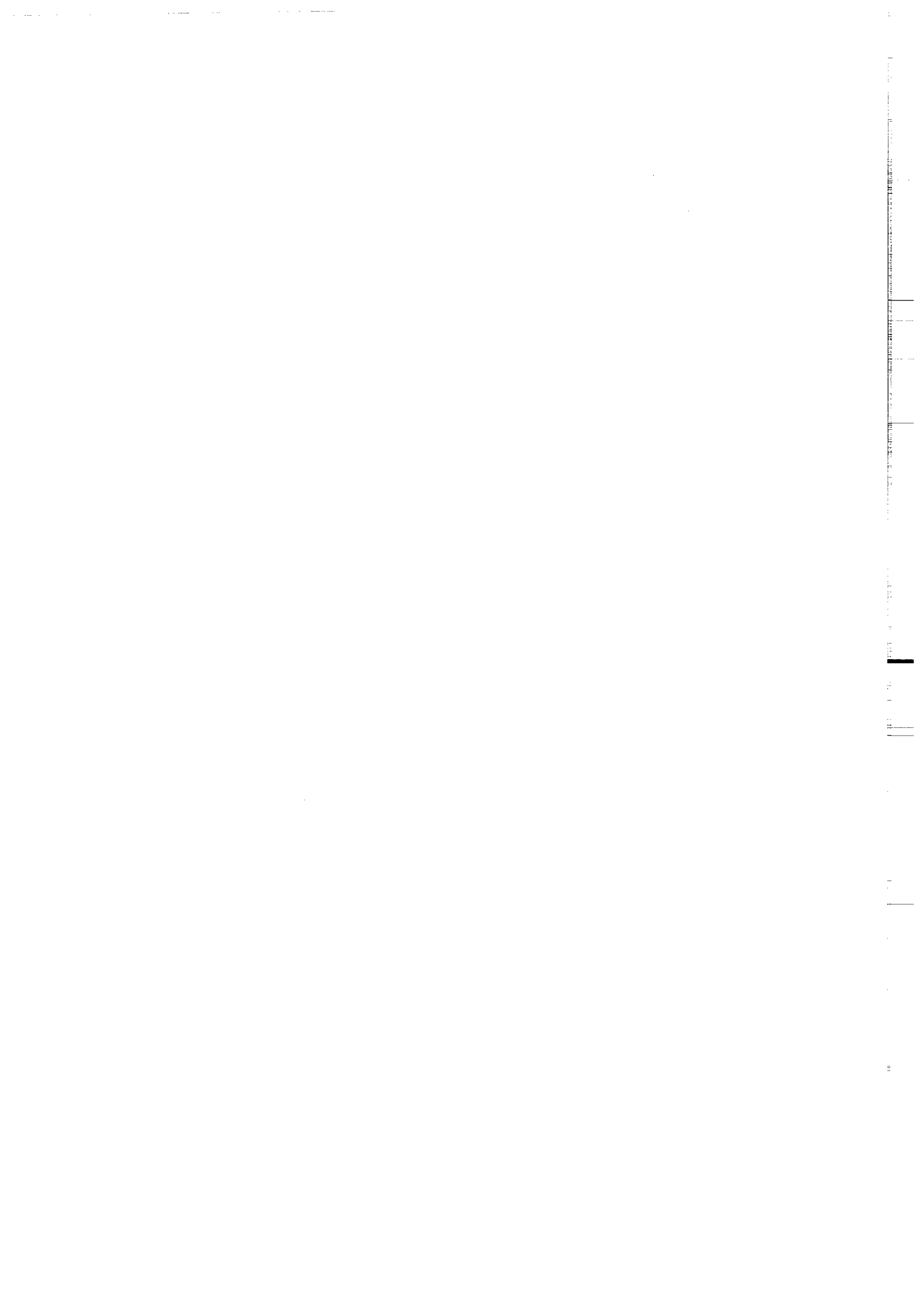
Pour pouvoir être observée en MET, il faut que la lamelle de roche soit localement transparente aux électrons. Une phase d'amincissement ionique, jusqu'à perforation, par abrasion sous faisceaux d'ions argon, permet l'obtention de biseaux fins (environ 100 nm) transparents aux électrons. Le dépôt sous vide d'un film fin de carbone est indispensable pour permettre l'observation en microscopie électronique, en rendant conducteur le matériau étudié. En effet, si la lame de roche ne conduit pas parfaitement les électrons, des surcharges locales peuvent être très néfastes aux observations MET (déplacement d'image, altération beaucoup plus rapide sous le faisceau).

L'étape la plus périlleuse est celle du chargement de la préparation dans le porte-objet du microscope, avec la pose d'un clip de maintien. Au cours de cette

dernière étape, le risque de destruction de la préparation par pliage ou perforation est très important.

L'utilisation du microscope électronique en transmission est très intéressante pour l'étude des microtextures et dans la caractérisation des réactions métamorphiques. Voilà tout un domaine de recherches à exploiter et les résultats de ce travail montrent un potentiel intéressant.

La microscopie électronique permet aussi la définition structurale de nouvelles espèces de minéraux, comme la saliotite par exemple. L'altération des minéraux et leur déstabilisation au cours de l'évolution métamorphique est observable directement *in situ*. De même, les variations microchimiques et même "nanochimiques" deviennent étudiables alors qu'elles sont inaccessibles aux analyses moyennées de la microsonde électronique.



Chapitre III

Le cas de la cookeite

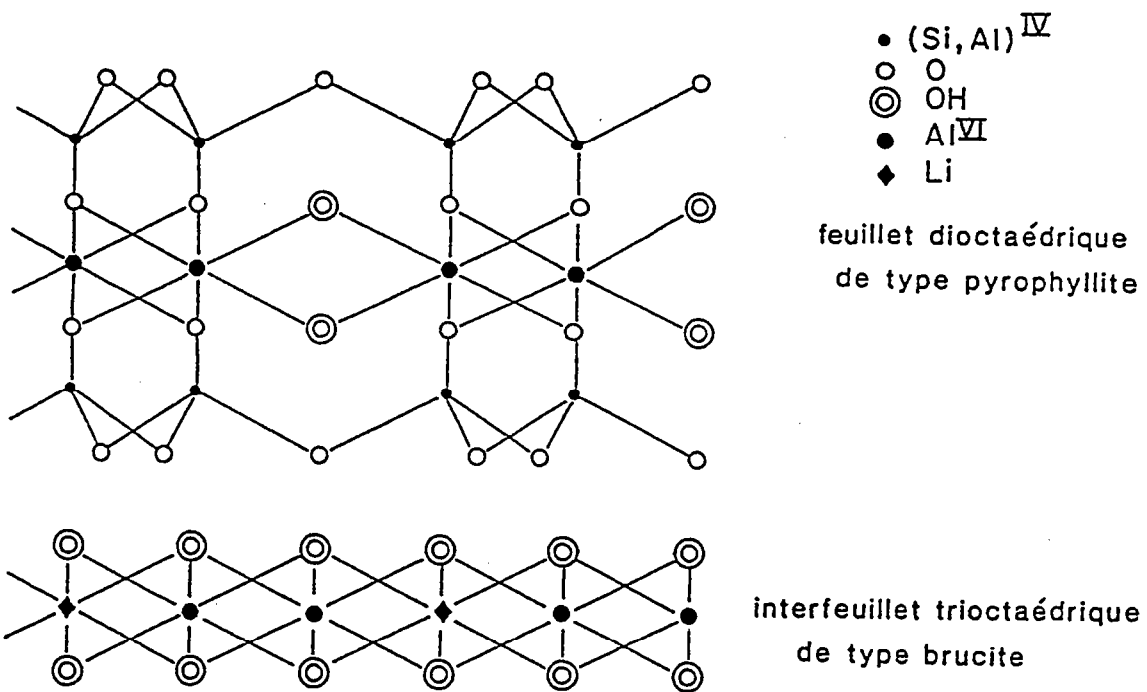


Fig. 3 Structure schématique de la cookéite vue selon (010)
 modifié d'après Vidal (1991)

L'essentiel de mon travail a concerné la cookéite. La cookéite est particulièrement bien adaptée à une étude de l'influence de la pression pour de nombreuses raisons. Parmi les autres phyllosilicates non micacés, son choix a été motivé par la simplicité et la faible variabilité de sa composition chimique, par la particularité de son champ de stabilité très étroit en température et très étendu en pression, et par les découvertes, de plus en plus nombreuses, de nouveaux gisements, confirmant son ubiquité. Ce chapitre est illustré par trois articles concernant la cookéite, traitant de sa variabilité chimique, de ses gisements et de l'influence de la pression sur ses microstructures cristallines.

III.1. Caractéristiques principales

La cookéite est une chlorite alumineuse di-trioctaédrique riche en lithium $\text{LiAl}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ décrite pour la première fois en 1866 par Brush dans des pegmatites du Maine (USA), associée à la rubellite, la lépidotite, la tourmaline ou le spodumène. Elle a été nommée en hommage au professeur J.P. Cooke, titulaire, à l'époque, de la chaire de minéralogie de l'Université de Cambridge. La composition chimique de la cookéite a été définitivement établie par Brammal et al. (1937).

La majeure partie des premières occurrences de cookéite ont été reconnues dans des environnements pegmatitiques. Elle est décrite comme une phase d'altération tardive de minéraux riches en lithium comme le spodumène, la pétalite ou la lépidolite (Penfield, 1894 ; Lacroix, 1915 ; Lacroix, 1922 ; Quensel, 1937 ; Pecora et al., 1950 ; Herman et al., 1961 ; Cerny, 1970; Cerny et al., 1971 ; Heinrich, 1975 ; Deshpande, 1978 ; London et Burt, 1982).

La cookéite a aussi été décrite dans des grès comme produit d'altération de la biotite (Flehmig et Menschel, 1972) ; associée à des carbonates et des sulfures du dôme de la Mure en Isère (Fischer et al., 1989) ; dans des minéralisations hydrothermales liées à des systèmes magmatiques, associée avec rectorite et quartz

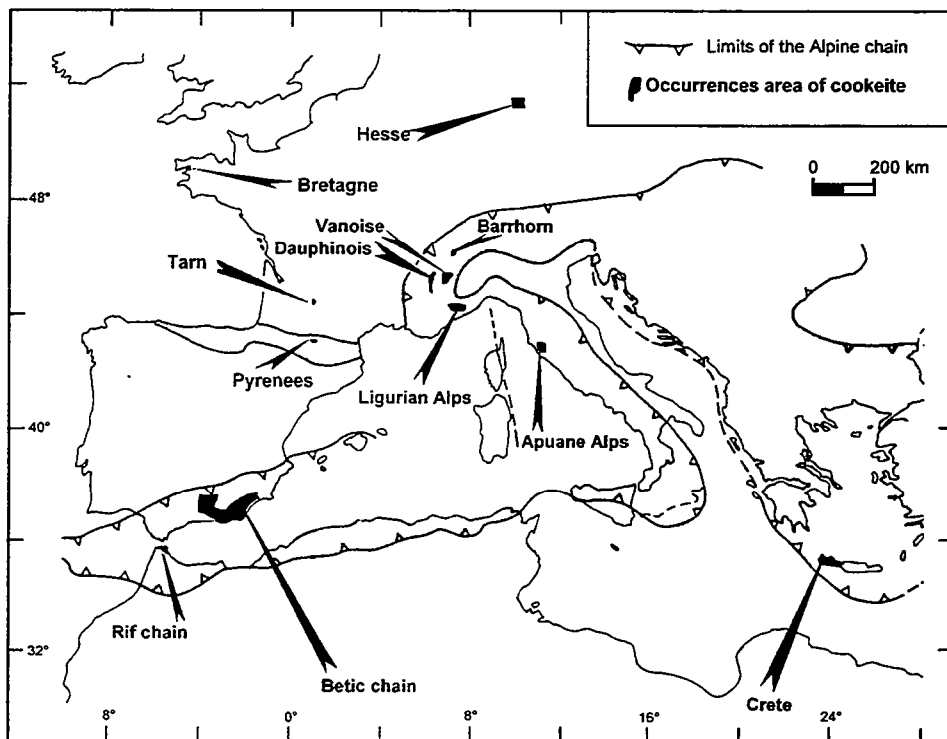


Fig. 4 Gisements de cookéite d'Europe occidentale

(Miser et Milton, 1964 ; Stone et Milton, 1976) ou avec pyrophyllite et diaspore (Loughnan et Steggle, 1976) ou avec cassitérite, fluorine et topaze (Ren et al. 1988).

La cookéite a été découverte pour la première fois en environnement métamorphique dans la chaîne alpine par Goffé en 1977, dans des fentes de metabauxite de Vanoise. Par la suite, la cookéite a été fréquemment identifiée dans une grande variété de roches métamorphiques, essentiellement à basse-température. Elle a été décrite dans des métapélites de basse pression et basse température (Hillier & Theye, pers.comm., 1992; Jullien & Goffé, 1993; Bouybaouène, 1993; Azañon, 1994; Goffé et al., soumis), en Bretagne, Dauphinois et dans le Rif marocain ; dans des metabauxites de moyenne température et moyenne pression du Barrhorn, en Suisse (Sartori, 1988) ; dans des metabauxites de moyenne température et basse pression (Vrublevskaja et al., 1975), et dans des metabauxites de haute pression et basse température en Vanoise, Ligurie, Crète, Andalousie et Rif (Goffé, 1977, 1979, 1980, 1982, 1984; Goffé et al., 1987; Theye, 1988; Bouybaouène, 1993; Azañon, 1994; Goffé et al., 1994; Goffé et al., soumis).

La cookéite est donc un minéral largement répandu (Fig. 4) et qui doit sa difficulté d'identification à sa relative discrétion. La cookéite apparaît sous la forme de petites lamelles flexueuses blanches et nacrées, tout à fait comparables aux micas blancs qui l'accompagnent systématiquement dans des roches métamorphiques. Aux rayons-X, il est difficile de la distinguer des autres chlorites avec qui elle est fréquemment mélangée (Jullien & Goffé, 1993), et les méthodes classiques d'analyses chimiques ne dosent pas couramment le lithium. Ainsi, je suis persuadé que bon nombre de géologues l'ont rencontrée très souvent sans la reconnaître car on remarque rarement la cookéite par hasard. Une recherche *spécifique* minutieuse est indispensable, tant sur le terrain qu'en lame mince !

Les gisements très étendus du Dauphinois (Jullien et Goffé, 1993) ou d'Andalousie (Azañon, 1994; Goffé et al., 1994; Goffé et al., submitted), indiquent que ses occurrences ne sont pas anecdotiques (Jullien et al., soumis). La cookéite est véritablement un minéral important du métamorphisme comme l'a montré l'étude

Fig. 6 Structure de chlorite projeté selon (010)

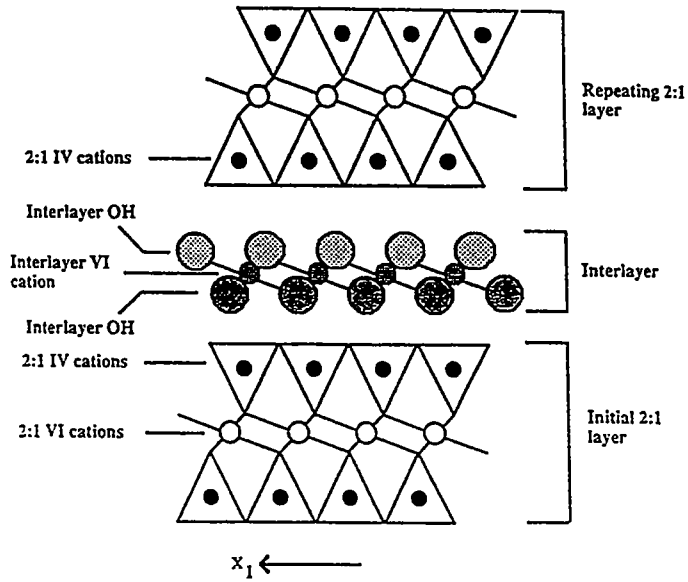
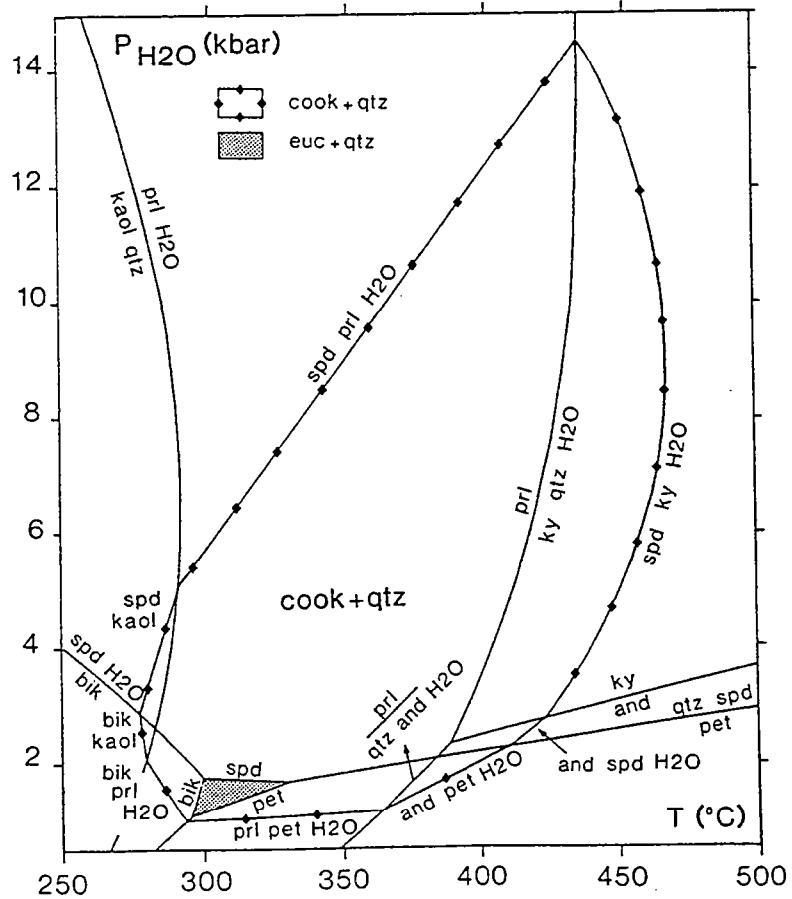


Fig. 5 Grille pétrogénétique de la cookéite calculée expérimentalement par Vidal & Goffé (1991)



expérimentale menée par Vidal et Goffé (1991). Ce travail a permis le calcul du domaine de stabilité de l'association cookéite + quartz dans le champ pression et température, entre 1 et 14~16 kbar et dans un domaine plutôt étroit en température entre 250 et 450°C (Fig. 5). Ainsi, l'opportunité d'une étude de l'influence de la pression sur les microstructures cristallines était à saisir, le minéral permet en effet, une étude quasi-isotherme pour une gamme de pression très variable.

La cookéite $\text{LiAl}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ est une chlorite qui se construit par la superposition d'un feuillet dioctaédrique $\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ de type "pyrophyllite" et d'un feuillet trioctaédrique $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$ de type "brucite alumineuse" maintenus entre eux par des liaisons hydrogène. Sa dénomination di-trioctaédrique vient du fait que seulement deux des trois sites octaédriques du feuillet 2:1 de type "pyrophyllite" sont occupés. La diffraction des rayons-X permet facilement de déterminer cette particularité. La raie $d(060)$ est tout à fait caractéristique à 1.49~1.50 Å alors qu'elle apparaît aux alentours de 1.55 Å dans le cas des espèces trioctaédriques.

Toutes les études entreprises sur le polytypisme de la cookéite concernent exclusivement le mode d'empilement des deux feuillets unitaires dans la structure. Ce polytypisme de la "monocouche" est accessible par diffraction des rayons-X. Ce fut donc logiquement le premier et le seul aspect du polytypisme étudié pour les chlorites jusqu'à ce que le microscope électronique permette l'investigation de la séquence d'empilement des feuillets les uns sur les autres. Malgré cette possibilité, l'agencement de la séquence d'empilements des chlorites est très peu documenté (voir chapitre précédent) et l'un des objectifs de cette thèse est d'apporter quelques informations à son sujet. Avant de passer à l'étude de la séquence d'empilement, il est important de préciser quelques notions fondamentales concernant le polytypisme de la monocouche des chlorites en prenant comme exemple la cookéite.

Les premières descriptions complètes du polytypisme des chlorites ont été proposées par Bailey et Brown (1962) et par Shirozu et Bailey (1965). L'empilement des feuillets structuraux unitaires n'est pas quelconque. La symétrie pseudo-hexagonale de la structure limite le nombre et les possibilités d'empilement. Dans le cas des

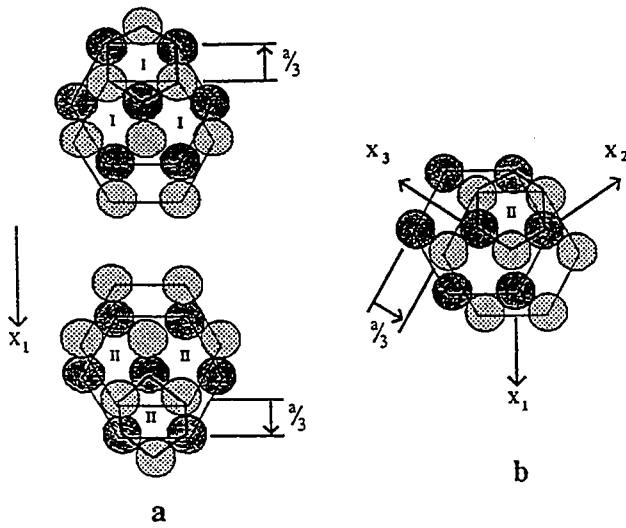


Fig. 7 Principe de formation des deux types I et II des sites octaédriques des chlorites
 a : différence entre les types I et II
 b : transformation du type I en type II

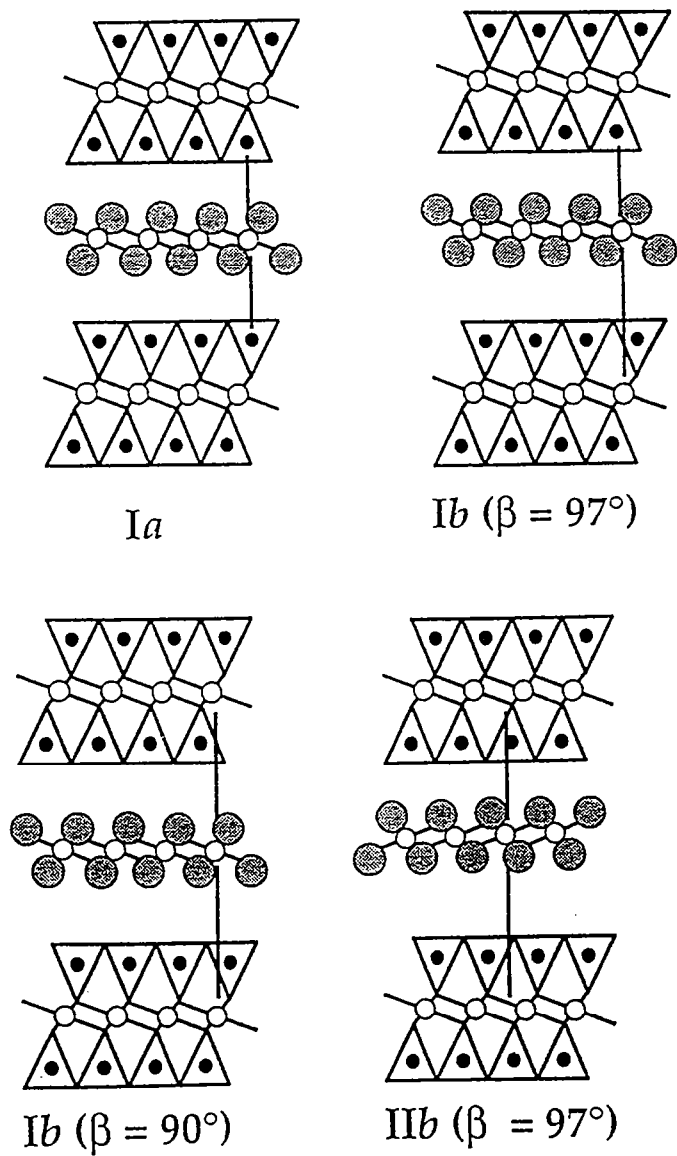


Fig. 8 Les quatre polytypes classiques des chlorites
 Les barres verticales indiquent les cations voisins les plus proches, d'un feuillet à l'autre

polytypes à une couche qui nous intéressent ici, l'orientation du feuillet 2:1 répété est constante et identique à celle du feuillet 2:1 initial, parallèlement à l'axe X_1 (Fig. 6).

Le caractère distinctif des différents polytypes concerne l'orientation de la couche brucitique et sa position entre les deux feuillets 2:1. Le feuillet "brucite" est positionné de telle sorte que des liaisons hydrogène soient toujours possibles entre ses groupements hydroxyles et les oxygènes tétraédriques des deux feuillets 2:1 adjacents.

La désignation des formes polytypiques **I** et **II** concerne la façon dont se superposent les groupements (OH) du feuillet "brucite" dont l'empilement selon $-X_1$ définit le type **I** et selon $+X_1$ le type **II** (Fig. 7). Les transformations d'une forme **I** vers une forme **II** impliquent des rotations de 60° , 180° , 300° . Le même effet est obtenu par des translations d'un plan de groupements hydroxyles à l'autre de $-1/3 a$. La formation d'un site octaédrique de type **II** peut résulter d'une rotation de 60° ou d'une translation de $-X_3$ à partir d'un type **I** (Fig. 7).

La position et l'orientation des sites octaédriques établies, le feuillet "brucite" peut se superposer de deux façons différentes **a** et **b** sur le feuillet 2:1 initial. Le symbole **a** signifie que le feuillet "brucite" se positionne au dessus du feuillet 2:1 initial de manière à ce que ses cations octaédriques se projettent au centre des anneaux pseudo-hexagonaux du feuillet 2:1 sous-jacent en se superposant directement aux cations tétraédriques (Fig. 8). Dans la position **b**, des translations de $\pm 1/3 a$ rendent impossibles de telles superpositions directes des cations octaédriques et tétraédriques.

Le feuillet 2:1 répété se positionne alors au dessus du feuillet "brucite" par l'intermédiaire de rotations 60° , 180° , 300° , ou par des translations de $\pm 1/3 a$ en conservant la même orientation que le feuillet 2:1 initial et en permettant toujours la formation des longues liaisons hydrogène.

La détermination de la forme polytypique des monocouches de chlorites se fait aisément par diffraction des rayons-X sur monocristal tournant, en chambre de Gandolfi, selon les critères établis par Bailey (1980a) et Bailey & Lister (1989). Ces déterminations ont été systématiquement effectuées sur les cookéites (Jullien et al., soumis) et montrent invariablement la forme **Ia**.

Bailey & Brown (1962) ont dénombré 12 polytypes à une couche possibles pour les chlorites. Si on élimine les symétriques par rotation de 180° selon l'axe Y et les éniantomorphes, il reste 4 polytypes à une couche qui ont été effectivement décrits dans la nature : Ia, Ib($\beta=90^\circ$), Ib($\beta=97^\circ$) et IIb. Mais les proportions relatives de chaque type sont totalement différentes. Ainsi, la quasi totalité des chlorites décrites présentent la forme IIb, très peu sont de type Ib et exceptionnellement de forme Ia (Bailey & Brown, 1962). Presque toutes les chlorites Ia sont des cookéites. Ceci mérite une petite explication.

La stabilité de l'empilement des feuillets unitaires des chlorites résulte du meilleur compromis obtenu entre la minimisation des répulsions cationiques et l'optimisation des configurations des liaisons hydrogène. L'abondance relative de chaque forme polytypique décroît avec l'augmentation des forces de répulsion entre les cations octaédriques du feuillet "brucite" et les cations tétraédriques de chaque feuillet 2:1 adjacent. Elle diminue aussi avec l'allongement, l'étirement des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles brucitiques et les oxygènes de chaque plan tétraédrique de part et d'autre de l'espace interfoliaire.

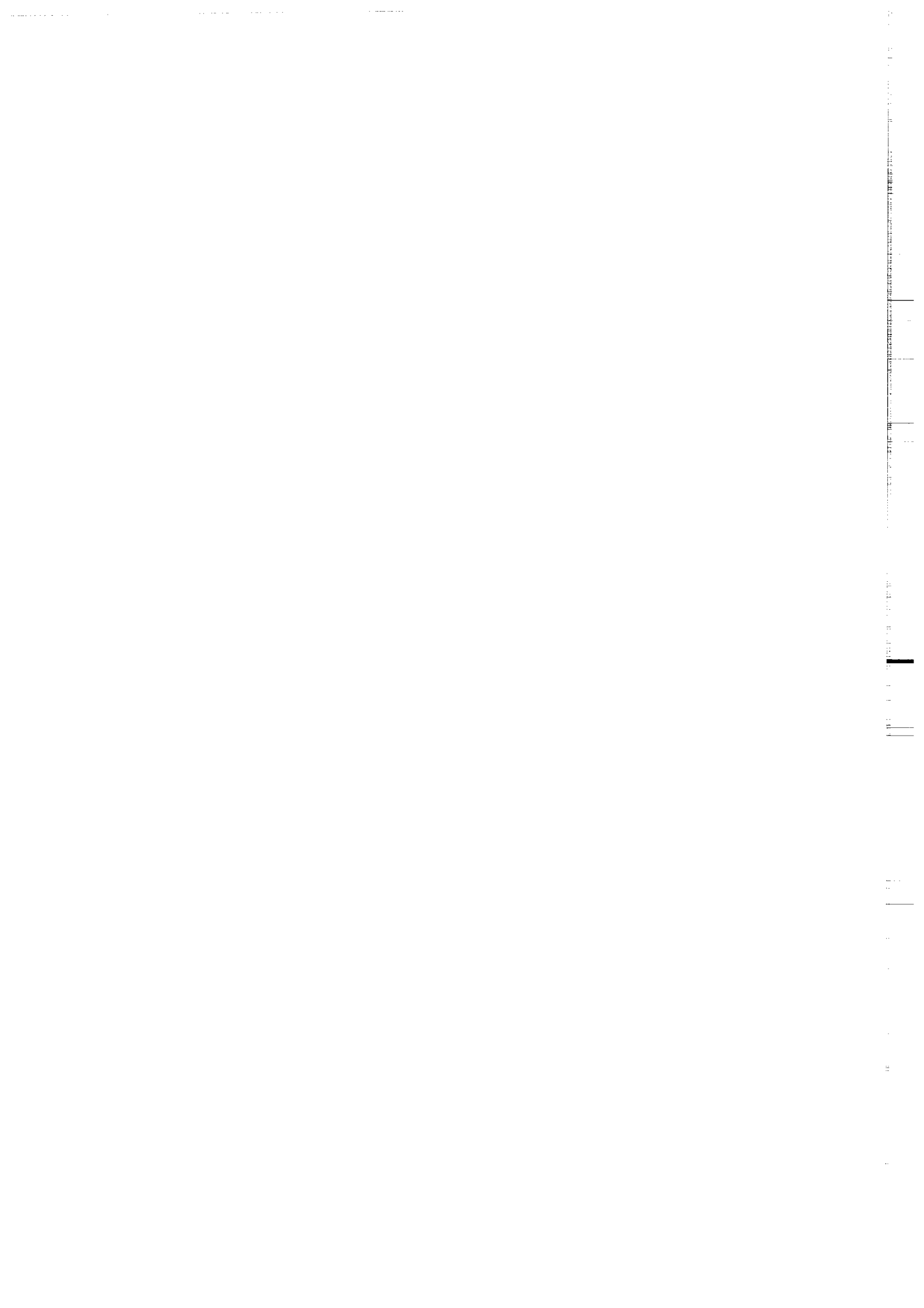
L'empilement IIb représente la configuration la plus stable, sans superposition cationique et il n'est pas étonnant que ce soit la forme la plus fréquente. L'empilement Ia implique une superposition entre les cations brucitiques et les cations tétraédriques de chaque feuillet 2:1 adjacent (Fig. 8). La forme Ia combine une répulsion cationique maximale et une longueur de liaison hydrogène minimale.

Dans le cas de la cookéite, l'un des trois sites octaédriques du feuillet "brucite" est occupé par le lithium. Li^+ est l'un des ions les plus petits et les répulsions intercationiques sont très limitées. Cette particularité, qui associe un minimum de répulsion à une configuration optimale des liaisons hydrogène, explique que la quasi totalité des chlorites de type Ia décrites soient des cookéites.

La définition des empilements à deux couches devient très vite beaucoup plus compliquée (Lister & Bailey, 1967). Dans ce cas, il existe six positions possibles pour empiler le feuillet 2:1 répété qui ne conserve plus nécessairement la même orientation

que le feuillet 2:1 initial. Lister & Bailey (1967) et McLarnan (1981) ont dénombré 10296 polytypes à deux couches. Si on élimine les symétriques et les éniantomorphes, il en reste tout de même 288. Si on considère un empilement à six couches, on atteint le nombre astronomique (McLarnan, 1981) de 10^{12} configurations possibles ! Une description méthodique des séquences à longue période, à l'image de celle réalisée pour les empilements à une couche par Bailey & Brown (1962), est absolument impossible.

** Cas des Chaînes Bético-Rifaines.*



**METAMORPHIC COOKEITE IN ALPINE METAPELITES FROM RIF AND BETIC CHAINS
(NORTHERN MOROCCO, SOUTHERN SPAIN)**

**Bruno Goffé¹, José Miguel Azañón², Mohamed Larbi Bouybaouene³ and
Michel Jullien¹**

¹ Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Géologie, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France

² Departamento de Geodinamica, Universidad de Granada, Campus Fuentanueva, 18071 Granada (España)

³ Université Mohammed V, Faculté des sciences, Département de géologie, BP 10014, Rabat, Morocco

Abstract: Cookeite $\text{LiAl}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ is described for the first time in the metapelites of the Sebides and Alpujarrides nappes in the Rif and Betic mountains. Cookeite occurs in units metamorphised in low-pressure, low-temperature conditions and in units metamorphised in low- to high-grade high-pressure, low-temperature conditions. In Rif chain, it occurs in the upper (Tizgarine) and lower (Beni Mzala) units of the Beni Mzala window. In Betic chain its occurrences are widespread in the lower Alpujarrides units (Escalate and Salobreña units) between Granada and Almeria. Cookeite is associated with pyrophyllite in the lowest metamorphic grade units and is essentially a breakdown product of kyanite alteration in the highest metamorphic grade units. Electron and ionic microprobe analyses show large compositional variations: Si ranges from 3 to 3.76 per formula unit, Al from 4.51 to 5 and R^{2+} (= Fe+Mg+Mn) from 0.03 to 0.87 while Li_2O content varies from 1.95 to 2.70 wt%. These variations are interpreted as the interferences of intergrowth of pyrophyllite in cookeite, partial alteration by kaolinite and $\text{R}^{2+}\text{SiAl}_2$ (Tschermak), LiAlR^{2+}_2 (cookeite-sudoite) and AlLi_3 substitutions. The structural and chemistry variations as revealed using TEM observations could be related to the metamorphic variations. In low grade, low pressure metamorphic conditions cookeite would be highly substituted and structurally disordered while it would be low-substituted and highly ordered under high-pressure and low temperature conditions.

Key-words: cookeite, crystal chemistry, metamorphism, Sebides-Alpujarrides, Morocco, Spain

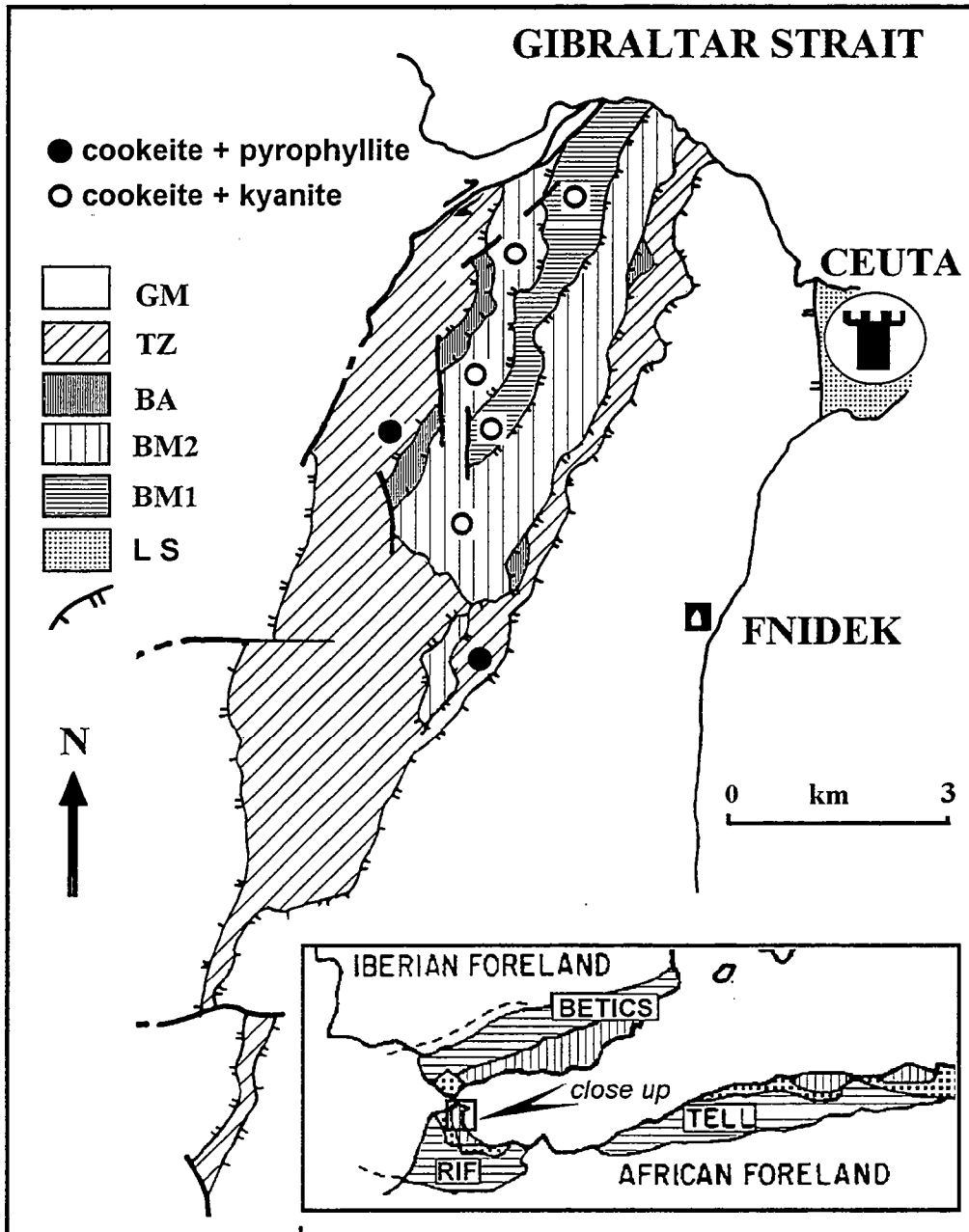


Figure 1

Theoretical and experimental data show that cookeite (the lithium di,triocahedral chlorite) can be considered as a metamorphic mineral (Vidal & Goffé, 1991). However, its occurrence in metamorphic environment has long remained confidential (Goffé, 1977; 1980; 1982; 84; Theye, 1988; Sartori 1988; Jullien & Goffé, 1993; Bouybaouène, 1993; Azañon 1994). Besides the bulk rock composition, the cause of the rareness of reported cookeite occurrences is probably the difficulty of its identification by the petrological routine techniques. Indeed cookeite is a colourless chlorite hidden among the other colourless phyllosilicates in thin section and hidden among the Fe,Mg chlorite in X-ray powder diffraction pattern.

Beside the report of new occurrences of the cookeite, its widespread occurrences in the betic and Rif chains is the first opportunity to follow, at a chain scale, the behaviour of this mineral through the regional metamorphism from the low- to the high-grade domains.

A second important point is to understand the compositional variations in metamorphic cookeite. In pegmatites, the Si content of cookeite do not varies significantly from the theoretical formula: $\text{LiAl}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ while the Al^{VI} content can be affected by the 3Li/Al substitution and the Fe+Mg content does not exceed 0.38 p.f.u. (Cerny, 1970). In other hand, probe-analysed cookeites from metamorphic domains of western Alps show significant variations in their Si, Al, Fe, Mg content (Goffé, 1982; Jullien & Goffé, 1993). These variations in cookeite from metamorphic environment raise the question of the possible solid-solutions toward tri,triocahedral chlorite (common Fe,Mg-chlorite) or toward the di,triocahedral chlorite sudoite. The first substitution is not documented while the second is reported by Cerny (1970) and Heckrodt & Roering, (1965) in natural samples and by Vidal, (1991) in synthetic di,triocahedral chlorite.

The aim of this paper is to report and describe new occurrences of cookeite, to discuss their compositional variations and to briefly conclude on their metamorphic significances.

GEOLOGICAL SETTING

In Rif chain (Morocco), cookeite occurs, immediately south of the Gibraltar strait, at the West of Ceuta, in the N-S trending Beni Mzala (BM) window of Sebides nappes (Fig. 1). In Betic chain (Spain), cookeite occurs in the Central and East part of the Alpujarrides nappes (Fig. 2).

Sebides and Alpujarrides nappes belong to the same tectonic and paleogeographic domain of Alboran through the Gibraltar strait. These nappes are in

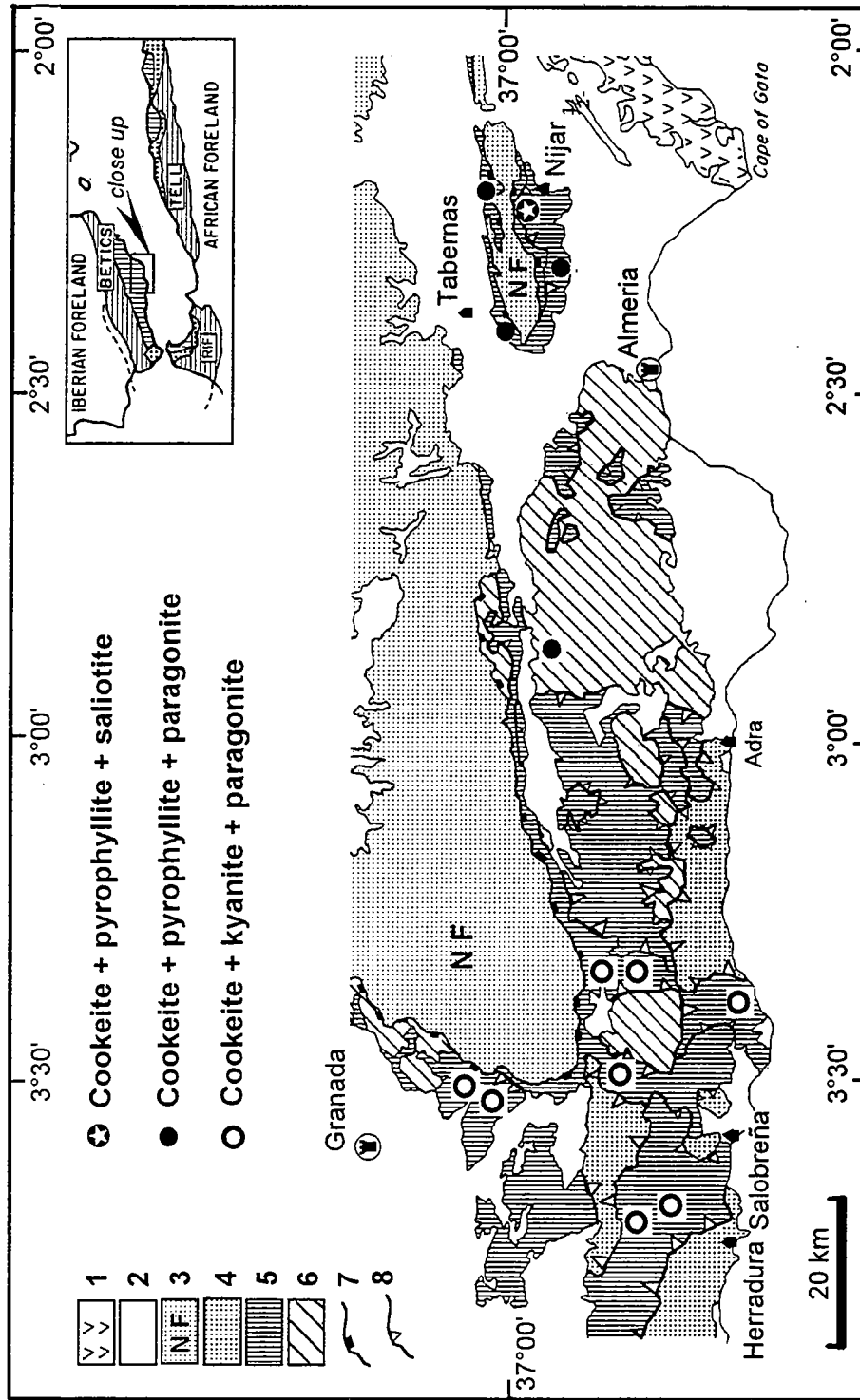


Figure 2

intermediate position between the Ghomarides (Rif) and Malaguides (Betic) complexes (the highest ones) and the Nevado-Filabride complex (the lowest one) (Egeler & Simon, 1969; Michard et al., 1991; De Jong, 1991). Sebtides and Alpujarrides exhibit similar lithostratigraphical sequences, including the Permo-Triassic reddish psammities or phyllites (metapelites) that contain the here described new cookeite occurrences. These Permian-Triassic rocks suffered an Alpine metamorphism ranging from very low grade to high grade conditions along a high-pressure, low temperature geotherm (Goffé et al., 1989; Bakker et al., 1989; De Jong, 1991; Tubia & Gil Iburguchi, 1991; Bouybaouène, 1993; Azañón, 1994).

The Beni-Mzala window, opened in unmetamorphosed Ghomarides nappes, is constituted by four tectonic units, from base to top: the lower Beni Mzala (BM1), upper Beni Mzala (BM2), Boquete de Anjera (BA), and Tizgarine (Tz) units (Durand-Delga and Kornprobst, 1963) (Fig. 1). The metamorphism grade increases from the uppermost unit to the lowest. This evolution is typified by the index assemblages: pyrophyllite-chlorite in Tizgarine unit; sudoite-pyrophyllite in Boquete de Anjera unit; Mgcarpholite-chloritoid or Mgcarpholite-kyanite in BM1 and BM2 units; talc-phengite -kyanite in BM2 unit (Bouybaouène, 1993). These Beni-Mzala units lie on the high-grade medium-pressure, high-temperature metamorphic units (garnet-staurolite micaschists and granulite) of the lower Sebtides (Kornprobst, 1974).

The Central and Eastern Alpujarrides are constituted by numerous tectonic units (Aldaya *et al.*, 1979). The present structural boundaries of these units are the consequence of a late brittle extensional tectonic (García-Dueñas *et al.*, 1992). To simplify the map representation of cookeite occurrences (Fig 2), these numerous units can be reduced to three on the basis of their common metamorphic history and their structural position (Azañón *et al.*, 1994). The main units are from base to top: the Lujar-Gador units, the Escalate-Salobreña units and the Jubrique-Herradura units. This later units can be locally underthrust by the Escalate-Salobreña units. In contrast with the Beni-Mzala units, the metamorphism grade increases from the lowermost units to the highest (Goffé et al., 1989, Azañón, 1994). This evolution is typified by the index minerals: kaolinite or pyrophyllite-chlorite-rare sudoite and chloritoid in the Lujar-Gador units; pyrophyllite-ferrocarpholite-aragonite or kyanite-magnesiocarpholite-Mg-rich chloritoid in Escalate-Salobreña units; kyanite-garnet-late staurolite-late sillimanite and andalusite in Jubrique-Herradura units.

The metamorphic conditions related by these assemblages can be summarized in three main types (Goffé et al., 1989; Bouybaouène, 1993; Azañón, 1994): low-pressure, low-temperature (LP-LT) conditions (250-300°C, 1-5 kbar) in units of Tizgarine and Lujar-Gador; low-grade high-pressure, low temperature (HP-LT) conditions (300-400°C, 8-10 kbar) to medium-grade HP-LT conditions (400-450°C, 10-15 kbar) in BM1, BM2 and Escalate-Salobreña units; high-grade HP-LT conditions (550-600°C, 12-15 kbar) evolving toward low-

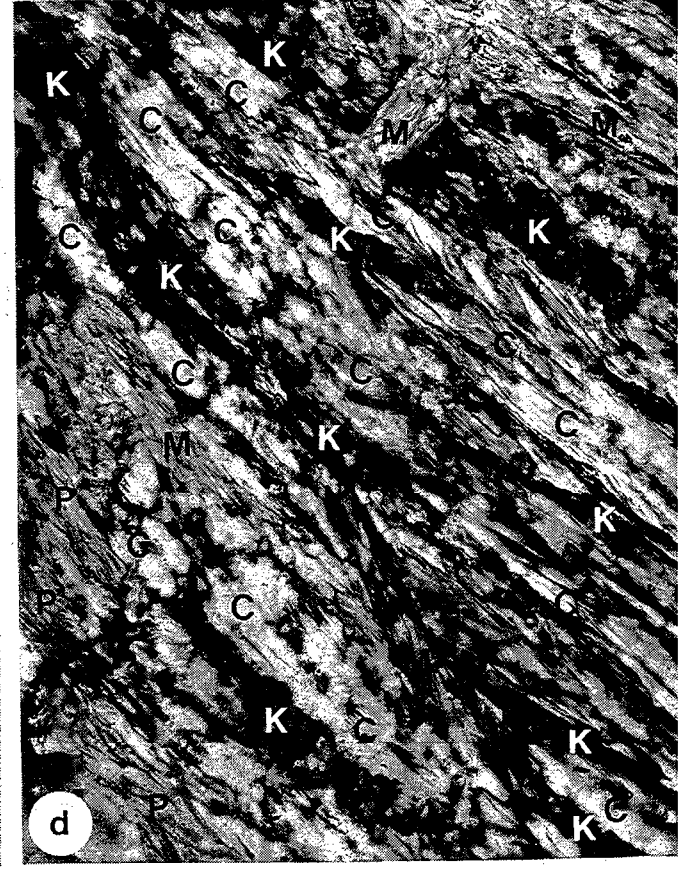
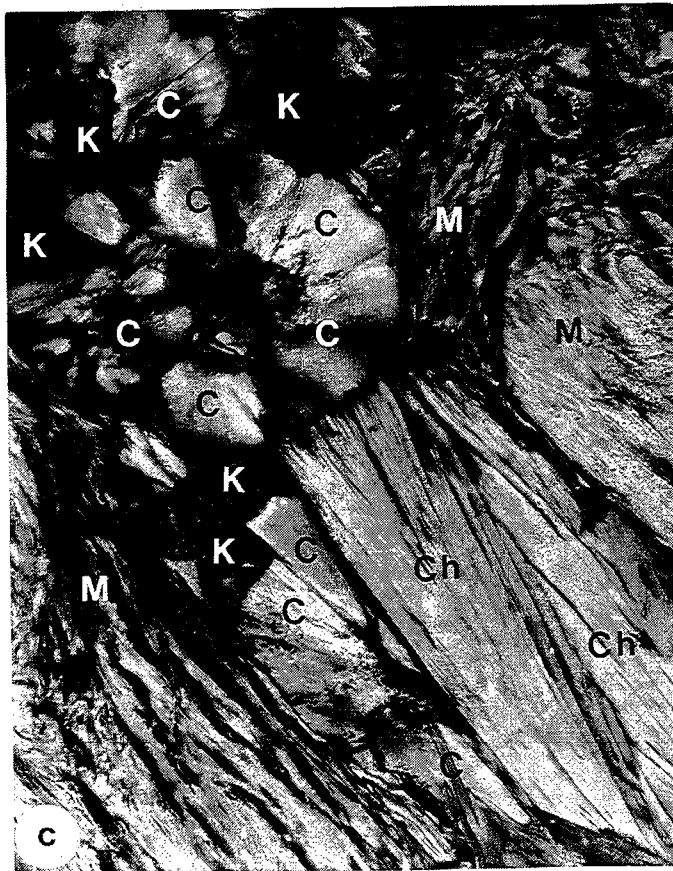
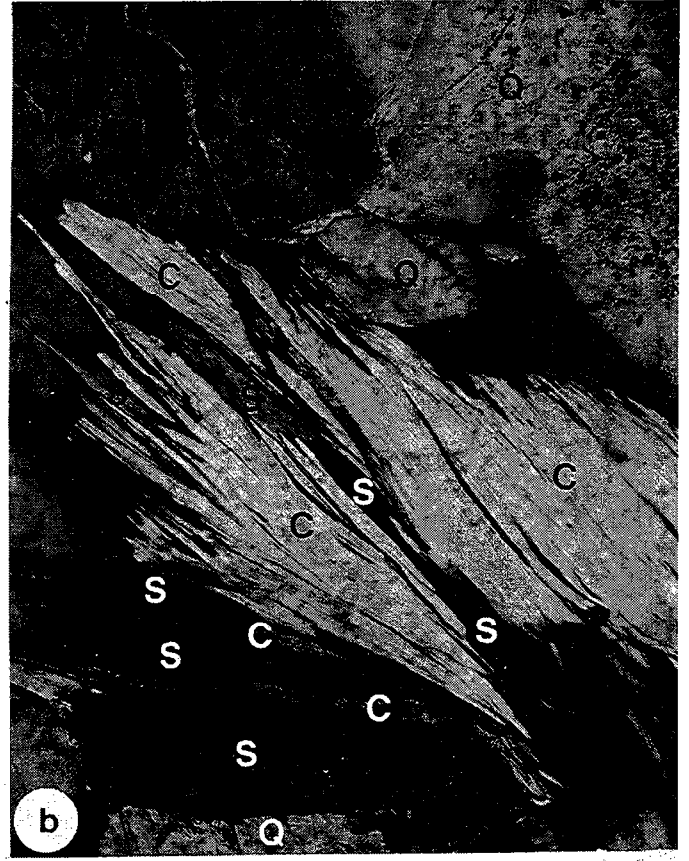
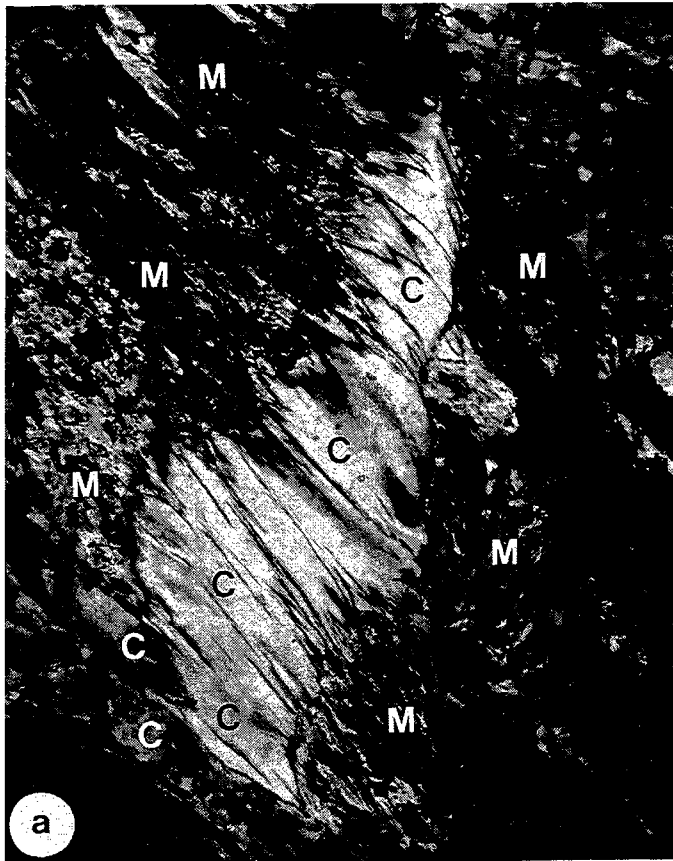


Figure 3

pressure, high-temperature (LP-HT) conditions (500-600°C, 3-5 kbar) in Jubrique-Herradura units. Mapping representations of these four metamorphic domains are shown in Fig. 1 and 2.

ROUTINE RECOGNITION OF COOKEITE

In hand specimen cookeite appears as a white sheet-silicate. It can be differentiated from muscovite or paragonite by its fatty brightness and its plastic deformation using a knife. In thin section, its low birefringence in grey to light yellow and its negative elongation are practical features for its determination. It can be only confused with Mg-rich chlorite or sudoite. Using analytical electron microprobe (AEM), cookeite can be detected by its characteristic Si/Al (3/5) ratio, the absence of other elements (Li is not detected) and a low analytical sum around 84-85 wt%. Using X-ray powder pattern, the di,tri-octahedral chlorite cookeite can be distinguished easily from the tri-tri-octahedral one by the ratio $I(003)/[I(002)+I(004)]$ (Fransolet and Schreyer, 1984; Vidal 1991). Its value is commonly below 0.5 for the tri-tri-octahedral chlorites and over 0.7 for the di,tri-octahedral chlorites (sudoite and cookeite). The cookeite diffraction (060) line at 1.49 Å (Goffé, 1980; Bailey and Lister, 1989) against 1.54 Å for tri-tri-octahedral is also a characteristic feature.

OCCURRENCES AND PARAGENESIS

The occurrences of cookeite are shown in Fig. 1 and 2. Cookeite occurs in the LP-LT units of Tizgarine and Lujar-Gador, in low and medium grade HP-LT units of Escalate-Salobreña and in the two deeper units of Beni Mzala (BM1, BM2). It was never found in the high-grade units.

In the LP-LT units of Tizgarine and Lujar-Gador, well shaped cookeite has been found as small tapered lamellae (100 µm in size) associated with pyrophyllite, paragonite and low substituted phengite ($Si_{3.10}$) in the schist foliation and in the associated shearing veins (Fig. 3a) or as rosettes (200-400 µm) associated with Fe,Mg-chlorite in synfolial quartz-carbonate segregations. Chloritoid was found in an assemblages of the Lujar-Gador unit.

In the low grade HP-LT unit of Escalate-Salobreña in the Sierra Alhamilla (between Tabernas and Nijar, North of Almeria, Fig. 2), cookeite is abundant. Spectacular is its association with saliotite and pyrophyllite in free-Fe,Mg-chlorite schists in an outcrop where ferrocapholite and aragonite are preserved (Goffé et al., 1994). In these samples, very well shaped cookeite (100 µm to 3-4 mm in size) are intergrowth with saliotite (1-100 µm slabs, Fig. 3b), pyrophyllite and very rare paragonite in the main foliation of the schist and in the associated synfolial quartz segregations. In late metamorphic structures in this same outcrop cookeite is associated with paragonite in pseudomorphs after saliotite (Goffé et al., 1994).

Units and mineral assemblages	LP-LT units (Tizgarine, Gador). In foliation with quartz, phengite, paragonite, Fe,Mg-chlorite, calcite, rare pyrophyllite and chloritoid or isolated in quartz segregations.				Low-grade HP-LT units (Alhamilla). In main foliation and in quartz segregations with quartz, phengite, pyrophyllite, saliotite rare paragonite, chloritoid, aragonite partially replaced by calcite; or with paragonite as breakdown product of saliotite.				Medium grade HP-LT units (Escalate, Salobreña). Rare in main foliation with Mg-rich chloritoid, phengite; common as alteration product of kyanite with phengite, paragonite, pyrophyllite, Fe,Mg-chlorite, sudoite, margarite. Often lately altered by kaolinite.			
	M(13)	std	min	max	M(9)	std	min	max	M(54)	std	min	max
SiO ₂	36.31	1.76	32.15	38.33	34.55	1.61	30.73	36.38	37.63	1.64	34.75	43.69
TiO ₂	0.02	0.03	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.10
Al ₂ O ₃	45.05	0.91	42.78	46.27	45.41	1.61	43.21	47.96	44.08	2.42	37.13	48.10
FeO	0.91	0.64	0.00	2.37	0.44	0.09	0.33	0.62	1.00	0.50	0.12	2.54
MnO	0.03	0.06	0.00	0.20	0.03	0.04	0.00	0.11	0.03	0.04	0.00	0.17
MgO	0.87	0.80	0.08	2.59	0.09	0.04	0.00	0.13	1.56	1.05	0.08	5.54
CaO	0.10	0.05	0.00	0.16	0.04	0.02	0.00	0.07	0.08	0.07	0.00	0.36
Na ₂ O	0.07	0.08	0.00	0.27	0.14	0.28	0.01	0.92	0.06	0.08	0.00	0.37
K ₂ O	0.06	0.07	0.00	0.17	0.06	0.11	0.00	0.37	0.14	0.19	0.00	1.11
Li ₂ O	1.95*				2.55**		2.40	2.70	n.a.		c	
Total	83.41	1.43	80.33	85.69	80.76	2.20	76.43	83.55	84.59	1.60	80.33	88.23
Formulae												
Si	3.17	0.10	2.97	3.31	3.11	0.10	2.93	3.24	3.24	0.13	3.08	3.76
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Al _{tetr}	0.83	0.10	0.69	1.03	0.89	0.10	0.76	1.07	0.76	0.13	0.24	0.92
Al _{oct}	3.81	0.07	3.63	3.90	3.92	0.05	3.83	3.99	3.72	0.13	3.32	3.93
Fe ⁺⁺⁺	0.07	0.05	0.00	0.18	0.03	0.01	0.02	0.05	0.07	0.04	0.01	0.19
Mn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	0.11	0.11	0.01	0.36	0.01	0.00	0.00	0.02	0.20	0.14	0.01	0.71
Ca	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03
Na	0.01	0.01	0.00	0.05	0.02	0.05	0.00	0.16	0.01	0.01	0.00	0.06
K	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.02	0.02	0.00	0.12
Al _{tot}	4.64	0.06	4.51	4.74	4.81	0.14	4.59	5.06	4.48	0.22	4.55	5.06
Oct sum	4.02	0.09	3.92	4.24	4.00	0.03	3.95	4.05	4.03	0.06	3.83	4.20
R ⁺⁺ sum	0.18	0.15	0.03	0.54	0.05	0.01	0.04	0.07	0.28	0.17	0.04	0.87
R ⁺ sum	0.02	0.02	0.00	0.07	0.03	0.05	0.01	0.16	0.03	0.03	0.00	0.14

Table 1

In the other outcrops of Sierra Alhamilla, cookeite is associated with pyrophyllite, paragonite, phengite and Fe,Mg chlorite in retrograded Fe,Mg-carpholite bearing schists in late shearing structures. Late geodic crystallisation of cookeite can be locally observed in some quartz segregations.

In the medium grade HP-LT units of Escalate-Salobreña and Beni Mzala (BM1, BM2), cookeite is rarely found in the main metamorphic foliation. In one case in Alpujarrides, it has been observed as small lamellae (100 μm) in the foliation of a Mg-rich chloritoid-kyanite bearing schists. In an other case in Sebtides (BM1 unit), cookeite has been observed as lamellae (200 μm) elongated in the late metamorphic foliation in association with Fe,Mg-chlorite and phengite or as late well shaped "rosettes" (100 μm) partially altered by kaolinite (Fig. 3c). On the other hand, cookeite is commonly found, in these units, as an alteration product of kyanite and more rarely of Mg-rich chloritoid and magnesiocarpholite. It appears (Fig. 3d) as unshaped phyllosilicates roughly elongated along the old prismatic shape of the altered mineral (mainly kyanite) in association with pyrophyllite, phengite, paragonite, margarite (mainly in chloritoid-bearing associations) and sudoite (in the case of magnesiocarpholite retrogression). In these alterations, cookeite is also partially replaced by kaolinite.

CRYSTAL-CHEMISTRY OF COOKEITE

Cookeite crystal-chemistry was studied by electron and ionic analyses (AEM and AIM), and electron transmission microscopy observations (TEM, SAED, HRTEM).

Electron analyses were performed on a Camebax microprobe at Paris 6 University (15 kV, 10 nA, PAP correction procedure) using Fe₂O₃ (Fe), MnTiO₃ (Mn), diopside (Mg, Si), apatite (F), orthoclase (K, Al), albite (Na), anorthite (Ca) as standards. The electron beam was around 2 μm in diameter. Ion-probe analysis was performed using Cameca ion microprobes at Nancy C.R.P.G. (E. Deloule) with cookeite, zinnwaldite and lepidolite as standards and at the University of Karlsruhe (D. Lang) with cookeite (Li) and beryl (Be) as standards.

TEM observations were performed at Marseille C.R.M.C². Cookeite are selected on thin-section perpendicular to foliation plane. They are microdrilled under the optic microscope and at last thinned by ionic milling (IMMI-5 GATAN 600 Duomill, 5 kV and 2kV). A JEOL 2000-FX scanning electron microscope coupled with a high angle (72°) TRACOR TN 5502 detector for EDS analysis was operated at 200 kV for TEM imaging, SAED (selected area electron diffraction) and AEM analyses (Cliff & Lorimer (1975) correction, SMTF program, micas as standards).

Analyses N°	T.E.M.										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Cook	Kaol.
Si	3.302	3.144	3.598	3.707	3.762	3.143	3.582	3.116	3.307	3.260	3.891
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al _{tetr}	0.698	0.856	0.402	0.293	0.238	0.857	0.418	0.884	0.693	0.740	0.109
Al _{oct}	3.771	3.734	3.706	3.637	3.585	3.768	3.534	3.635	3.630	3.325	4.034
Fe ⁺⁺	0.031	0.028	0.009	0.027	0.042	0.040	0.060	0.079	0.067	0.160	0.004
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.050	0.000
Mg	0.159	0.279	0.133	0.165	0.199	0.210	0.331	0.395	0.326	0.708	0.000
Ca	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Na	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.033	0.028	0.010	0.000	0.000
Oct sum	3.963	4.082	3.848	3.828	3.826	4.064	3.958	4.140	4.036	4.198	4.038
R ⁺⁺ sum	0.190	0.307	0.141	0.191	0.241	0.249	0.392	0.474	0.393	0.874	0.004
R ⁺ Sum	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000	0.040	0.033	0.031	0.010	0.000	0.000
Al _{tot}	4.468	4.590	4.108	3.929	3.824	4.624	3.952	4.519	4.323	4.060	4.143

Analyses N°	A.E.M.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	3.272	3.347	3.249	3.281	3.317	3.333	3.250	3.181	3.173	3.175	3.236
Ti	0.000	0.000	0.000	0.001	0.005	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Al _{tetr}	0.728	0.653	0.751	0.719	0.683	0.667	0.750	0.819	0.827	0.825	0.764
Al _{oct}	3.682	3.606	3.719	3.442	3.693	3.663	3.681	3.786	3.754	3.690	3.671
Fe ⁺⁺	0.079	0.096	0.065	0.152	0.056	0.075	0.072	0.051	0.064	0.101	0.000
Mn	0.000	0.004	0.002	0.002	0.002	0.004	0.004	0.000	0.001	0.000	0.094
Mg	0.247	0.296	0.185	0.509	0.163	0.178	0.260	0.164	0.203	0.263	0.260
Ca	0.011	0.017	0.000	0.015	0.006	0.009	0.012	0.007	0.008	0.008	0.010
Na	0.000	0.000	0.034	0.007	0.008	0.062	0.005	0.005	0.005	0.008	0.000
K	0.008	0.010	0.057	0.025	0.123	0.078	0.007	0.011	0.000	0.002	0.018
Oct.sum	4.027	4.029	4.062	4.153	4.050	4.069	4.041	4.025	4.036	4.073	4.053
R ⁺⁺ sum	0.326	0.396	0.252	0.664	0.221	0.257	0.336	0.215	0.268	0.364	0.354
R ⁺ Sum	0.008	0.010	0.091	0.032	0.131	0.140	0.012	0.016	0.005	0.011	0.018
Al _{tot}	4.410	4.259	4.469	4.161	4.375	4.330	4.431	4.604	4.581	4.515	4.435

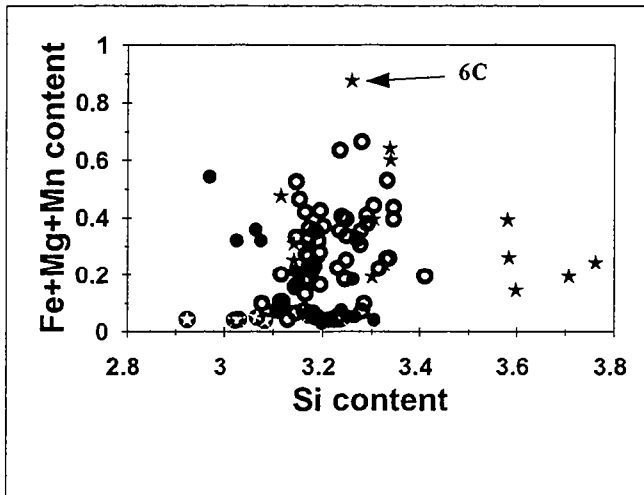
Table 2

The Li_2O content has been analyzed in one cookeite of Tizgarine ($\text{Li}_2\text{O} = 1.95$ wt%) and in two samples of Escalate-Salobreña units from the Sierra Alhamilla ($\text{Li}_2\text{O} = 2.40$ and 2.70 wt%). These values are lower than the theoretical value (2.85 wt%) corresponding to the ideal formula $\text{Li}_1\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}[\text{OH}]_8$ in the range of the observed value for natural cookeite: 1.40 wt% (Flehmig and Menschel, 1972) to 4.33 wt% (Quensel, 1937). Be and B are low (non quantitatively analysed but estimated to some ppm by ion probe).

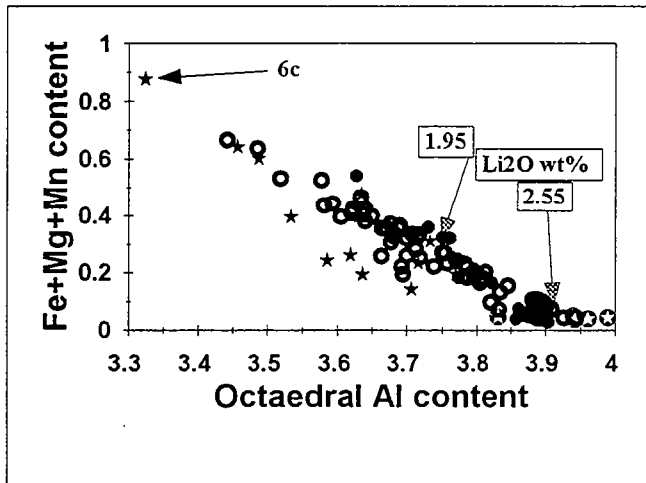
The mean compositions of 76 AEM analyses of cookeite sampled in the three main metamorphic domains of Sebtides and Alpujarrides are shown in Table 1. Each analysed point has been selected as a seemingly homogeneous sheet-mineral having the optical properties of cookeite.

The CaO , Na_2O and K_2O content are generally low and irregular. K_2O is highest in cookeite associated with phengite in pseudomorphs after kyanite. Na_2O maximum values (0.92%) are analysed in assemblage containing saliotite. The main variations affect Si, Al and R^{2+} ($\text{R}^{2+} = \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$). The Si and Al contents vary from the theoretical value (p.f.u.) of 3 and 5 respectively to abnormally values of 3.76 and 4.51 respectively while the R^{2+} content ranges from 0.03 to 0.87. These variations are more important in late alteration cookeite than in foliation cookeite. In the Fe,Mg chlorite-free samples of the Sierra Alhamilla the R^{2+} content is very low (max 0.07) while Si and Al still show large variation, suggesting in this case an independence of the variations of Si, Al and Fe,Mg. Plots of Si, Al and R^{2+} relations in analysed cookeites are shown in Fig. 4. The R^{2+} and Si contents are poorly related while R^{2+} and Al^{VI} are linked by a near $-3/2$ relation. In phyllosilicates, relations between Si, Al and R^{2+} are classically explained by $\text{R}^{2+}\text{SiAl}_2$ (Tschermak), $\text{Al}_2\text{R}^{2+}_3$ (dioctahedral-trioctahedral), LiAlR^{2+}_2 (cookeite-sudoite) and AlLi_3 substitutions or by a combination of them (Cerny, 1970; Burt, 1988). Any of these substitutions can explain the observed variations.

Using B.S.E. and X-ray images to control the homogeneity of the analysed area, intergrown slabs ($5-10 \mu\text{m}$ thick) of pyrophyllite, phengite, paragonite or saliotite are currently observed in cookeite. TEM imaging and SAED patterns shown that these intergrowths still occurs at one hundred nanometer scale. An example from the saliotite-bearing rocks of the Sierra Alhamilla is shown in Fig 5. These intergrowths explain the random variations of Na, K and a part of the abnormal Si and Al content. SAED patterns, TEM imaging and coupled analyses also shown that a part of Si and Al variations can be explained by the alteration of cookeite by kaolinite. The table 2 shows a comparison of 10 AEM analyses (beam of $2\mu\text{m}$ in diameter) of an BSE homogenous cookeite compared to 9 analyses performed on the same crystal under TEM analytical conditions (beam of $0.2 \mu\text{m}$ in diameter). The Fig 6a et b show



A



B

Figure 4

the corresponding TEM image and SAED patterns. These data show that the cookeite analysed area is in fact a sub-nanometer mechanical mixing of cookeite and kaolinite. The AEM analyses represent a mean of the mechanical mixing composition while TEM coupled analyses show the whole variations between an unaltered cookeite (cook in table 2, SAED fig 6c) to a true kaolinite (kaol in table 2, SAED Fig.6d). Because the unstability of this kaolinite-cookeite mixing under the electron beam it was impossible to observed the relations between cookeite and kaolinite at lower scale under HRTEM conditions. Thus the mechanism of alteration of cookeite by kaolinite cannot be determined. However, whatever the method and the scale of observation it was impossible to observe the occurrence of Fe,Mg-chlorite intergrowths in cookeite that should explain the Fe and Mg variations. Fe and Mg repartition in cookeite are always homogeneous. The Fe,Mg-richest cookeite encountered corresponds to a structurally pure cookeite under TEM observation (cook in table 2, SAED fig 6c) suggesting a substitution between Fe,Mg and the other elements. Thus the compositional variations of metamorphic cookeites, as they are expressed in the plots shown in Fig 4, must be interpreted as the result of the interference between a (Si,Al,R²⁺)-substitution and independant variations of Si and Al due to the pyrophyllite intergrowth and kaolinite alteration. Compared to a pure cookeite, a mechanical mixing of pyrophyllite or kaolinite in cookeite increases the Si content and decreases the Al content. Actually it is the case and at one exception all the analysed cookeite have a Si content ≥ 3 and Al content ≤ 5 .

Analyses having the highest R²⁺/Si and R²⁺/Al ratios can thus be considered as the less affected by a pyrophyllite or kaolinite mixing. Considering that, the plots of Fig.4 show two main relations : a roughly defined one around 3/1 slope between R²⁺ and Si and a strictly defined one along a -3/2 slope between R²⁺ and Al^{VI}.

Strictly, these two relations (3/1, -3/2) can be fitted either:

- in first hypothesis by a combination of the R²⁺SiAl₂ (Tschermak) and Al₂R²⁺₋₃ (dioctahedral-trioctahedral) substitutions without considering lithium or,
- in a second hypothesis by a combination of the Tschermak substitution and the LiAlR²⁺₋₂ (cookeite-sudoite) and AlLi₋₃ substitutions.

The second hypothesis is in accordance with the lowest Li₂O (1.95 wt%) analysed in a cookeite from Tizgarine unit. The point corresponding to cookeite having this Li₂O value is reported in the plots of fig.4. The formula (mean of six analyses) of this cookeite is (Si_{3.07}Al_{0.93})Al_{3.75}Fe_{0.11}Mg_{0.2} O_{9.5} (OH)₈. The Li₂O content corresponds to 0.7 Li p.f.u. This formula can be exactly fitted by the combination of the second hypothesis.

The slight decreasing of Li₂O (2.55wt% in mean) content compared to the theoretical value (2.85 wt%) in the less R²⁺ substituted cookeite (R²⁺=0.05 in mean) from Alhamilla is also in accordance with this hypothesis. In this hypothesis the more substituted cookeite

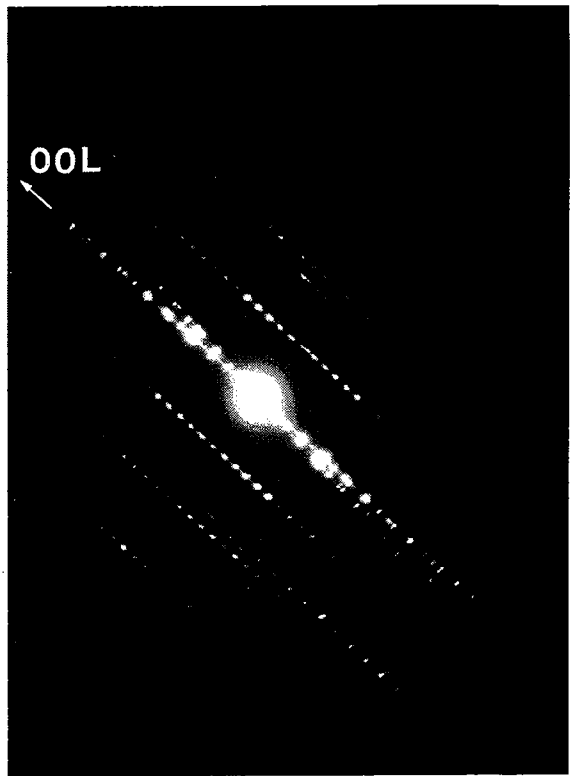
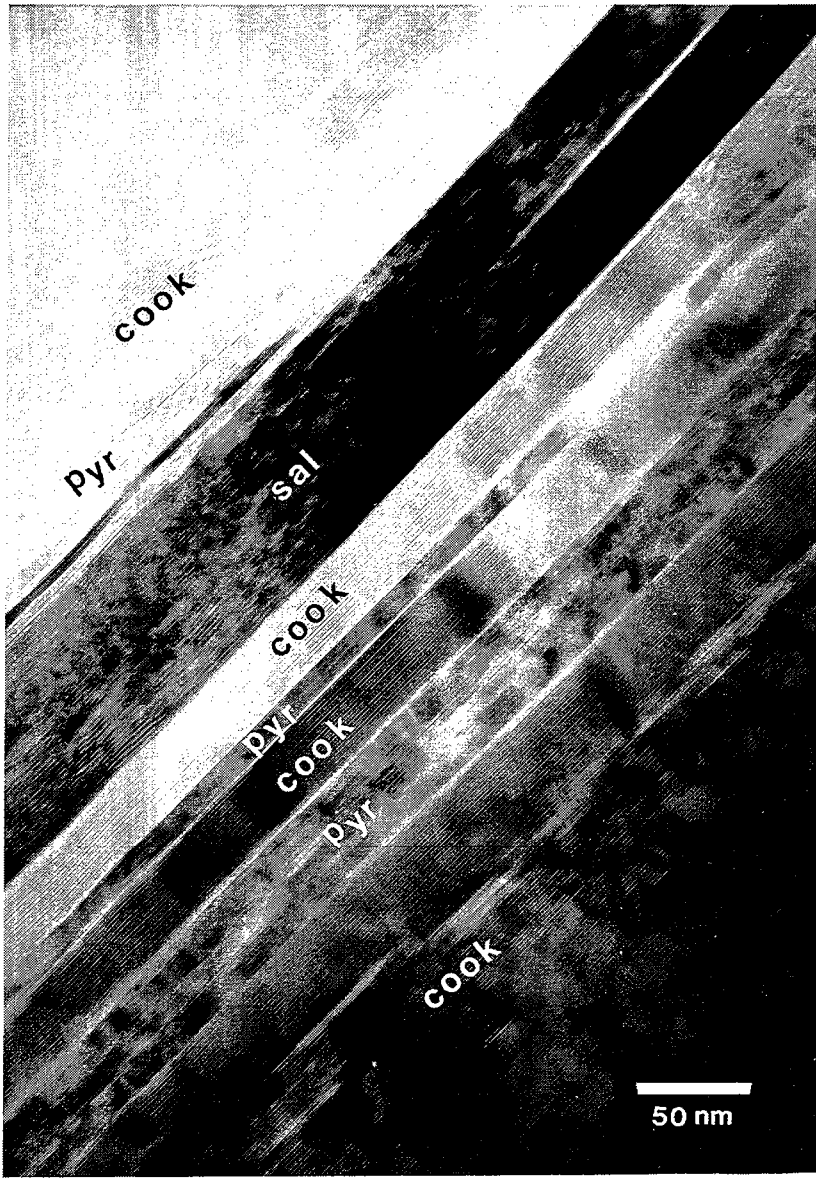


Figure 5

represented by the cookeite having the highest R^{2+} content (6c in Fig.4) (cook, Table 2, SAED Fig 6c) would have a $Li_{0.35}$ p.f.u. content ($Li_2O = 0.9$ wt%) (calculated on the base of its formula $(Si_{3.26}Al_{0.74})Al_{3.32}Fe_{0.16}Mg_{0.708}O_{9.5}[OH]_8$). This formula would represent the first description of a near mid-composition along the sudoite-cookeite solid solution. The solid solution between sudoite and cookeite have been already described as non ideal in synthetic samples (Vidal 1991) and suggested in a natural Li-rich di,triocahedral chlorite having $(Si_{3.4}Al_{0.6})Al_{3.75}Fe_{0.05}Mg_{0.28}Li_{0.41}O_{10}(OH)_4$ as formula (Heckroodt & Roering, 1965).

The R^{2+} variations in cookeite seems to be likely explained by a combination of Tschermak substitution, $LiAlR^{2+}_{-2}$ (cookeite-sudoite) and $AlLi_3$ substitutions. As a lithium content has never been described in tri-trioctahedral chlorites, the substitution of cookeite toward these chlorites is probably very limited.

CRYSTAL STRUCTURES OF COOKEITE

To explore the role of pressure on the ordering of layer stacking sequences of cookeite, Jullien et al. (submitted) describe a systematic TEM study of layer stacking microstructures in natural cookeites from pegmatitic and metamorphic environments. Combining selected area electron diffraction (SAED) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) imaging, it is shown, in this study, the polytypes evolution from fully semi-random type to fully ordered types linked to the increasing total pressure. Three groups of structure can be distinguished (Jullien et al., submitted):

- i) a low pressure range up to 5 kbar in which semi-random disorder largely prevails,
- ii) a medium pressure range such as $5 < P < 10$ kbar where the short-period polytypes 1L and 2L appear as affected by a decreasing amount of randomly distributed stacking faults with increasing pressure
- iii) a high pressure range with $P > 10$ kbar where layer stacking order largely dominates as it is shown by the intimate coexistence of mainly 2L and 3L short-period polytypes with long-period polytypes up to 14 layers.

Some of the data described in the study of Jullien et al. concern the cookeite from Rif and Betic chain. They can be briefly summarized here in complement of specific observations performed on the late alteration cookeite.

The metamorphic cookeites exhibit always the classical Ia structural unit whatever the P domain of occurrence.

Cookeites from low-grade LT-LP units like in Tizgarine display SAED patterns characteristic of highly disordered stacking sequences.

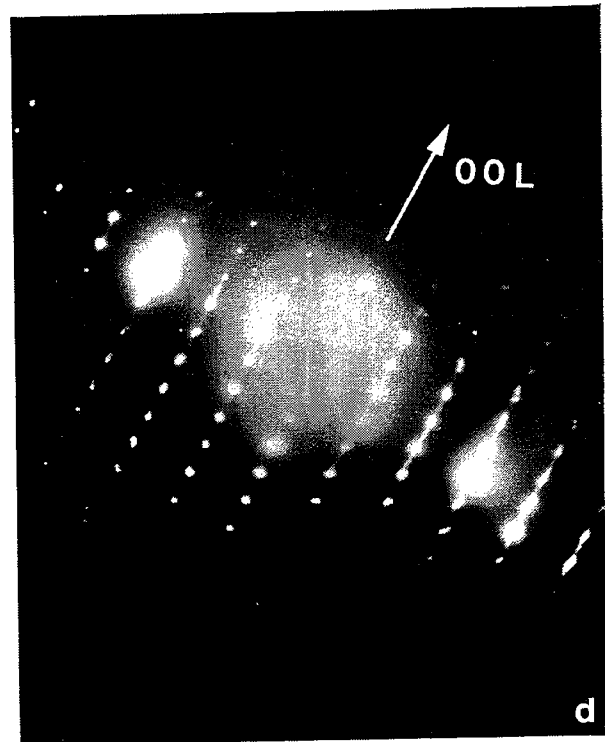
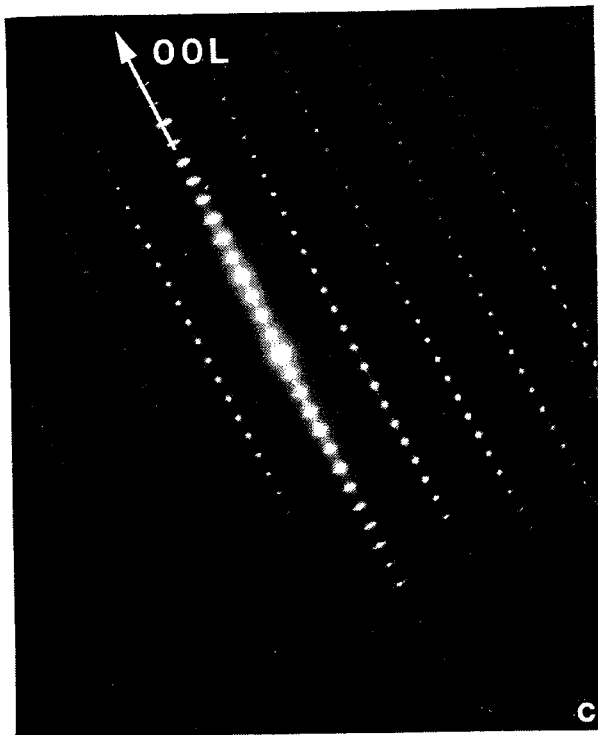
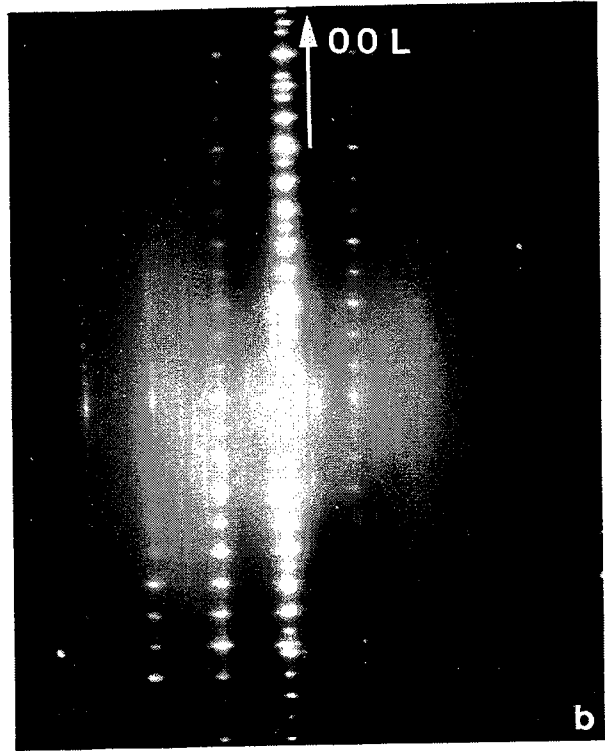
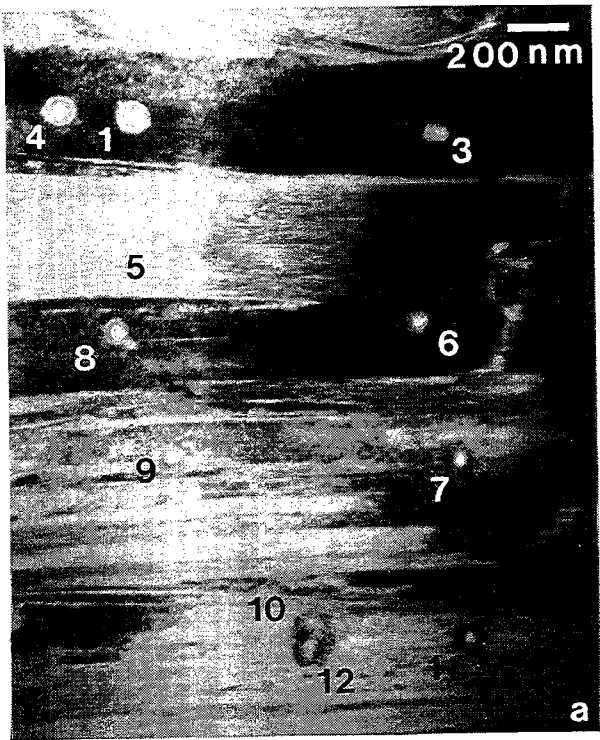


Figure 6

Cookeites from the low-grade HP-LT units from the Sierra Alhamilla, are almost perfectly ordered. The most common structure is the 2L polytype (Fig.5). However a rather large number of Alhamilla crystals display two reproducible five-layer stacking sequences. With $5 \times 14 \approx 70 \text{ \AA}$ repeat distance along c^* , they may be qualified already as long-period polytypes. Cookeite short- and long-period polytypes are frequently intergrown in the Alhamilla samples.

Alteration cookeite in pseudomorphs after kyanite are formed by a mechanical mixing of perfectly ordered 1L (Fig. 6c), 3L polytypes, 1L with disorder polytypes and highly disordered cookeite.

The structures of cookeite from Rif and Betic chains report their conditions of crystallisation from disordered cookeite in low grade LP-LT units to highly ordered cookeite in low grade HP-LT units. The mixing of these different types of structures in the late alteration cookeite suggests a successive crystallisation of cookeite during the decompression path from the high-grade to the low-grade metamorphic conditions.

The present observations suggest a relation between the substitution of cookeite, its ordering and the pressure conditions of crystallisation. The low-substituted cookeite would correspond to highly ordered one crystallised under the higher pressure. The high substituted cookeite would correspond to low pressure conditions that prevail in low grade units like in Tizgarine unit or during the retrograde evolution of high-grade metamorphism as in kyanite-bearing rocks.

SIGNIFICANCE OF COOKEITE

The large repartition of cookeite in the Betic and Rif chains, its occurrence restricted to the Permo-Triassic metapelites, the evolution of its crystal structure and chemistry with the conditions of metamorphism confirm cookeite as metamorphic mineral. Thus, its occurrence in metamorphic rocks is obviously depending of the initial Li_2O content in metapelites and P-T conditions.

The initial Li_2O content is not necessary high. As example, the volume of cookeite corresponding to an initial Li_2O content of 2700 and 1600 ppm calculated for two aluminous shales from Northern-Paris basin considered as representative of the metapelites protoliths (Henry et al., 1995) is 8.2 and 6.5 vol% respectively in paragenese including mainly quartz (6-16 vol%), micas (23-43 vol%), pyrophyllite (12-33 vol%), calcite (15-9 vol%), chlorite (1-6 vol%). These values correspond approximatively to those observed in metapelites from Betic and Rif chains. The lithium source is likely related to the continental origine of the Permo-Triassic metapelites. Indeed, relatively high Li_2O contents (100-3000 ppm) are observed in many post hercynian (Permian to Jurassic) aluminous continental deposits

occurring in the Alpine chain and in European platform (Flehmig and Menschel 1972, Goffé, 1982; Henry et al., 1995).

The low to medium grade HP-LT metamorphic conditions of cookeite crystallisation in Betic and Rif chain are in agreement with the petrogenetic grid proposed by Vidal and Goffé (1991). The main domain of crystallisation is within the stability field of pyrophyllite. Toward the HP-LT conditions (8-10 kbar, 300-350°C) the natural stability field of cookeite is probably larger than the theoretical one in the pure LASH system by the stability of saliotite and the absence of spodumene (Goffé et al. 1994; Jullien, 1995). Toward higher metamorphic grade cookeite occurs very rarely in kyanite-chloritoid-bearing rocks and it has never been described in the garnet-bearing rocks neither an other Li-bearing mineral like spodumene or Li-rich staurolite. Because cookeite can be theoretically stable in the kyanite stability fields (Vidal & Goffé, 1991), this disparition is noteworthy. It can be interpreted as the result of the increasing solubility of cookeite in aqueous fluids in equilibrium with aluminosilicates in response to the increasing of the PT metamorphic conditions. During this evolution the Li₂O content in solid phases is consumed. Accordingly, in the highest grade conditions, cookeite could be expressed in association with kyanite only in lithium richest rocks (Sartory, 1988). The late replacement of kyanite by cookeite during the retrograde evolution corresponds to the reverse equilibrium (Vidal, 1991). This interpretation follows the general rule proposed by Goffé et al. (1987) to interpret the relation between alkaline-bearing aluminosilicates and pure aluminosilicate in function of the metamorphic evolution. It is in agreement with the general replacement of alkaline-free high-pressure minerals by alkaline-bearing minerals during the retrograde evolution from blueschist to greenschist facies in Alpine belts (Goffé & Vidal, 1992).

CONCLUSION:

The Betic and Rif chains evidence the metamorphic character of cookeite. Cookeite is probably a common sheet silicate in continental metapelites. Like other alkaline-bearing minerals (paragonite, phengite), cookeite should be considered as a significant metamorphic mineral. As these minerals, its occurrence depends both of the bulk composition of the rocks and of the metamorphic evolution.

It is known that the structure of phyllosilicates particularly favours the intergrowths. They are very well illustrated in HRTEM studies (Banfield et al., 1989; Allen, 1992; Baronnet 1992; Peacor 1992; Veblen, 1992 among other). In the case of cookeite, it is a general feature, near a rule. The metamorphic cookeites are systematically intergrown with other phyllosilicates like pyrophyllite, paragonite, phengite, saliotite. They are also frequently altered by kaolinite. Often, these intergrowths and alterations that occur at some nanometer

scale, surprisingly do not significantly modify the optic properties of cookeite. In many cases they even do not appear under BSE observations using electron probe. Thus the cookeite can show large compositional variations when using this analytical method. The petrographical routine techniques are sufficient to detect its occurrence, but it appears that they cannot undoubtedly determine its composition. TEM observations coupled to AEM is the only method able to approach the true composition of metamorphic cookeite.

In fact, the metamorphic cookeites are substituted by a combination of Tschermak substitution, LiAlR^{2+}_{-2} (cookeite-sudoite) and AlLi_3 substitutions. The more substituted cookeite ($\text{Si}_{3.26}\text{Al}_{0.74}\text{Al}_{3.32}\text{Fe}_{0.16}\text{Mg}_{0.708}\text{Li}_{0.35}\text{O}_{10}[\text{OH}]_8$) would represent the first description of an intermediate term along the sudoite-cookeite solid solution.

The structural and chemistry variations as revealed using TEM observations could be related to the metamorphic variations. In low grade, low pressure metamorphic conditions cookeite would be highly substituted and structurally disordered while it would be low-substituted and highly ordered under high-pressure and low temperature conditions. The demonstration of this hypothesis will be the next challenge for the future, to do the cookeite an useful tool for metamorphic studies.

ACKNOWLEDGEMENTS: This work was supported by the D.B.T. program (INSU-CNRS), two France-Spain cooperation programs (CNRS/CSIC, action intégrée) and one France-Morocco cooperation program (action intégrée 362-88). We are grateful to A. Baronnet for his help during TEM observations, to Etienne Deloule and D. Lang for the lithium analyses. This paper benefited from the comments of C. Chopin and the reviews of A.M. Fransolet and T. Theye

REFERENCES

- Aldaya, F., Garcia-Dueñas, V., Navarro-Vila, F. (1979) : Los Mantos Alpujarrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujarrides. *Acta Geol. Hisp.*, **14**, 154-166.
- Allen, F. (1992) : Mineral definition by HRTEM: Problems and opportunities. In Minerals and Reactions Scale: Transmission Electron Microscopy, Peter R. Buseck, ed. *Reviews in Mineralogy*, **27**, 289-33
- Azañón, J.M., (1994) Metamorfismo de alta presión/baja temperatura, baja presión/alta temperatura y tectónica del complejo Alpujarride (cordilleras Bético-Rifeñas). Thesis, Granada, 11 pl., 123 tb., 331p

- Azañón, J.M., García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J.M., Crespo-Blanc, A. (1994): Alpujarride tectonic sheets in the central Betics and similar eastern allochthonous units (SE Spain). *C. R. Acad. Sci., Paris*, (In Press)
- Bailey, S.W., Lister, J.S. (1989) : Structures, compositions, and X-Ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays Clay Minerals*, **37**, 193-202.
- Bakker, H.E., De Jong, K., Helmers, H., Biermann, C. (1989): The geodynamic evolution of the Internal Zone of the Betic Cordilleras (SE Spain): a model based on structural analysis and geothermobarometry. *J. Metamorphic Geol.*, **7**, 359-381.
- Banfield, J.F., Karabinos, P., Veblen, D.R. (1989) Transmission electron microscopy of chloritoid : Intersheet silicates and reactions in metapelites. *Amer. Mineral.*, **74**, 549-564
- Baronnet, A. (1992) : Polytypism and stacking disorder. In *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Electron Microscopy*, Peter R. Buseck, ed. *Reviews in Mineralogy*, **27**, 231-288
- Burt, D.M. (1988) : Vector representation of phyllosilicate compositions. In *Hydrous Phyllosilicates*, S.W. Bailey ed., *Reviews in Mineralogy*, **19**, 561-600
- Bouybaouène, M., L. (1993) : Etude pétrologique des métapelites des Sebides supérieures, Rif interne, Maroc: une évolution métamorphique de haute pression. Thèse d'état, Univ. Rabat, 150 p.
- Cerny, P. (1970) : Compositional variation in cookeite. *Can. Mineral.* **10**, 636-647.
- Cliff, G., Lorimer, G.W. (1975): The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microscopy*, **03**, 203-207.
- De Jong, K., (1991) : Tectono-metamorphic studies and radiometric dating in the betic cordilleras (SE Spain). *Academisch Proefschrift, Vrije Univ., Amsterdam*, 204 p.
- Durand Delga, M. & Kornprobst J. (1963) : Esquisse géologique de la région de Ceuta (Maroc). *Bull. Soc. géol. Fr.*, **5**, 1049-1057
- Egeler, C.G., Simon, O.J. (1969) : Orogenic evolution of the Betic zone (Betic Cordilleras, Spain), with emphasis on the nappe structures. *Geologie en Mijnbouw*, **48**, 296-305.
- Flehmig, P.D. & Menschel, G. (1972) : Über die Lithiumgehalte und das Auftreten von Cookeit (lithiumchlorit) in permischen Sandsteinen von Nordhessen. *Contrib. Mineral. Petr.*, **34**, 211-223.
- Fransolet, A.M. & Schreyer, W. (1984) Sudoite, di/trioctahedral chlorite: a stable low-temperature phase in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 409-417
- García-Dueñas, V., Balanyá, J.C., Martínez-Martínez, J.M. (1992) : Miocene extensional detachments in the outcropping basement of the Northern Alboran Basin (Betics) and their tectonic implications. *Geo-Marine Letters*, **12**, 88-95
- Goffé, B. (1977) : Presence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **100**, 254-257.

- Goffé, B. (1980) : Magnesiocarpholite, Cookéite et Euclase dans les niveaux continentaux métamorphiques de la zone Briançonnaise . Données minéralogiques et nouvelles occurrences. *Bull. Minéral.*, **103**, 297-302.
- Goffé, B. (1982) : Définition du faciès à Fe,Mg-carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme HP-BT dans les sédiments alumineux. Thèse Univer. P. et M. Curie, Paris, 2 Vol., 233p
- Goffé, B. (1984) : Le faciès à carpholite-chloritoïde dans la couverture briançonnaise des Alpes Lignes: un témoin de l'histoire tectono-métamorphique régionale. *Mém. Soc. Géol. It.*, **28**, 461-479.
- Goffé, B., Murphy, W.M., Lagache M. (1987) : Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization during high-temperature, low pressure metamorphism in French Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 438-450.
- Goffé, B., Michard, A., García-Dueñas, V., Gonzalez Lodeiro, F., Monié, P., Campos, J., Galindo-Zaldivar, J., Jabaloy, A., Martínez-Martínez, J.M. and Simancas, F. (1989) : First evidence of high-pressure, low-temperature metamorphism in the Alpujarride nappes, Betic Cordilleras (S.E. Spain). *Eur. J. Mineral.*, **1**, 139-142.
- Goffé B., Vidal O. (1992) Evidence for the controlling effect of the high-pressure metamorphic PTt path on the mass transfer of major elements in water-rocks interaction, Kharaka Y.K. & Maest A.S. (Eds), Balkema, Rotterdam, 1499-1502
- Goffé, B.; Baronnet, A.; Morin, G. (1994) La saliotite, interstratifié régulier 1:1 cookéite/paragonite. Un nouveau phyllosilicate du métamorphisme de haute pression et basse température. *Eur. J. Mineral.*, **6**, 000-000.
- Henry, C., Burkhard, M., Goffé, B. (1995) Evolution of symetamorphic veins and their wallrocks through a Western Alps transect: no evidence for large-scale fluid flow! Stable isotope, major-, trace and rare-earth- elements systematics. *Chemical Geology*, in press
- Heckroodt, R.O. & Roering, C. (1965) : A high-aluminous chlorite-swelling chlorite regular-mixed layer clay mineral. *Clay Minerals*, **6**, 83
- Jullien, M., Goffé, B. (1993) : Occurrences de cookéite et de pyrophyllite dans les schistes du Dauphinois (Isère, France). Conséquences sur la répartition du métamorphisme dans les zones externes alpines. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **73**, 357-353
- Jullien M Baronnet A Goffé B (submitted) Cookeite stacking sequence ordering under increasing pressure. A SAED-HRTEM study. *Amer. Mineral.*
- Jullien, M. (1995) Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookeite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. Thesis, Rennes, 152p.
- Michard, A., Goffé, B., Chalouan, A., Saddiqi, O. (1991) : Les corrélations entre les chaînes bético-rifaines et les Alpes et leurs conséquences. *Bull. Soc. Géol. France*, **162**, 1151-1160

- Kornprobst, J. (1974) : contribution à l'étude pétrologique et structurale de la zone interne du rif. *Notes et Mem. Serv. Géol. Maroc*, **251**, 256p.
- Peacor, D.R. (1992) : Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates. In Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy, Peter R. Buseck, ed. *Reviews in Mineralogy*, **27**, 1-15.
- Quensel, P. (1937) : Minerals of the Varutrask pegmatite. VI. On the occurrence of cookeite. *Geol. Foren. Forhandl.*, **59**, 262-268.
- Sartori, M. (1988) : L'unité du Barrhorn (zone pennique, Valais, Suisse). Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, 150p.
- Theye, T. (1988) : Aufsteigende Hochdruckmetamorphose in Sedimenten der Phyllite-Quartzite-Einheit Kretas und des Peloponnes. Dissertation, TU Braunschweig. 225p.
- Tubia, J.M., Gilibarguchi, J.I. (1991) : Eclogites of the Ojen nappe: a record of subduction in the Alpujarride Complex (Betic Cordilleras, southern Spain). *J. Geol. Soc, London*. **148**, 801-804.
- Veblen, D.R. (1992) Electron microscopy applied to nonstoichiometry, polysomatism, and replacement of minerals. In Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy, Peter R. Buseck, ed. *Reviews in Mineralogy*, **27**, 181-230
- Vidal, O. (1991) : Etude expérimentale des relations de phases des chlorites Di/Trioctaédriques dans les systèmes $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Application aux métapelites et metabauxites de haute-pression, basse-température. Thèse de l'université Paris VI, 220p
- Vidal O., Goffé B. (1991) Cookeite $\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: experimental study and thermodynamical analysis of its compatibility relations in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **108**, 72-81

Table captions

Table 1) Means (M), standard deviation (std), minimum (min) and maximum (max) values of electron and ion microprobe analyses of cookeites found in the three main metamorphic domains of Rif and Betic chains. The number of analyses is in brackets. * one and two **ion probe analyses. The structural formulae are calculated on the basis of a fixed oxygen number (13,5) without consideration of the Li₂O content.

Table 2) Comparison of 11 cookeite formulae calculated (on 13.5 oxygens) from WDS analyses obtained using an electron microprobe (AEM) with formulae obtained from 9 EDS analyses using a TEM. All these analyses were performed in the same crystal of the late alteration cookeite shown in Fig. 3d. The 11 AEM analyses were performed on a homogeneous area of the cookeite as viewed under BSE imaging. The image of the area corresponding to the TEM analyses 2-10 is shown Fig. 6a. Cook and Kaol are TEM analyses of a pure cookeite and a pure kaolinite respectively occurring in the same crystal of cookeite. These analyses correspond to the SAED patterns shown Fig. 6c and d respectively.

Figures captions

Fig. 1) Tectonic sketch map of the Beni Mzala window showing the location of cookeite occurrences (drawn from the 1/50000 SEBTA geological map, n° 291, 1985, Service Géologique du Maroc). GM, Ghomarides nappes; TZ, Tizgarine unit; BA, Boquète de Anjera unit; BM1 and BM2, Beni Mzala units; LS, lower Sebtides.

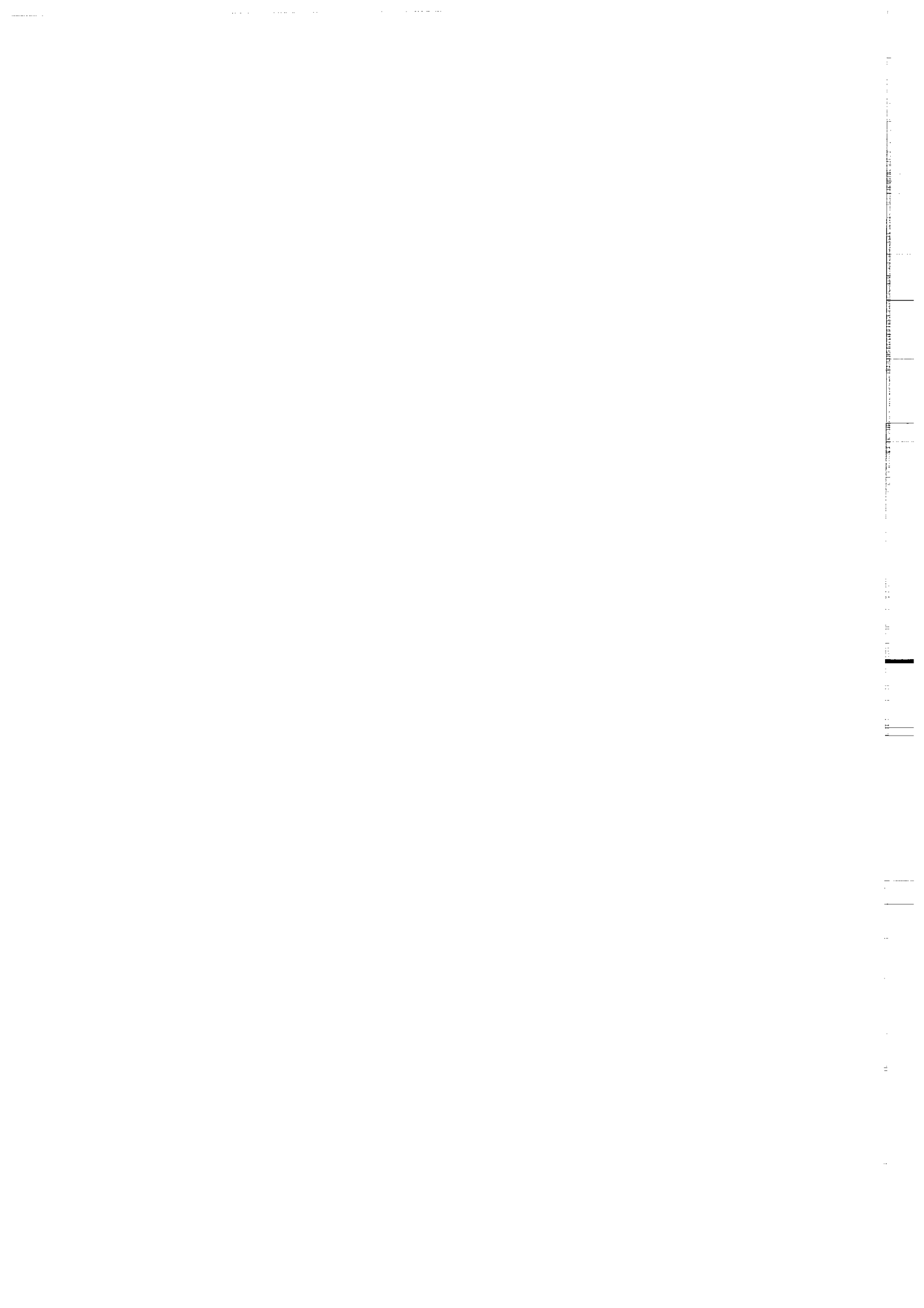
Fig. 2) Tectonic sketch map of the Central and Eastern Betic chain showing the location of cookeite occurrences (drawn from Azañón, 1994). 1, volcanites; 2, Neogene and Quaternary; 3, Nevado-Filabride complex; 4, high-grade units of Jubrique and Herradura; 5, medium grade units of Escalate and Salobreña; 6, low-grade units of Lujar and Gador; 7, base detachment of Alpujarrides; 8, normal faults in Alpujarrides.

Fig. 3) Photomicrographs of cookeite assemblages from the three main metamorphic domains of the Rif and Betic chains. All the plate are at the same scale, height = 400 μm . Chlorite (Ch), cookeite (C), micas (M), kaolinite (K), pyrophyllite (P), quartz (Q), saliotite (S). **a**, LP-LT low grade units of Tizgarine (Fig.1), cookeite is in schist foliation and in the associated shearing veins; **b**, low-grade HP-LT units of Salobreña in Sierra Alhamilla (37°01'N, 2°18'20"W, Fig.2), cookeite in intergrown with saliotite in a synfolial quartz seggregation; **c**, medium-grade HP-LT unit of Beni Mzala (BM1), cookeite occurs in association with chlorite and phengite in foliation or as late rosettes partially altered by kaolinite; **d**, medium-grade HP-LT unit of Escalate near Lujar (36°40'N, 3°20'W, Fig.2), cookeite, partially altered ky kaolinite, is associated with pyrophyllite and micas (phengite, paragonite) as late alteration product of kyanite in a synfolial quartz seggregation.

Fig. 4. plots (A) of Si versus Fe+Mg+Mn and (B) of octahedral Al versus Fe+Mg+Mn from the 76 probe-analysed cookeites from Betic and Rif chains summarized table 1. Symbols: black and white circles as used in Fig.1 and 2; stars, TEM analyses of the late alteration cookeite shown Fig. 3c and Fig.6. The plot 6c correspond to the analysis Cook. in table 2.

Fig. 5. TEM image (a) of the cookeite from Sierra Alhamilla shown Fig. 3b and (b) the corresponding selected-area electron diffraction pattern (SAED) with 00 l basal reflections only. This cookeite appears as a mechanical mixing of saliotite (sal), 1Tc pyrophyllite (Pyr) and 2L cookeite (cook).

Fig. 6. TEM images and SAED patterns of the late alteration cookeite partially altered by kaolinite shown in Fig. 3D and having its analyses listed table 2. a, TEM image of a 1x2 μ m selected area, the spots and the associated numbers correspond to the beam impact during EDS analyses listed table 2. b, corresponding SAED pattern showing the mechanical mixing of cookeite and kaolinite, the 14Å and 7Å spacing can be distinguished. c, SAED patterns of a 0.2 μ m selected area of a pure perfectly ordered 1L cookeite in the same crystal, analysis Cook in table 2. d, SAED patterns of a 0.2 μ m selected area of kaolinite occurring at the vicinity in the same TEM preparation, analysis Kaol in table 2.



III.2. Intérêt métamorphique

* *Exemple du Dauphinois*

SCHWEIZ. MINERAL. PETROGR. MITT. 73, 357-363, 1993

Occurrences de cookéite et de pyrophyllite dans les schistes du Dauphinois (Isère, France): Conséquences sur la répartition du métamorphisme dans les zones externes alpines

Cookeite and pyrophyllite in the Dauphinois black shales (Isère, France): implications for the conditions of metamorphism in the Alpine external zones

par *Michel Jullien*¹ et *Bruno Goffé*¹

Abstract

The discovery of many new cookeite and pyrophyllite occurrences in the Aalenian black shales from the Dauphinois internal zone, French western Alps, points to Alpine metamorphic conditions between 1 and 5 kbar and from 270 to 340 °C for the external area. These conditions correspond to the culmination of a prograde metamorphic history which has never left the greenschist facies. The cookeite distribution strictly limited to the Aalenian schist suggests the original presence of lithium in the sediment.

Keywords: cookeite, pyrophyllite, lithium, Aalenian, Dauphinois, metamorphism, greenschist facies, French Alps.

Résumé

La découverte de nombreux gisements de cookéite et de pyrophyllite dans les schistes noirs aaléniens de la zone dauphinoise interne des Alpes occidentales françaises apporte de nouvelles données sur le métamorphisme alpin des régions externes. L'étude des paragenèses permet la détermination des conditions du métamorphisme entre 1 et 5 kbar et de 270 à 340 °C. Ces conditions correspondent à la culmination d'une histoire métamorphique prograde n'ayant donc jamais quitté le faciès schiste vert. La distribution de la cookéite limitée au seul Aalénien suggère la présence originelle du lithium dans le sédiment.

Introduction

Les fréquentes occurrences de cookéite ($\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), chlorite alumineuse lithinifère di-trioctaédrique, dans les roches métamorphiques (GOFFÉ, 1977, 1980, 1982, 1984; SARTORI, 1988; THEYE, 1988; GOFFÉ et BOUYBAOUÈNE, 1993) et les récents travaux expérimentaux et théoriques sur ses conditions de stabilité (VIDAL et GOFFÉ, 1991), entre 1 et 14 kbar et 250 à 500 °C, permettent désormais de la considérer comme un minéral index du métamorphisme.

La découverte de cookéite et de pyrophyllite dans les schistes noirs aaléniens du Dauphinois interne, au sud de la vallée de la Maurienne, offre

la possibilité nouvelle de caractériser et de quantifier les conditions du métamorphisme alpin qui a affecté les zones externes de la chaîne.

Sur la base d'une étude de la cristallinité de l'illite, APRAHAMIAN (1988) a caractérisé un métamorphisme faible à très faible dans cette région.

Les occurrences dauphinoises de cookéite et de pyrophyllite

Une étude détaillée et systématique des séries du Lias-Dogger dauphinois a permis de découvrir de très nombreuses occurrences de cookéite et de pyrophyllite sur une vaste étendue de terrains

¹Laboratoire de géologie, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05, France.

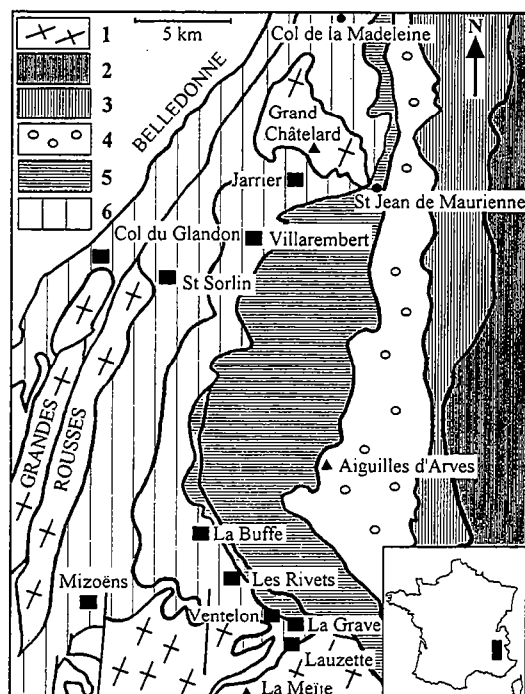


Fig. 1 Carte de répartition des occurrences de cookéite et de pyrophyllite.

Schéma structural (1/250000) établi d'après les cartes au 1/50 000 de La Grave (1976) et St Jean de Maurienne (1977), Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Orléans, France).

1, socles cristallophylliens; 2, Briançonnais; 3, Sub-briançonnais; 4, flysch des Aiguilles d'Arves; 5, Ultra-dauphinois; 6, Dauphinois, ■: occurrence de cookéite et de pyrophyllite.

schisteux depuis La Grave et jusqu'à St Jean de Maurienne (Fig. 1). Dans tous les cas, les gisements de cookéite sont strictement limités au seul Aalénien.

Les gisements dauphinois sont constitués par des schistes brun-noir luisants très riches en exsudats synschisteux de quartz et en veines laminées de calcite. Ce faciès typique permet de les distinguer facilement des différents niveaux schisteux environnants, liasiques en particulier, qui sont plus ternes et généralement plus carbonatés.

La minéralogie de ces schistes est homogène sur l'ensemble des gisements. Elle est caractérisée par une grande abondance de phyllosilicates, en association avec du quartz et de la calcite. Il s'agit principalement de la pyrophyllite, de la cookéite, des chlorites ferreuses et, en moindre quantité, de la muscovite, de la margarite et de la paragonite.

La pyrophyllite est très fréquente. Elle se présente en amas centimétriques, lamellaires ou fibreux, verdâtres et nacrés, en petites rosettes autour des exsudats de quartz ou en fuseaux dans la schistosité. La pyrophyllite fibreuse apparaît aussi dans des fentes.

Macroscopiquement l'identification de la cookéite est difficile du fait de son mélange intime avec les autres phyllosilicates blancs et les chlorites. Son aspect blanc nacré lumineux, en plaques diffus autour des quartz d'exsudation, permet néanmoins de soupçonner sa présence. Parmi les différents gisements, les plus remarquables sont ceux situés sous le village de Ventelon et aux alentours de Villarembert où la cookéite se présente en masses fibreuses centimétriques blanches et nacrées. La cookéite est le plus souvent associée aux exsudats synschisteux de quartz mais peut parfois apparaître dans des fentes de tensions. A Villarembert en particulier, elle s'observe dans plusieurs générations de fentes suggérant des cristallisations successives au cours de la déformation. La cookéite est alors cristallisée en lamelles disposées perpendiculairement aux épontes. Elle occupe la totalité de l'espace des fentes les plus fines (1 à 3 mm). Dans le cas des plus larges (0,5 à 1 cm), la pyrophyllite apparaît au cœur des fissures.

La paragonite est très rare. Elle se présente fréquemment en petits cristaux lamellaires isolés ou en amas plus importants dans des exsudats comme à Jarrier. La paragonite avait déjà été signalée dans le Dauphinois par APRAHAMIAN (1988), accompagnée exceptionnellement par la pyrophyllite ou le chloritoïde.

La margarite est très rare, en très fines lamelles de 1 ou 2 μm d'épaisseur intimement mélangées avec les micas et la cookéite dans les grandes masses de phyllosilicates. C'est dans les échantillons du site de Ventelon qu'elle a été observée le plus souvent.

La cookéite du Dauphinois

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET PÉTROGRAPHIQUES DE LA COOKÉITE

Sous le microscope, la cookéite se présente en lamelles de 0,5 à 1 millimètre d'épaisseur regroupées le plus souvent en fuseaux orientés dans la schistosité ou en petites rosettes dans les ombres de pression. Dans les grandes masses de phyllosilicates (exsudations), elle existe aussi en très fines lamelles désorientées (quelques dizaines de micromètres) mélangées avec la pyrophyllite et les micas.

En lumière naturelle elle est incolore, transparente et non pléochroïque. En lumière polarisée analysée, la cookéite se caractérise surtout par un allongement négatif, ce qui permet de la distinguer des micas ou de la pyrophyllite. Ses teintes de biréfringence sont faibles. Elles s'étendent du gris à l'orangé, les plus courantes étant dans le jaune paille du premier ordre.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES ET IDENTIFICATION DE LA COOKÉITE

La cookéite est une chlorite di-trioctaédrique qui se construit par la superposition d'un feuillet dioctaédrique de type pyrophyllite et d'un feuillet tri-octaédrique de type brucite, formant ainsi une structure caractéristique d'environ 14 Å d'épaisseur (BAILEY, 1989).

Aux rayons X, elle se distingue facilement des chlorites tri-trioctaédriques ferromagnésiennes par la valeur (1.49–1.50 Å) de la bande de diffraction d(060) qui est caractéristique de sa structure di-trioctaédrique alors que les chlorites purement trioctaédriques, comme le clinochlore par exemple, présentent des valeurs (1.54 Å) plus élevées.

Afin de faciliter la détermination de la cookéite dans les diagrammes de rayons X sur poudres, quand celle-ci est mélangée à d'autres chlorites, nous avons appliqué la méthode proposée par FRANSOLET et SCHREYER (1984) pour la sudoïte et utilisée par THEYE (1988) sur la cookéite. Cette méthode consiste à calculer le rapport R des intensités diffractées: $R = I_{003}/(I_{002} + I_{004})$. Ce rapport se situe aux alentours de 0,7 à 0,8 pour la sudoïte et de 0,8 à 1 pour la cookéite. Pour les chlorites ferromagnésiennes du Dauphinois, ce rapport est d'environ 0,5, valeur qui, par exemple, est caractéristique d'un clinochlore (FRANSOLET et SCHREYER, 1984). Cette méthode a été systématiquement utilisée pour déterminer la présence de cookéite.

Composition chimique de la cookéite et des phases minérales associées

Les analyses ont été réalisées sur une microsonde électronique (CAMECA SX 50, 15 kV et 5 nA) à l'université de Paris VI pour les majeurs, utilisant comme standard: Fe_2O_3 (Fe), $MnTiO_3$ (Mn), diopside (Mg, Si), orthoclase (K, Al), albite (Na), anorthite (Ca).

Le lithium a été dosé par microsonde ionique au CRPG de Nancy par E. Deloule avec la cookéite, la zinnwaldite et la lépidolite comme stan-

dard. Le dosage du lithium dans les cookéites a été effectué sur les gisements les plus importants et les plus représentatifs, Villarembert et Ventelon. Pour les autres gisements, la teneur en Li a été estimée à partir des mesures faites à la microsonde électronique en posant que le nombre d'atomes de Li est égal à 1 puf, conformément à la formule idéale et aux valeurs réelles mesurées à Villarembert.

La moyenne des analyses obtenues (Tab. 1) conduit à une formule très proche de la formule idéale $LiAl_4(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ de la cookéite (BRAMMAL et al., 1937).

ČERNÝ (1970) trouvait des variations du nombre d'atomes de Si de 2.9 à 3.2 par unité formulaire (puf) pour les cookéites de pegmatite. Sur les cookéites métamorphiques étudiées, des valeurs comparables (3.2 à 3.3) ont été obtenues. A Villarembert, des valeurs exceptionnelles de 3.4 puf ont parfois été obtenues et sont les plus élevées connues dans les cookéites.

Le nombre d'atomes d'aluminium qui varie entre 4.3 et 4.8 puf est toujours inférieur à la valeur idéale de 5. Les variations des teneurs en Si et Al sont couplées. Cette substitution Si–Al, qui n'apparaît pas totalement compensée en charge par des variations de l'ordre de 0.04 puf en Fe et Mg, substitution de type Tschermak, n'est pour l'instant pas encore élucidée et pourrait suggérer localement un mélange avec la pyrophyllite (GOFFÉ et BOUYBAOUËNE, 1993).

Le nombre d'atomes de Li varie de 0.85 à Ventelon à 1 puf à Villarembert pour des concentrations respectivement de 2.30 à 2.75 poids % de Li_2O . Ces variations sont indépendantes de la substitution Si–Al. De telles valeurs sont en accord avec celles connues par ailleurs dans les cookéites métamorphiques, entre 0.6 et 1 (GOFFÉ, 1977, 1980, 1982, 1984).

Dans les cookéites pegmatitiques, les taux d'occupation sont plus élevés et peuvent atteindre 1.7 puf (QUENSEL, 1937), soit une concentration de 4.33 poids % de Li_2O . Les cookéites de la pegmatite de Dobra Voda (ČERNÝ et al., 1971) ont été réanalysées ici avec les mêmes critères et sont présentées dans le tableau d'analyses afin de permettre les comparaisons. Ces taux élevés pourraient alors s'expliquer par une substitution limitée du Li dans le site tétraédrique de l'aluminium (ČERNÝ, 1970).

Dans les cookéites métamorphiques analysées, les taux d'occupation du Li ne dépassent jamais la valeur idéale de 1 puf et une substitution tétraédrique Al/Li, même limitée, est ici à exclure. Les très faibles quantités de Na et K sont probablement liées, dans la plupart des cas, à des intercroissances micacées.

Tab. 1 Analyses microsonde électronique et ionique.

ANALYSES																			
Minéral	Cook	Cook	Cook	Cook	Cook	Cook	Pheng	Pheng	Pheng	Pyr	Pyr	Pyr	Chlor	Chlor	Chlor	Chlor	Ctd	Parag	Parag
Occurr.	Dobra	Villa.	Jarr.	Grave	Lauz.	Vent.	Villa.	Vent.	Jarr.	Vent.	Villa.	Jarr.	Villa.	Vent.	Mad.	Jarr.	Mad.	Jarr.	Jarr.
SiO ₂	32.71	35.42	36.94	36.41	37.31	34.79	47.80	46.53	47.79	63.06	68.39	69.53	29.99	23.69	23.94	23.36	24.12	47.88	46.48
TiO ₂	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.34	0.09	0.00
Al ₂ O ₃	43.19	44.31	46.12	44.50	47.49	44.17	37.40	33.27	36.42	27.27	28.87	28.85	25.18	24.97	25.85	24.76	40.51	37.76	38.55
FeO	0.00	0.20	0.09	0.01	0.02	0.20	1.01	0.39	0.20	0.01	0.00	0.03	25.71	29.61	27.78	29.59	26.10	0.19	0.40
MgO	0.00	0.14	0.16	0.00	0.00	0.16	0.50	1.13	0.14	0.06	0.04	0.05	7.04	8.61	10.07	8.33	1.13	0.11	0.07
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.04	0.05	1.03	0.06	0.02	0.00	0.00
CaO	0.02	0.06	0.14	0.00	0.01	0.06	0.00	0.05	0.27	0.09	0.12	0.04	0.05	0.00	0.00	0.07	0.05	0.34	0.80
Na ₂ O	0.02	0.02	0.19	0.00	0.00	0.06	0.78	0.52	1.20	0.00	0.12	0.05	0.14	0.02	0.02	0.06	0.00	4.49	5.57
K ₂ O	0.07	0.02	0.07	0.00	0.00	0.02	8.54	8.77	7.08	0.04	0.05	0.03	0.08	0.00	0.02	0.00	0.03	3.60	1.29
Li ₂ O	3.87	2.75	[2.76]	[2.76]	[2.76]	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	79.88	82.92	83.72	80.92	84.85	81.82	96.03	90.70	93.15	90.57	97.59	98.62	88.25	86.95	88.71	86.26	92.30	94.46	93.16
FORMULES STRUCTURALES																			
Base	14	14	14	14	14	14	11	11	11	11	11	11	14	14	14	14	12	11	11
Si	3.060	3.196	3.210	3.260	3.201	3.184	3.101	3.212	3.160	3.971	3.949	4.019	3.079	2.567	2.525	2.557	2.345	3.100	3.030
Ti	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.025	0.000	0.000
Al	4.765	4.711	4.730	4.700	4.800	4.764	2.859	2.795	2.803	2.024	1.989	1.964	3.046	3.189	3.123	3.195	4.643	2.880	2.960
Fe	0.000	0.015	0.012	0.002	0.004	0.015	0.059	0.025	0.014	0.005	0.000	0.002	2.164	2.684	2.451	2.709	2.123	0.010	0.020
Mg	0.000	0.019	0.023	0.000	0.004	0.022	0.048	0.104	0.014	0.007	0.003	0.005	1.077	1.391	1.583	1.359	0.164	0.010	0.010
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.003	0.005	0.092	0.006	0.002	0.000	0.000
Ca	0.002	0.006	0.010	0.000	0.002	0.006	0.000	0.004	0.020	0.012	0.007	0.003	0.005	0.000	0.000	0.008	0.005	0.020	0.060
Na	0.004	0.003	0.032	0.000	0.000	0.011	0.097	0.097	0.153	0.000	0.017	0.005	0.028	0.004	0.004	0.013	0.000	0.570	0.700
K	0.009	0.002	0.010	0.000	0.000	0.018	0.706	0.750	0.598	0.063	0.003	0.002	0.010	0.000	0.003	0.000	0.004	0.280	0.110
Li	1.456	0.998	1.000	1.000	1.000	0.847	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Des analyses de cookéite d'autres gisements importants du Dauphinois (Jarrier, La Grave, La Lauzette) sont figurées dans le tableau 1. Ces cookéites dauphinoises présentent des compositions remarquablement constantes sur l'ensemble des gisements découverts, ce qui pourrait suggérer une conservation des caractéristiques chimiques du sédiment originel sur de grandes distances.

Les assemblages phyllosilicatés sont très finement mélangés. Des observations réalisées en microscopie électronique en transmission (JULLIEN, M. BARONNET, A. et GOFFÉ, B., en préparation) mettent en évidence un mélange mécanique très fin (inférieur au μm) qui se traduit par des microdiffractions composites qui semblent caractéristiques des associations micacées dans le métamorphisme de bas degré. Dans des contextes comparables, mais pour des pressions plus fortes (supérieures à 8–10 kbar), on observe une solution solide parfaite entre phengite, paragonite et margarite et des microdiffractions monophasées. L'extrême petite taille des cristaux de phyllosilicates a été un handicap certain pour l'obtention de bonnes analyses.

Les pyrophyllites présentent très souvent des totaux anhydres trop élevés qui restent inexplicables mais qui sont parfaitement reproductibles sur l'ensemble des analyses pour les divers

gisements. Les formules structurales sont néanmoins caractéristiques (Tab. 1), sans impureté notable, et très proches de la formule idéale $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Les chlorites associées sont essentiellement ferreuses et présentent des X_{Mg} de 0.34 en moyenne. Elles sont très pures et ne contiennent que des traces d'alcalins et de calcium.

Les muscovites analysées présentent une substitution phengitique limitée se traduisant par un nombre d'atomes de Si qui varie de 3.08 à 3.13 puf. Les conditions analytiques (très petite taille des cristaux et donc faisceau focalisé) entraînent une perte d'alcalin (K et surtout Na) qui explique les totaux anhydres faibles (Tab. 1) ainsi que les sommes interfoliaires trop basses pour des micas (0.80 à 0.86 au lieu de 0.9 à 1). De telles analyses de phengites ne sont pas exceptionnelles et ont déjà été décrites (EL SHAZLY, A.K. et LIU, J.G., 1991; THEYE, T. et SEIDEL, E., 1991). Elles contiennent aussi en général 0.8 à 1.5 poids % de FeO et de MgO, soit 0.01 à 0.02 puf en substitution avec l'Al octaédrique. A Ventelon, les muscovites contiennent une certaine quantité de calcium, jusqu'à 1.5% de CaO, qui est probablement liée à des intercroissances de margarite.

La margarite apparaît exceptionnellement en très fines lamelles mélangées aux autres phyllosi-

licates. La petite taille des cristaux (1 à 2 micromètres) n'a pas permis l'obtention d'analyses précises à la microsonde, celles-ci étant polluées par la proximité des micas ou de la cookéite. Ces analyses présentent néanmoins de fortes teneurs en calcium (8 à 9% de CaO) qui, corrélées avec une augmentation importante de la concentration en aluminium (50 à 55% d'Al₂O₃), permettent de caractériser la margarite.

La paragonite, très fréquente à Jarrier, est le plus souvent mélangée avec les phengites ou la pyrophyllite. Les analyses sont ainsi légèrement déficitaires en Na₂O avec des concentrations de l'ordre de 4 à 6%. Dans d'autres sites, sa présence est localement suggérée par l'existence de teneurs en Na anormalement élevées (jusqu'à 3.5%) dans les muscovites (AHN et al., 1985).

Le métamorphisme

L'ORIGINE DU LITHIUM

Les occurrences les plus connues de cookéite, les pegmatites, ont donné à ce minéral et au lithium qui le détermine une forte connotation hydrothermale. Dans le cas des cookéites métamorphiques, le problème de l'origine du lithium se pose aussi.

La quantité moyenne estimée en volume de cookéite dans les schistes du Dauphinois est de 5 à 10%, ce qui correspond à une teneur d'environ 1600 à 3000 ppm de lithium. De telles valeurs ne sont pas exceptionnelles pour des sédiments argileux d'origine continentale comme le sont les schistes aaléniens. En effet, depuis la fin du Trias et jusqu'au début du Dogger, il existe une phase d'altération continentale généralisée des socles. Cette altération a entraîné le dépôt de grandes quantités de sédiments argileux lithinifères dans tout le domaine alpin (GOFFÉ, 1982), depuis les Alpes septentrionales (le Barrhorn en Suisse [SARTORI, 1988], la Vanoise...) et jusque dans les Alpes du Sud (Alpes ligures et Alpes apuanes) ainsi que dans les zones externes qui nous intéressent ici.

Les occurrences de cookéite, strictement limitées au seul niveau aalénien de la série Lias-Dogger, suggèrent que le lithium ait été un constituant originel du système. Le contenu minéralogique des fentes de tension et des schistes encaissants est identique. Cette observation va dans le sens de celles réalisées par GOFFÉ (1982) en Vanoise, et GOFFÉ et al. (1987), qui ont été interprétées en système clos et qui excluent toute origine hydrothermale. L'origine du lithium est donc à rechercher dans le sédiment lui-même. Dans le Dauphi-

nois, les migrations de Li, Al, Si ont donc été probablement limitées sur de courtes distances à l'échelle du gisement.

LES CONDITIONS DU MÉTAMORPHISME

Sur le dôme de La Mure, FISCHER et al. (1989) ont signalé de la cookéite dans des filons à carbonates et sulfures, dans le socle et sa couverture houillère. L'Aalénien de cette zone du Dauphinois externe est marneux et pas du tout métamorphique. Cette occurrence n'est pas comparable à celles décrites ici, purement métamorphique, dans le Dauphinois interne.

APRAHAMIAN en 1988, après des travaux sur la cristallinité de l'illite, a décrit dans le Dauphinois un métamorphisme de très bas degré et proposé une carte de répartition, classant la région étudiée dans l'anchizone, le faciès schiste vert typique de l'épizone étant limité au seul tégument des socles. La découverte de nombreuses occurrences de

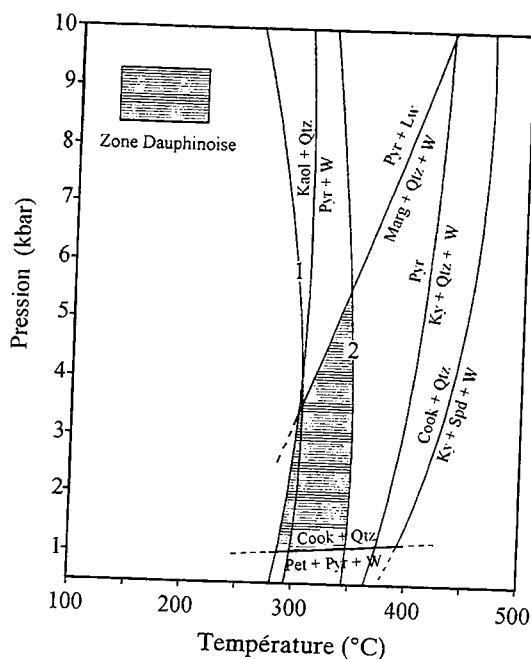


Fig. 2 Grille pétrogénétique et champ de stabilité estimé des paragenèses dauphinoises.

1: Courbe d'équilibre Fe-chlorite + Pyr =

Fe-chloritoïde + Qtz + W

2: Courbe d'équilibre Mg-chlorite + Pyr =

Mg-chloritoïde + Qtz + W

Kaol: kaolinite, Qtz: quartz, Pyr: pyrophyllite, W: eau, Lw: lawsonite, Marg: margarite, Ky: disthène, Spd: spodumène, Cook: cookéite, Pe: pétalite.

cookéite et de pyrophyllite et leur répartition indépendante de celle des socles remet en cause cette distribution du métamorphisme.

Des paragenèses comparables à celles décrites ici (hormis la cookéite et la margarite) ont été identifiées, dans les terrains aaléniens de la zone delphino-helvétique qui prolongent vers le nord la région étudiée. Il s'agit en particulier de la muscovite, de la paragonite, des chlorites ferromagnésiennes, de la pyrophyllite, associées au quartz et à la calcite, ainsi que le chloritoïde à proximité du Cormet de Roselend, près du lac du même nom, dans le Beaufortain, suggérant des températures de 315 à 355 °C pour des pressions de 2 à 4 kbar, caractéristiques d'un métamorphisme épizonal (LEIKINE et al., 1983; GÉLY et BASSIAS, 1990).

Les conditions de croissance de l'association cookéite-quartz correspondent strictement à des pressions de 1 à 15 kbar pour des températures comprises entre 250 et 500 °C (VIDAL et GOFFÉ, 1991). L'absence, même à l'état de reliques, de phases de haute pression telles que la carpholite, l'aragonite ou la lawsonite et la présence de calcite et de margarite (Fig. 2) impliquent en toute rigueur des pressions inférieures à 5–7 kbar.

Au nord des terrains étudiés, au col de la Madeleine, les schistes aaléniens contiennent du chloritoïde ($X_{Mg} = 0.072$) en association avec des chlorites ferreuses ($X_{Mg} = 0.270$), de la margarite, et de la kaolinite en reliques dans des quartz. La cookéite et la pyrophyllite sont absentes.

Les conditions P-T du métamorphisme ont été calculées à l'aide du programme GEOCALC de BROWN et al. (1988). La base de données thermodynamiques utilisée est celle de BERMAN (1988) complétée par les données de VIDAL et GOFFÉ (1991) pour le système $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ et de VIDAL et al. (en préparation) pour le chloritoïde ferreux.

Les paragenèses observées impliquent des minéraux ferromagnésiens substitués (chlorite et chloritoïde) pour lesquels on a pris en compte l'activité des pôles Fe et Mg. Les modèles d'activités employés sont explicités dans THEYE et al. (1992) pour le chloritoïde et dans VIDAL et al. (1992) pour les chlorites ferromagnésiennes dans lesquelles les lacunes possibles d'occupation des sites octaédriques ont été considérées.

Pour les minéraux ferromagnésiens, deux types de calcul ont été effectués, à partir du pôle purement ferreux et du pôle purement magnésien. Pour la réaction mettant en jeu la chlorite et le chloritoïde deux courbes ont ainsi été calculées (Fig. 2). Il existe entre ces deux courbes d'équilibre un écart d'environ 50 °C (Fig. 2) ne pouvant être entièrement expliqué par les incertitudes relatives aux données thermodynamiques (enthal-

pie). Il traduit probablement un écart à l'idéalité des solutions solides fer-magnésium dans la chlorite et le chloritoïde.

La grille pétrogénétique (Fig. 2) permet d'estimer les conditions du métamorphisme alpin qui a affecté la zone dauphinoise au sud du col de la Madeleine à des pressions inférieures à 4–5 kbar et des températures comprises entre environ 280 et 340 °C.

Le col de la Madeleine présente une paragenèse qui, avec le chloritoïde et la margarite, correspond à des températures plus élevées, supérieures à 340 °C mais strictement inférieures à 370–400 °C environ en l'absence de disthène, pour des pressions similaires.

Les conditions estimées correspondent à une évolution prograde du métamorphisme dans un faciès qui reste celui du schiste vert.

Conclusion

Les nombreux gisements de cookéite du Dauphinois constituent les premières occurrences métamorphiques de ce minéral dans le faciès schiste vert dans les Alpes occidentales. Ils montrent que la cookéite peut être un minéral commun des métagéolites et confirment son caractère de minéral index du métamorphisme.

La répartition des gisements de cookéite-pyrophyllite dans l'ensemble des terrains aaléniens du Dauphinois n'est pas liée à la proximité des socles cristallins. Cette distribution correspond à l'histoire propre du métasédiment.

Les associations à cookéite-pyrophyllite-Fe-chlorite décrites ici ont permis la détermination des conditions P et T du métamorphisme alpin des séries liasiques dauphinoises. L'extension du faciès schiste vert dans ces régions est beaucoup plus importante que ne le laissaient présager les études antérieures. C'est un métamorphisme significatif qui évolue longitudinalement par rapport à la chaîne, en augmentant du sud vers le nord avec des températures de 270 à 360 °C pour des pressions comparables de 2 à 5 kbar.

Ces nouveaux gisements nous permettent de compléter les données encore partielles sur le métamorphisme qui a affecté les zones externes du système alpin.

Remerciements

Ce travail a été soutenu par l'action d'accompagnement ECORS-1991. Nous remercions vivement C. Chopin et O. Vidal pour l'aide et les conseils qu'ils nous ont apportés. Ce manuscrit a bénéficié de la relecture critique de M. Frey.

Références

- AHN, J.H., PEACOR, D.R. et ESSÈNE, E.J. (1985): Coexisting paragonite-phengite in blueschist eclogite: a TEM study. *Amer. Mineral.*, 70, 1193-1204.
- APRAHAMIAN, J. (1988): Cartographie du métamorphisme faible à très faible dans les Alpes françaises par l'utilisation de la cristallinité de l'illite. *Geodynamica Acta (Paris)*, 2, 1, 25-32.
- BAILEY, S.W. (1989): Chlorites: structures and crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy*, 19, 347-403.
- BERMAN, R.G. (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *J. Petrol.*, 29, 445-522.
- BRAMMAL, A., LEECH, J.G.C. et BANNISTER, F.A. (1937): The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofan, Carmathenshire. *Min. Mag.*, 24, 507.
- BROWN, T.H., BERMAN, R.G. et PERKINS, E.H. (1988): GEOCALC: software for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using IBM or compatible personal computer. *Computer and Geosciences*, 14, 279-289.
- ČERNÝ, P. (1970): Compositional variation in cookeite. *Can. Min.*, vol. 10, part. 4, 636-647.
- ČERNÝ, P., POVONDRA, P. et STANEK, J. (1971): Two cookeites from Czechoslovakia: A boron-rich variety and a IIb polytype. *Lithos*, 4, 7-15.
- EL-SHAZLY A.K. et LIU, J.G. (1991): Glaucophane chloritoid-bearing assemblages from NE Oman: petrologic significance and petrogenetic grid for high P metapelites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 107, 180-201.
- FISCHER, W., GIBERGY, P. et GLASTRE, P. (1989): Découverte de cookéite ($\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) dans un filon à carbonates et sulfures du Dôme de La Mure (Isère, France). *Géologie Alpine, Grenoble*, 65, 39-44.
- FRANSOLET, A.M. et SCHREYER, W. (1984): Sudoite, ditrioctahedral chlorite: a stable low-temperature phase in the system $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 409-417.
- GÉLY, J.P. et BASSIAS, Y. (1990): Le front pennique: implications structurales d'un métamorphisme transporté (Savoie, France). *C. R. Acad. Sci. Paris, T. 310, Série II*, p. 37-43.
- GOFFÉ, B. (1977): Présence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristall.* 100, 254-257.
- GOFFÉ, B. (1980): Magnésiocarpholite, cookéite et euclase dans les niveaux continentaux métamorphiques de la zone Briançonnaise. Données métamorphiques et nouvelles occurrences. *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristall.* 103, 297-302.
- GOFFÉ, B. (1982): Définition du faciès Fe-Mg carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux. Thèse d'Etat. de l'université de Paris VI, 2 vol., 82 fig., 212 p.
- GOFFÉ, B. (1984): Le faciès à carpholite-chloritoïde dans la couverture Briançonnaise des Alpes ligures: un témoin de l'évolution tectono-métamorphique régionale. *Mém. Soc. Géol. It.* 28, 461-479.
- GOFFÉ, B., MURPHY, W.M. et LAGACHE, M. (1987): Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization during high-temperature/low-pressure metamorphism in French Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 97, 438-450.
- GOFFÉ, B. et BOUYBAOUÈNE, M.L. (1993): Compositional variations in cookeite from the Alpine metapelites: a new example from the Gibraltar Arc, Northern Morocco. *Eur. J. Mineral.*, soumis.
- LEIKINE, M., KIENAST, J.R., ELTCHANINOFF-LANCELOT, C. et TRIBOULET, S. (1983): Le métamorphisme polyphasé des unités dauphinoises entre Belledonne et Mont-Blanc (Alpes occidentales). Relation avec les épisodes de déformation. *Bull. Soc. géol. France*, (7), t. XXV, n° 4, p. 575-587.
- QUENSEL, P. (1937): Mineral from Varutrask pegmatite. VI. On the occurrence of cookeite. *Geol. Foren. Forhandl.*, 59, 262-268.
- SARTORI, M. (1988): L'unité du Barrhorn (zone pennique, Valais, Suisse). Thèse de doctorat de l'université de Lausanne, 150 p.
- THEYE, T. (1988): Aufsteigende Hochdruckmetamorphose in Sedimenten der Phyllit-Quartzit-Einheit Kretas und Peloponnes. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 68 fig, 224 p.
- THEYE, T. et SEIDEL, E. (1991): Petrology of low-grade/high-pressure metapelites from the External Hellenides (Crete, Peloponnese). A case study with attention to sodic minerals. *Eur. J. Mineral.*, 3, 343-366.
- THEYE, T., SEIDEL, E. et VIDAL, O. (1992): Carpholite, sudoite, and chloritoid in low-grade/high-pressure metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece. *Eur. J. Mineral.*, 4, 487-507.
- VIDAL, O. et GOFFÉ, B. (1991): Cookeite experimental study and thermodynamical analysis of its compatibility relations in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108, 72-81.
- VIDAL, O., GOFFÉ, B. et THEYE, T. (1992): Experimental study of the stability of sudoite and magnésiocarpholite and calculation of a new petrogenetic grid for the system $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *J. metamorphic Geol.*, 10, 603-614.

Manuscrit reçu le 4 avril 1993; manuscrit révisé accepté le 10 juin 1993.

L'intérêt de la cookéite est maintenant établi, tant sur le plan de sa répartition métamorphique et la grande extension de son champ de stabilité en pression que sur celui de ses particularités microstructurales et de sa relative homogénéité chimique. La cookéite est donc un candidat intéressant pour mettre en évidence l'influence de la pression sur les microstructures cristallines des phyllosilicates, et notamment sur les séquences d'empilement.

III.3. Polytypisme et interstratification

III.3.1. Polytypisme

Pour s'affranchir du rôle de la température, j'ai mené une étude comparative des microstructures cristallines de cookéites sélectionnées dans des domaines de pression très variés mais de températures similaires. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article soumis à "American Mineralogist". Dans cette étude, les échantillons de cookéite ont été choisis dans une gamme étroite de température (260~430 °C) mais balayant un vaste champ de pression entre 1 et 16 kbar. Ainsi, une possible influence de la pression peut être mise en évidence.

**ORDERING OF THE STACKING SEQUENCE IN COOKEITE WITH INCREASING
PRESSURE. A HRTEM STUDY.**

Michel Jullien *,**

*Laboratoire de géologie, URA 1316 du CNRS, Ecole Normale Supérieure,
24 rue Lhomond, 75231 Paris cedex 05, France

Alain Baronnet **

**Centre de recherche sur les mécanismes de la croissance cristalline, CNRS, Campus
de Luminy, Case 913, 13288 Marseille cedex 09, France

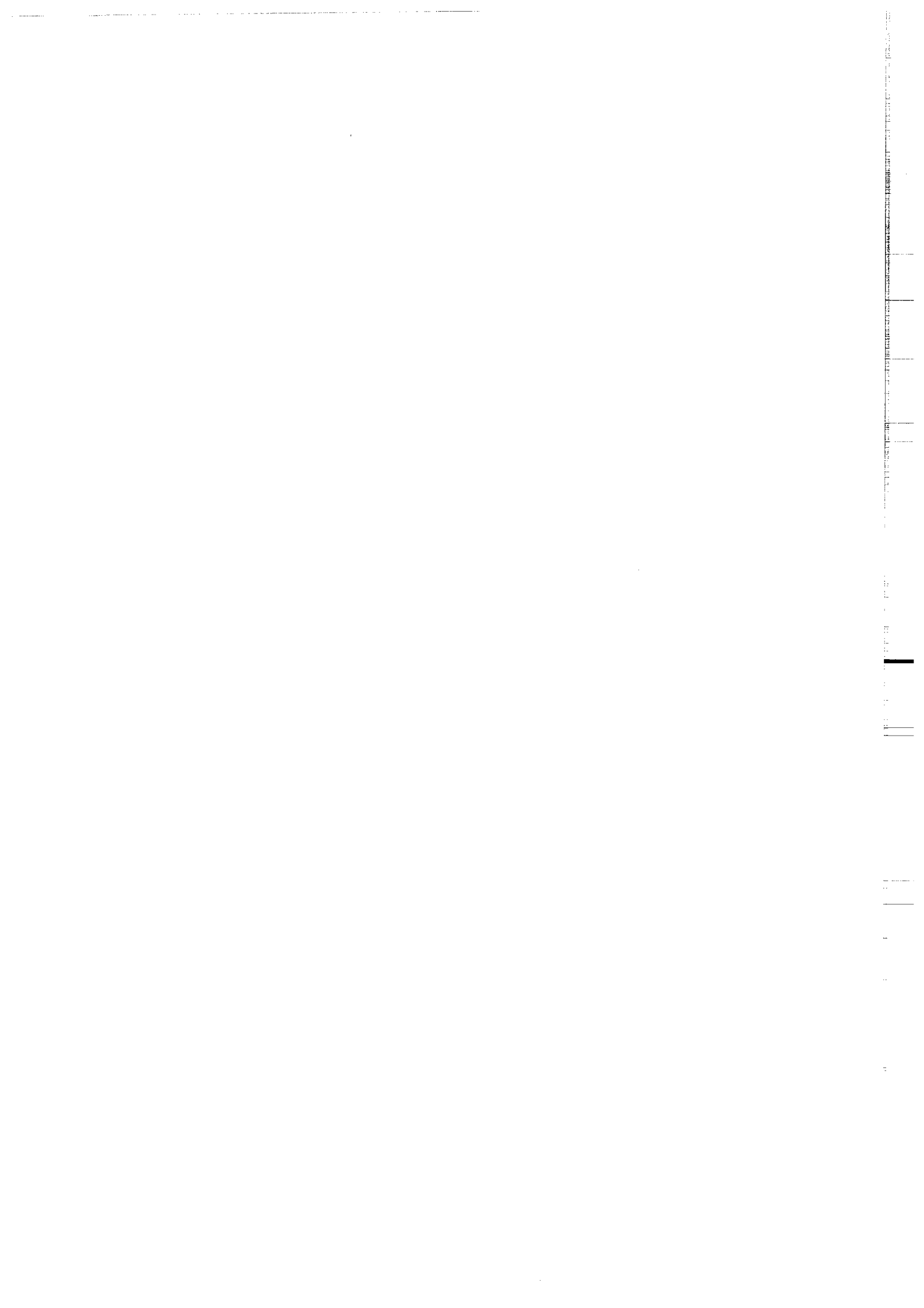
Bruno Goffé *

*Laboratoire de géologie, URA 1316 du CNRS, Ecole Normale Supérieure,
24 rue Lhomond, 75231 Paris cedex 05, France

Submitted to American Mineralogist

Abstract

To explore the role of pressure on the stacking-sequence ordering of the cookeite chlorite, a systematic TEM study of stacking microstructures has been conducted on natural samples from pegmatitic and metamorphic environments representing a large pressure field versus a relatively narrow temperature one. The low-P and low-T conditions (1-5 kbar, 280-350 °C) are represented by late-growing cookeites from pegmatites and by cookeites from low-grade metapelites. For the high P conditions (5-16 kbar, 280-430 °C) cookeites samples from metapelites and metabauxites were selected. Combining selected-area electron diffraction (SAED) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) imaging, it is shown that the polytypes evolve from fully semi-random type to fully ordered types under increasing total pressure. By the way, both the polytype repeat distance (from 1 to 5



layers) of basic structures and the diversity of repeats increase with pressure. Above some 10 kbar, long-period polytypes (LPP), up to at least 14 layers in repeat, coexist with perfectly ordered basic structures. These LPP are rather the rule than the exception. For up to five-layer polytypes a thermodynamic control is more probable than a screw dislocation control as a generating mechanism. Neither the unique type of intralayer stacking (Ia) nor the single-layer subcell volume measurements helped to understand better the role of pressure on the ordering process. Clearly, the regular polytypes of cookeite behave as polymorphs as remarkably sensitive to total pressure. This work opens the possibility that some chlorites may be as rich as some biotites with regard to complex polytypism.

Introduction

Cookeite is a di,triocahedral chlorite of ideal formulae $\text{LiAl}_3 \text{Si}_3\text{Al O}_{10}(\text{OH})_8$ (Brammal et al., 1937). It is usually reported as a late low-pressure, low-temperature alteration product of various Li-bearing minerals like spodumene, petalite or lepidolite in pegmatitic and hydrothermal environments (Lacroix, 1915; Cerny, 1970; Cerny et al., 1971). Cookeite occurs also frequently in a wide variety of metamorphic rocks essentially at low temperatures. It has been reported in low-grade, low-pressure metapelites (Hillier & Theye, pers.comm., 1992; Jullien & Goffé, 1993; Bouybaouène, 1993; Azañon, 1994; Goffé et al., submitted), in a medium-grade, medium-pressure metabauxites (Sartori, 1988), in medium-grade, low-pressure metabauxites (Vrublevskaia, 1975), and in low-grade, high-pressure metapelites and metabauxites (Goffé, 1977, 1979, 1980, 1982, 1984; Goffé et al., 1987; Theye, 1988; Bouybaouène, 1993; Azañon, 1994; Goffé et al., 1994; Goffé et al., submitted).

Polytypism of chlorites unit layer is well known, in particular after numerous X-ray studies (Bailey & Brown, 1962, Brown & Bailey, 1963; Shirozu & Bailey, 1965; Eggleston & Bailey, 1967; Lister & Bailey, 1963; Bailey, 1980, 1988; Vrublevskaia et al., 1975; Spinnler et al., 1989; Bailey & Lister, 1989). The

investigation of layer stacking sequence needs HRTEM observations and only few studies analysed it (Schreyer et al., 1982; Veblen & Ferry, 1983; Veblen, 1983; Maresch et al., 1985; Bons & Schryvers, 1989; Ferrow et al., 1990). These works are restricted to essentially disordered trioctahedral species, . Schreyer et al. (1982) reported a 5-layer sequence in clinocllore. The discovery of a singular perfectly ordered two-layer cookeite in very-low-grade high-pressure metapelites (Goffé et al., 1994) suggests a possible influence of pressure on polytypism.

Factors which are likely to influence the layer stacking sequence and polytypism are essentially temperature, pressure, composition and chemical variability of the layer. The dioctahedral chlorite cookeite shows a remarkably constant composition versus trioctahedral species and its stability field established by Vidal & Goffé (1991) exhibits a large pressure extent, from 1 to 16 kbar, over a narrow temperature range, between 280 and 450 °C. Therefore, cookeite is a valuable candidate to investigate the influence of the pressure alone on polytypism.

This work attempts to characterize microstructural adaptations to increasing pressure in cookeite samples for which formation temperature and chemical composition are confined within a narrow range. We have studied the pressure influence on the layer stacking sequence as related to stacking order, using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), imaging, selected-area electron diffraction (SAED) and analytical electron microscopy (AEM) techniques. The conditions of formation have been determined by independent petrological techniques using metamorphic paragenesis and thermodynamic treatment.

In addition, we used X-ray diffraction to determine each cookeite structural type (Bailey and Brown, 1962) and unit-cell volumes.

Experimental techniques

Chemical analyses have been obtained using electron microprobe for the major elements and ion microprobe for lithium (cf. Table 2 for working conditions). HRTEM

was performed using the JEOL 2000FX electron microscope (200kV accelerating voltage, side -entry, double $\pm 30^\circ$ tilt-HR specimen holder, point to point resolution of 2.8 Å). TEM specimens were extracted from standard petrographic thin sections (30 μm thick) glued by Lakeside resin onto a glass slide. Microdrilling of 3 mm-disks was performed on selected areas and single-hole TEM Cu-grid were glued on them with a thin film of Araldite resin. The whole is carefully removed with TEM tweezers from the thin section after gently heating the Lakeside resin. They are then thinned down to the perforation by ion-beam milling process (IMMI-5, GATAN 600 Duomill, 5kV).

We explored and characterized each sample by selected-area electron diffraction (SAED), before recording 1D or 2D lattice imaging using HRTEM. Diffractions and imaging techniques are similar to those detailed in Baronnet (1992).

The same electron microscope was operated at 200 kV for HRTEM imaging, electron diffraction and microanalyses. Analytical electron microscopy (AEM) was performed with a TRACOR NORTHERN energy dispersive (EDS) X-ray spectrometer (TN5502, serie II, Si(Li) detector with a Be window) with raw data reduced by the SMTF procedure. Experimental $K_{\text{x,Si}}$ factors are calibrated against layer silicate standards. In fixed transmission mode, the analytical spot size diameter is ranged from 200 to 800 Å in order to limit beam damages on minerals. These analyses are qualitative and semi-quantitative and allowed us to identify the mineral species under the electron microscope, mainly through their Al/Si atomic ratio.

The high Li and OH contents of cookeite make it very unstable under the electron beam. To avoid these difficulties we used a low-light camera (LHESA EM LH 4086) equipped with a YAG converter to explore our TEM grid and adjust the best imaging conditions under very low illumination. HRTEM images are recorded after quick focussing of the electron beam.

X-ray diffraction powder patterns were obtained using a 114.6 mm Gandolfi camera with Cu $K\alpha$ radiation, indexing after Bailey & Lister (1989). The unit-cell parameters, volumes and indexing have been refined using the Appleman & Evans (1973) program.

	Rocks types and Area	Setting outline of cookeite samples	Minerals associated with cookeite	Index minerals in neighbouring rocks, metamorphic evolution	P-T conditions and geotherm	Ref
F	Metapelites and Metabauxites. Western Crete, Phyllite-Quartzite unit, (Greece)	Cookeite occurs in rocks and in associated synfolial quartz segregations	Diaspore or quartz, pyrophyllite, chloritoid, lawsonite, phengite, paragonite, calcite, hematite	Glaucofane, Fe,Mg carpholite, chloritoid, paragonite, aragonite. Blueschist facies. Relicts of saliotite.	P=12-17 kbar T=370-400 °C 8-9°/km	9
E	Metapelites. Betic chain, Eastern Alpujarrides, Alhamilla unit (Spain)	Early synfolial cookeite occurs in quartz-segregations, in equilibrium with pyrophyllite, aragonite and saliotite. Replacement of partially retrograded saliotite by paragonite, cookeite and calcite.	Quartz, pyrophyllite, saliotite, paragonite, phengite, aragonite/calcite, ankerite.	Mg carpholite, aragonite, kaolinite; Very low temperature blueschist facies.	P>10-12kbar T=280-330 °C 9-10°/km.	8
D	Metabauxites. Western Alps, Briançonnais cover, Ligurian Alps (Italy)	Associated with the other sheet silicates in the main foliation of the rocks. It can be included in Mg-carpholite. It does not occur in the associated veins.	Diaspore or quartz, pyrophyllite, Fe-chloritoid, Fe,Mg-carpholite, chlorite, phengite, paragonite, hematite.	Glaucofane, lawsonite. Blueschist facies following by a cooling decompressionnal PT-path.	P> 8-10 kbar T=350-380 °C 11°/km.	7
	Metabauxites. Western Alps, Briançonnais cover, Western Vanoise (France).	Cookeite occurs in rocks and veins.	Diaspore or quartz, pyrophyllite, Fe-chloritoid, Fe,Mg-carpholite, chlorite, lawsonite, phengite, paragonite, ankerite, hematite.	Lawsonite, aragonite. Blueschist facies followed by a cooling decompressionnal PT-path.	P=8-10 kbar T=350-380 °C 13°/km.	6
C	Metabauxites. Western Alps, Briançonnais cover, Barrhorn, (Switzerland).	In equilibrium in the paragenesis or associated with pyrophyllite as a late breakdown product of kyanite.	Diaspore, pyrophyllite, kyanite, Fe-chloritoid, chlorite, Zn-staurolite, epidote, margarite, paragonite, muscovite, calcite.	Green amphibole, garnet, albite, chlorite; high grade greenschist facies.	P=4-6 kbar T=400-450 °C 28°/km.	5
B	Metapelites. Western Alps, Dauphinois zone (France)	Intimately intergrown with the other sheet-silicates in synfolial quartz segregations.	Quartz, pyrophyllite, chlorite, phengite, paragonite, margarite, calcite	Low-grade greenschist facies.	P=1-5 kbar T=270-340 °C 33°/km.	4
	Metapelites. Rif chain, Sebtiides, Tizgarine unit (Morocco)	Intimately intergrown with muscovite and chlorite in synfolial quartz segregations.	Quartz, chlorite, muscovite, paragonite, calcite.	Low grade greenschist facies.	P=1-3 kbar T=300°C 50°/km	3
	Metapelites. Variscan Belt; western Brittany, Plougastel (France)	Hercynian syntectonic veins.	Quartz, chlorite, muscovite, calcite	Pyrophyllite, chlorite; low grade greenschist facies.	P=1-2 kbar T=300 °C 60°/km	2
A	Pegmatites. Dobra Voda (Tcheck Republic); Castelnau de Brassac (Tarn, France); Greenwood (Maine, USA)	Related to granitic intrusion. Late growing, precipitated from late hydrothermal fluid alteration of Li-bearing minerals like rubellite or spodumene.	Quartz, lepidolite, muscovite, albite, rubellite, F-apatite, cassiterite, topaze, garnet.	LP-LT conditions.	P=1-1.5 kbar T=300-350 °C 90°/km.	1

Table 1

Sample charaterisation along with petrological data relevant to the P-T conditions of cookeite formation. Last column numbers refer to references listed below:

1: Cerny et al., 1971; Arsandaux, 1901; Penfield,1893; 2: Paradis et al., 1983; Theye & Hillier, pers com, 1993; 3: Goffé et al., submitted; 4: Jullien & Goffé, 1993; 5: Sartori, 1988; 6: Goffé, 1977, 1979, 1982; Goffé et al. , 1987; Saliot & Velde 1982; Gillet & Goffé, 1988; 7: Goffé, 1980; 1982, 1984; Messiga et al., 1982; 8: Goffé et al. , 1991, unpub. data; Goffé et al., 1994; Goffé et al., submitted; 9: Theye, 1988; Theye et al, 1992; Jolivet et al., submitted.

Samples origin and description

To assess P influence on cookeite crystalline microstructures, we choose 11 samples from six P-T domains corresponding to six typical P-T conditions (A, B, C, D, E, F, Table 1, Fig. 1) ranging between 1 and 16 kbar and around 300-400 °C. Crystal chemistry, chemical variability of cookeite have been detailed in some previous works (Eggleston & Bailey, 1967; Cerny, 1970; Bailey & Lister, 1989; Jullien & Goffé, 1993; Goffé et al., 1994, Goffé et al., submitted).

For low-T, low-P conditions, 3 late-growing cookeites from pegmatitic environments (A) were selected: Greenwood (Maine, U.S.A), Castelnau de Brassac (Tarn, France), Dobra Voda (Western Moravy, Tcheck Republic).

For the higher P conditions, 8 metamorphic samples coming from 5 P-T domains (Table 1) have been used. We have determined for each group of samples a P-T domain of stability (Fig. 1) and so representative geotherms are deduced (Table 1). Petrological criteria, metamorphic P-T conditions and references are grouped in Table 1. The P-T determinations have been obtained after a compilation of previous work and completed by actual or ongoing studies. In the Figure 1, the P-T location of each group of samples is an average of previous determinations and most recent work.

Pegmatite of Dobra Voda has been described by Cerny et al. (1971). Cookeite occurs in pearly white fine lamellar clusters and in micrometric to millimetric radial rosettes around lepidolite. Cookeites from Dobra Voda present the highest Li_2O octahedral content of this study (Table 2): 3.87 wt % (ion microprobe analysis) for 1.46 li per formula unit (p.f.u). This high value is typical for pegmatitic environments and Cerny (1970) proposed a limited $3\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ tetrahedral substitution with a maximal value around 0.2 p.f.u. For the Maine sample, as in the Tarn, the cookeite is located at the alteration boundary of rubellite or spodumene (Lacroix, 1915), associated with lepidolite, quartz and apatite.

We studied 3 metamorphic samples from low-grade greenschist facies (B), formed between 1 and 5 kbar and 300-350 °C. Cookeites from Tizgarine (Morocco)

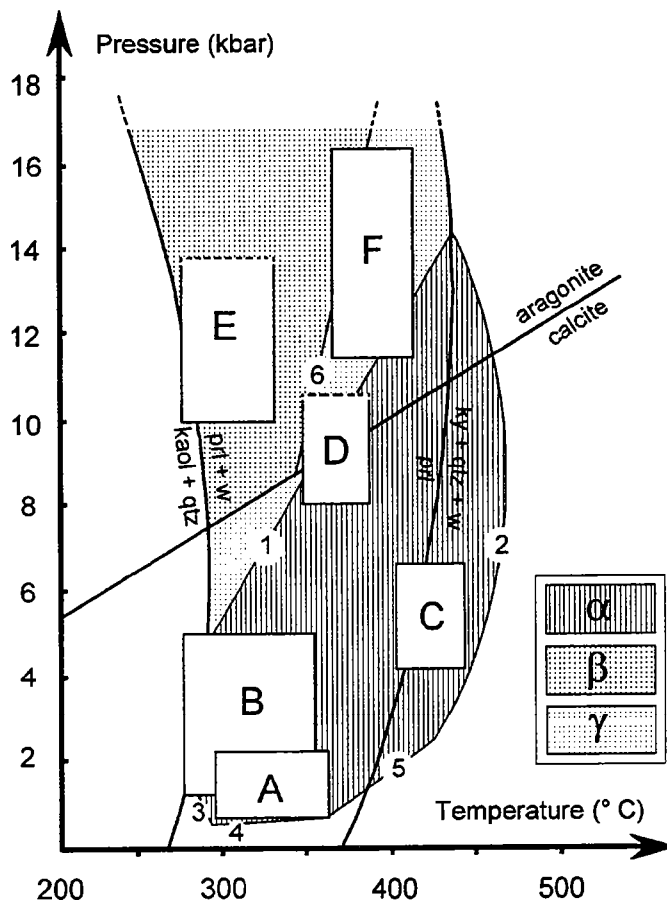


Figure 1: The main P-T domains sampled

α , Calculated stability field of the association cookeite + quartz, after Vidal & Goffé (1991); β , Metamorphic P-T conditions for rocks which contain the association cookeite + saliotite, estimated after Goffé *et al.* (1994); γ , Cookeite + quartz metastable (without spodumene)

Reactions in the LASH system (Vidal & Goffé, 1991) limiting the stability field cookeite + quartz: 1, cookeite + quartz \rightarrow spodumene + pyrophyllite + H_2O ; 2, cookeite + quartz \rightarrow spodumene + kyanite + H_2O ; 3, cookeite + quartz \rightarrow bikitaite + pyrophyllite + H_2O ; 4, cookeite + quartz \rightarrow petalite + pyrophyllite + H_2O ; 5, cookeite + quartz \rightarrow petalite + andalousite + H_2O .

Reaction in the FMASH system (Vidal *et al.*, 1992) limiting at high temperature the domain cookeite + saliotite (Goffé *et al.*, 1994): 6, carpholite \rightarrow chloritoid + quartz + H_2O .

occurs in fine intergrowths associated with muscovite and chlorite. Ion-microprobe analyses show a low Li_2O content (1.95 wt %) in regard of the theoretical value (2.85 wt %). A high Fe+Mg content (Table 2) is probably linked to fine-scale intergrowths of ferromagnesian chlorite (Goffé *et al.*, submitted). In the Dauphinois zone, cookeite occurs in Aalenian metapelites. Li_2O content ranges between 2.30 and 2.75 wt % (Table 2) close to the theoretical value. In this occurrence, the highest Si content for a cookeite (3.4 p.f.u) has been reported (Jullien & Goffé, 1993). All the phyllosilicates, like in Tizgarine, are intimately intergrown and the chemical variability is explained by fine-scale mechanical mixing (Jullien & Goffé, 1993), as confirmed in this study. Sample from Brittany is the sole sample that did not undergo the Alpine metamorphism. These Devonian schists have been metamorphosed during the Hercynian multiphase orogenesis with possible kinetic problems related to this long metamorphic history. Its high Fe content (Table 2) is mechanically linked to a great amount of iron oxide in schists.

The metamorphic field (C) corresponds to the high-grade greenschist facies (Table 1) with a sample of metabauxite from Barrhorn (Briançonnais cover, Swiss Western Alps). The P-T formation conditions determined by Sartori (1988) are highly constrained by the paragenesis (Table 1). The Fe-rich cookeites from Barrhorn present the lowest Li_2O content (1.68 wt %) of this study. This Li-deficiency can be explained by the $2\text{Li}^+/(\text{Fe},\text{Mg})^{2+}$ substitution (Cerny, 1970).

The two samples from the blueschist facies (D), western Vanoise and Liguria, come from the same geological unit (the Briançonnais cover) as in Barrhorn, with the same metabauxite geochemical environment. The presence of Fe,Mg-carpholite and aragonite is evidence for higher pressures. In the Vanoise; the P-T conditions (8-10 kbar, 350-380 °C) are well constrained by its association with index minerals like Fe-chloritoid, Fe,Mg-chlorite and lawsonite (Table 1). The preservation of high-pressure phases during exhumation is explained by cooling during decompression, classical for the Briançonnais cover (see Table 1 for references). In Liguria, the appearance of glaucophane reveals pressures higher than in the Vanoise ($P > 8-10$ kbar) and explains

Analyses											
Sample	Dobra	Tarn	Maine	Britt.	Moroc.	Dauph.	Barrh.	Van.	Alh.	Crete1	Crete 2
SiO ₂	32.71	37.98	36.68	34.98	34.60	35.42	35.12	36.70	33.66	36.88	35.16
TiO ₂	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.03
Al ₂ O ₃	43.19	45.63	46.72	45.85	43.61	44.31	44.48	47.35	43.88	47.92	45.30
FeO	0.00	0.00	0.05	1.30	1.12	0.20	0.63	0.81	0.43	0.62	0.01
MnO	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.04	0.03	0.02
MgO	0.00	0.03	0.01	0.07	1.16	0.14	0.92	0.31	0.09	0.07	0.04
CaO	0.02	0.01	0.03	0.02	0.08	0.06	0.09	0.00	0.04	0.05	0.07
Na ₂ O	0.02	0.01	0.00	0.00	0.09	0.02	0.05	0.00	0.15	0.04	0.18
K ₂ O	0.07	0.01	0.02	0.02	0.07	0.02	0.15	0.00	0.07	0.04	0.06
Li ₂ O	3.87	****	****	****	1.95	2.75	1.68	2.14	2.28	****	****
Total	79.88	81.07	81.07	82.40	82.72	82.92	83.33	87.31	80.64	85.73	81.07
Structural Formulae										Li₁₄ Si₃Al O₁₀ OH₈	
Oxygen	14.00	13.50	13.50	13.50	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	13.50	13.50
Si	3.060	3.272	3.172	3.102	3.163	3.196	3.179	3.161	3.137	3.127	3.147
Ti	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.002
Al	4.762	4.633	4.762	4.792	4.699	4.711	4.745	4.806	4.819	4.788	4.779
Fe ⁺⁺	0.000	0.000	0.004	0.096	0.086	0.015	0.048	0.058	0.034	0.044	0.001
Mn	0.000	0.000	0.003	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.003	0.002	0.002
Mg	0.000	0.004	0.001	0.009	0.158	0.019	0.123	0.040	0.013	0.009	0.005
Ca	0.002	0.001	0.003	0.002	0.008	0.006	0.009	0.000	0.004	0.005	0.007
Na	0.004	0.002	0.000	0.000	0.016	0.003	0.009	0.000	0.027	0.007	0.031
K	0.009	0.001	0.002	0.002	0.008	0.002	0.018	0.000	0.008	0.004	0.007
Li	1.456	****	****	****	0.717	0.998	0.612	0.741	0.854	****	****
Total	23.29	21.41	21.45	21.50	22.86	22.95	22.76	22.81	22.90	21.48	21.50

Table 2

Chemical composition of cookeites. Analyses have been performed with the Camebax and SX50 electron microprobes (Cameca) at the University of Paris VI (15kV, 10 nA beam conditions) using as standards Fe₂O₃ (Fe), MnTiO₃ (Ti), diopside (Mg, Si), orthoclase (K, Al), albite (Na), anorthite (Ca), with electron beam diameter around 2 μm. Lithium analyses have been made using the ion microprobe (Cameca) at Nancy CRPG, with lepidolite, zinnwaldite and cookeite previously analyzed (B. Goffé) as lithium standards.

****: no measured.

the lack of pressure upper limit on P-T domain (D) (Fig. 1). Cookeites from Western Vanoise exhibit low Li_2O content of 2.14 wt % (Table 2) which, associated with high Al content (47.35 wt %), can be explained by the $3\text{Li}^+ / \text{Al}^{3+}$ octahedral substitution (Cerny 1970). In the sample from Liguria, cookeite presents locally high (Fe+Mg) content (4-5 oxide wt %).

The sample from Alhamilla (Fig. 1) presents a dramatic contrast between pressure and temperature ($P > 10-12$ kbar, $T = 280-320^\circ\text{C}$) in the very-low-T blueschist facies (E). Here the influence of the pressure is magnified. Goffé et al. (1994) explained the singular P-T stability field of cookeites from Alhamilla by the occurrence of saliotite, the regular 1:1 mixed-layer cookeite/paragonite (Goffé et al., 1994). For the estimated conditions ($P > 10-12$ kbar, $T \sim 300^\circ\text{C}$) the association spodumene + pyrophyllite could be expected (Vidal & Goffé, 1991). Coexistence of cookeite and saliotite suggests that spodumene can not occur in the LASH system at low temperature (Goffé et al., 1994). Because of kinetics, nucleation of spodumene is probably hampered under these P-T conditions and cookeite would therefore be metastable (Vidal & Goffé, 1991; Goffé et al., 1994). Cookeite from Alhamilla presents medium Li_2O content of 2.28 wt % (Table 2) associated with detectable Na_2O content (0.15 wt %) probably due to fine-scale intergrowths of cookeite with paragonite and/or saliotite (Goffé et al., 1994).

The domain (F) represents the highest pressures of this study: $P = 12-16$ kbar. In the Phyllite-Quartzite unit (Western Crete, Greece), cookeite appears in two kinds of metamorphic occurrences. In metabauxites, cookeites are close to the ideal formula (Table 2) and not shows the FeMg enrichment observed in the Barrhorn, Vanoise or Liguria. In metapelites, some cookeites present occasionally significant amount of Na_2O , around 0.2 wt %, explained by fine-scale intergrowths paragonite. During this study, a second occurrence of saliotite has been identified in Crete where it seems to be relictual (Goffé et al., 1994).

hkl	I	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)
002	90	14.130	14.122
004	60	7.061	7.061
006	80	4.702	4.707
102	30	4.480	4.463
020			4.465
$\bar{1}11$			4.460
008	70	3.531	3.530
00,10	10	2.824	2.824
$\bar{2}02$	50	2.558	2.574
200			2.560
131			2.549
$\bar{2}04$	60	2.506	2.505
204			100
213	2.317		
142	2.011		
00,14	5	2.008	2.006
$\bar{1}2,12$			2.004
$\bar{2}28$	30	1.963	1.974
208			1.964
$\bar{1}0,14$			1.958
$\bar{2}40$	3	1.682	1.682
21,11			1.683
02,16	10	1.637	1.641
20,12			1.637
$\bar{1}55$			1.633
060	60	1.488	1.489
162			1.417
$\bar{2}0,18$	5	1.415	1.415
00,20			1.412
20,16	10	1.371	1.378
068			1.371
14,16			1.306
20, $\bar{2}0$	3	1.300	1.304
04,18			1.295 a

hkl	I	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)
002	90	14.130	14.102
004	70	7.061	7.051
006	80	4.711	4.700
020			4.474
$\bar{1}11$	20	4.460	4.457
008	70	3.527	3.526
028	20	2.763	2.769
108			2.754
200	50	2.559	2.557
131			2.552
$\bar{2}04$	50	2.500	2.500
204	90	2.317	2.318
213			2.315
046	5	2.019	2.020
20, $\bar{1}0$			2.016
142	30	1.962	2.015
208			1.962
$\bar{2}40$	5	1.685	1.683
$\bar{3}11$			1.683
151			1.682
$\bar{2}0,14$	50	1.491	1.681
060			1.491
$\bar{2}2,16$	5	1.455	1.455
21,15	5	1.417	1.417
$\bar{2}3,15$			1.415
$\bar{2}0,18$			1.412
$\bar{3}48$	10	1.307	1.307
14,16			1.306
$\bar{3}0,16$			1.304 b

Table 3a

X-ray powder diffraction pattern of cookeite from the Vanoise (France).

Unit-cell dimensions: $a = 5.150$, $b = 8.945$, $c = 28.404$ Å, $\beta = 96.79^\circ$. Space group C2/m. Gandolfi camera, 114.6 mm diameter, Cu K α radiation. Indexing after Bailey & Lister (1989) and refined using the Appleman & Evans (1973) program. Intensity estimated visually.

Table 3b

X-ray powder diffraction pattern of cookeite from Maine (U.S.A.).

Unit-cell dimensions: $a = 5.158$, $b = 8.926$, $c = 28.450$ Å, $\beta = 96.88^\circ$. Space group C2/m. Same conditions as in Table 3a.

X-ray data

The crystalline structure of chlorite is well known and possible structural subunits are well documented (Bailey & Brown, 1962; Eggleston & Bailey, 1967; Bailey, 1988). X-ray diffraction criteria for identification of dioctahedral chlorite as the cookeite are described in Bailey (1980) and Bailey & Lister (1989) and used below. The di-trioctahedral structure of cookeite is characterized by a strong $d(060)$ XRD line near 1.49 \AA (for 1.54 \AA in the case of tri-trioctahedral clinochlore).

The great majority of cookeite specimens studied previously were sampled in pegmatitic environments and exhibit the most common Ia structural unit in the terminology of Bailey & Brown (1962). The IIb form has been exceptionally described (Cerny et al., 1971) in cookeite of the Dobra Voda pegmatite (Czech Republic) studied here. Bailey & Lister (1989) observed cookeite with IIb structural unit in pegmatite from Norway (Maine, U.S.A).

During this study, we have not observed any other IIb form. The pegmatites from Tarn (France) and from Greenwood (Maine, U.S.A) present the Ia structural unit, in good agreement with the previously determined structure in Greenwood pegmatite (Bailey & Lister, 1989). The metamorphic cookeites all exhibit the classical Ia structural unit, whatever the P domain of occurrence. For instance, the Gandolfi patterns of the 2-layer Vanoise and Brittany cookeites both show the typical Ia form (Table 3a and 3b), with a strong $d(204)$ diagnostic line around 2.32 \AA . Accordingly, the increasing pressure does not modify the type of structural units in cookeite. We confirm here that the Ia form is the most common one for cookeite, whatever the geological context. This structure and particularly the reasons for its stability have been detailed by Bailey & Brown (1962) and Bailey & Lister (1989).

The room conditions unit-cell parameters a , b , c and the unit-cell volumes of two-layer cookeites are plotted in Figure 2 as a function of formation pressure. The absence of variation with P suggests that the expected contraction of the single layer at high pressure is entirely relaxed at room pressure.

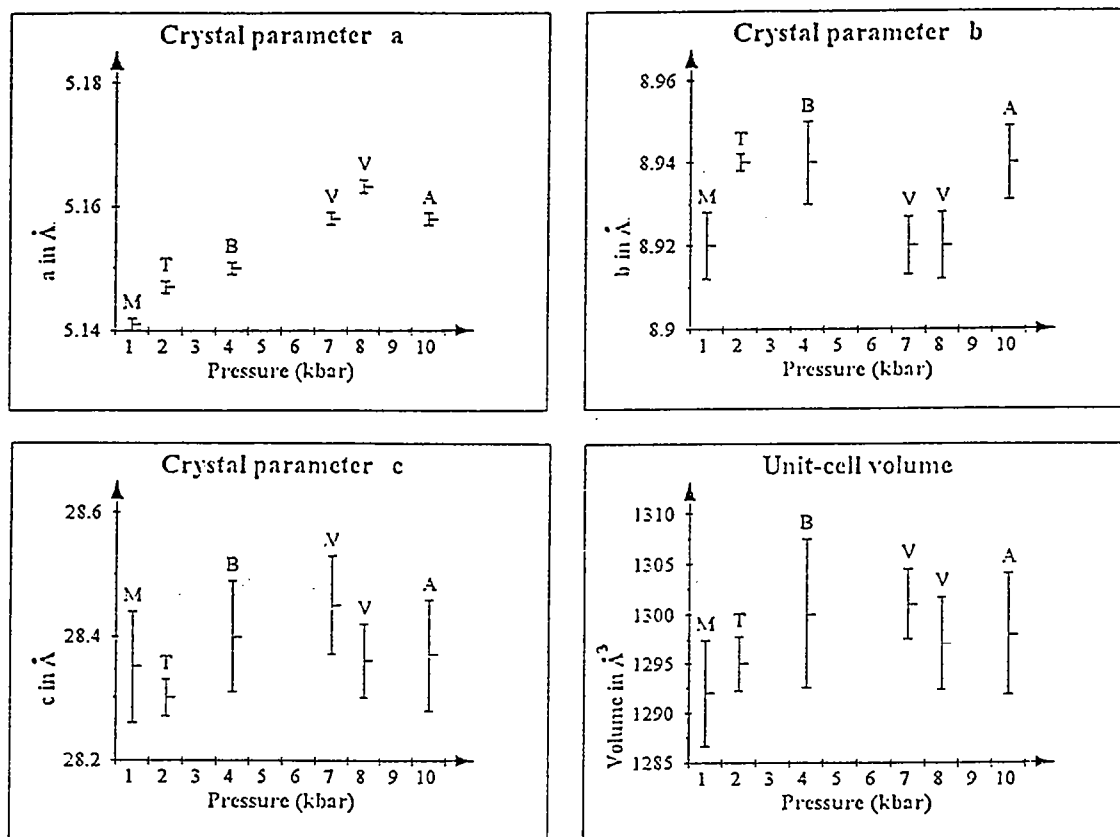


Figure 2

Cookeite unit-cell parameter as a function of formation pressure.

M: Maine; T: Tarn; B: Brittany; V: Vanoise; A: Alhamilla

Obviously the microstructural adaptation to the increase of pressure does occur neither in the type of structural unit nor in tractable unit-cell differences. Therefore, we explore the layer stacking sequences in what follows.

SAED AND HRTEM results

Crystalline microstructures resulting from cookeite layer stacking sequence are reported from specimens ranked according to increasing formation pressure. Special attention is paid to cookeite polytype periodicity, twinning and to randomly distributed stacking faults within those sequences (degree of disorder). This is made through orienting systematically numerous cookeite grains of each specimen so that $00l$ and hk_l ($k \neq 3n$) diffraction rows are simultaneously excited for each single crystal.

As usual, commensurate periodicity of polytypes is determined from the reciprocal periods of equispaced diffraction spots along hk_l ($k \neq 3n$). In contrast, the qualitative amount of randomly distributed stacking faults is estimated from continuous diffusion streaks connecting to these spots along the same layer lines.

Twelve regular, non equivalent, one-layer polytypes (Bailey & Brown, 1962; Spinnler et al., 1984) may exist whereas the number of possible six-layer stacking structures may be as large as 10^{12} (McLarnan, 1981). If these theoretical numbers may be somewhat reduced by observation of the projected stacking sequence along the viewing direction, this is far from sufficient to give a unique solution regarding the 3-D stacking sequence. The classical Ramsdell's notation could not be used also because the symmetry of the polytype is not sufficiently constrained by a single structure projection (HRTEM image) or diffraction pattern (SAED). Therefore we will only designate our polytypes as NL, with N as the number of layers in the repeat, and L for layer.

Particular care has been taken to insure representativity of the SAED patterns given in Figure 3. It turns out that each single SAED represents well all cases for low pressure (disordered) samples whereas integration of a set of them is necessary for

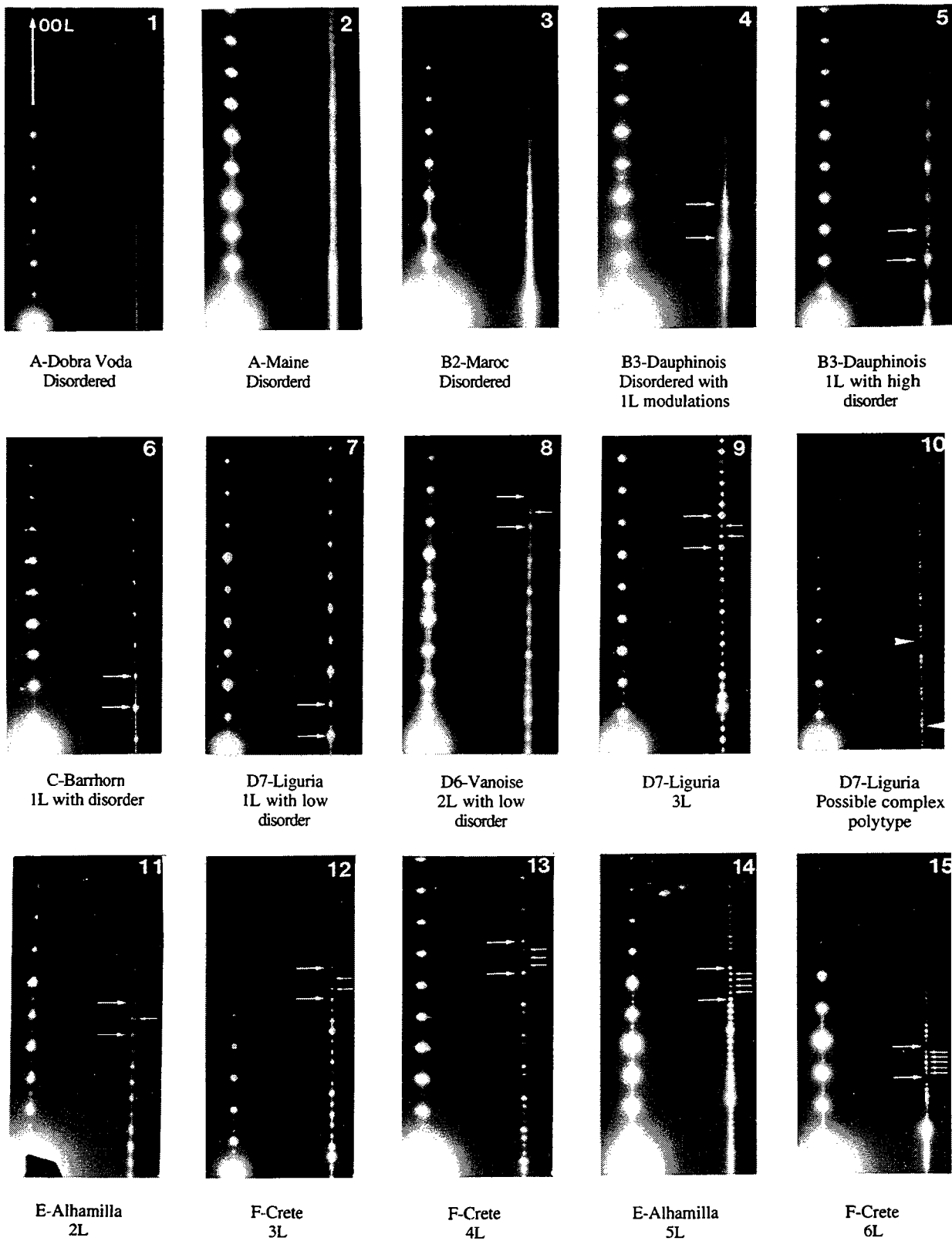


Figure 3

Image matrix of parts of the cookeite single-crystal SAED patterns recorded along $[100]$ or $\langle 110 \rangle$ zone axes. Capital letters preceding the crystal location refer to P-T domains as defined in Fig. 1 and 8 and in Table 1.

high pressure samples (well ordered structures for which syntactic coalescence of polytypes is pronounced). All our observations are presented from low to high pressures. For comparisons, the most significant SAED patterns are grouped on the diffraction table (Fig. 3), with specimens identified as in Table 1.

Pegmatitic cookeites

The cookeites from pegmatites display a great amount of disorder in their stacking sequences. This is marked by SAED diffraction patterns exhibiting extreme and continuous streaking along $k \neq 3n$ diffraction rows (Figs. 3.1 and 3.2). A high-resolution image of the Tarn cookeite (Fig.4) shows 14 Å thick chlorite layers stacked without any periodicity along c^* . Occasionally the 1L polytype with a lot of stacking faults appears as intensity reinforcements with 14Å^{-1} periodicity along streaks in limited areas of the Maine sample. However the great majority of cookeites from pegmatite are highly disordered.

Metamorphic cookeites

Cookeites from low-grade greenschist facies (B) display SAED patterns characteristic of highly disordered stacking sequences (Figs. 3.3, 3.4 and 3.5) with extreme streaking along rows with $k \neq 3n$, similar to those shown previously for pegmatites. Cookeites from the Dauphinois area and Brittany exhibit diffraction patterns with continuous streaking in the $hk/$ layer with $k \neq 3n$ and, in some cases, diffuse intensity modulations appear, with maxima at one-half or at one-third of the 1L reciprocal spacing, associated with heavy streaking. These diffractions indicate significant statistical 1L, 2L or 3L local ordering in semi-random cookeite.

In the high-temperature greenschist facies (C), we observed clearly the appearance of ordered 1L cookeite with persistent disorder materialized on diffraction patterns by weak streaking which links 1L spots (Fig.3.6).

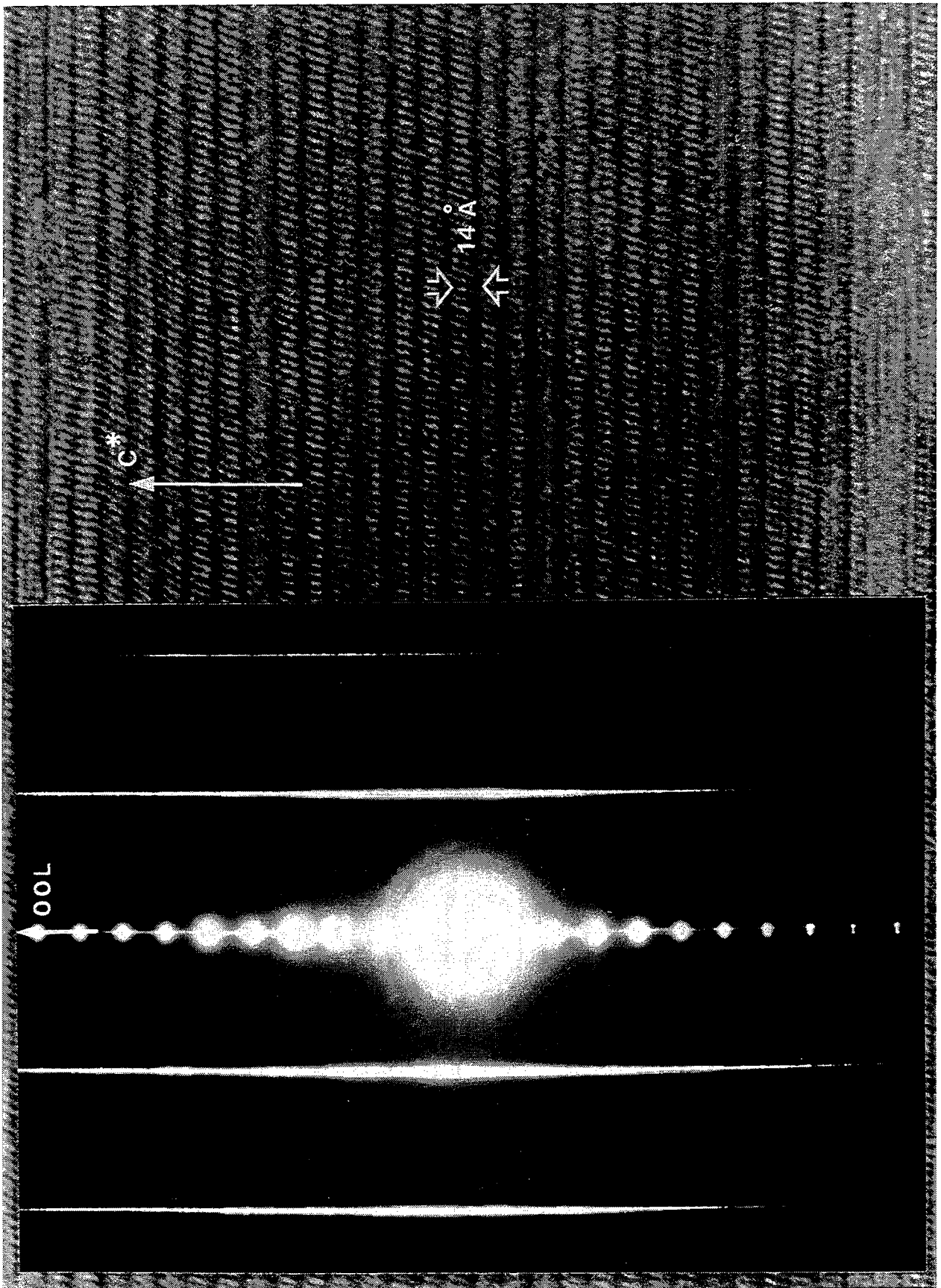


Figure 4

High-resolution lattice image of the cookeite from Castelnau de Brassac pegmatite (Tarn, France). Fully semi-random stacking as indicated by continuous hk ($k \neq 3n$) streaks and spotty $06l/33l$ row lines (not shown).

Cookeites from low-grade blueschist facies (D) exhibit the somewhat disordered 2L polytype in Vanoise (Fig. 3.8) or 1L (Fig. 3.7), 2L twinned, 3L (Fig. 3.9) in Liguria with rather sharp SAED patterns without or with faint streaks between Bragg reflections. Slightly disordered 1L and 2L modulations appear only in limited areas. First traces of poorly defined long-period (complex) polytypes do appear probably also in Liguria (Fig. 3.10), but neither the equispacing of superstructure reflections nor the commensurability of these spacings are fully ascertained.

For the low-temperature blueschist facies (E), in the sample from Alhamilla, all the cookeites are almost perfectly ordered. The most common structure is the 2L polytype (Fig. 3.11). However a rather large number of Alhamilla crystals display two reproducible five-layer stacking sequences as shown as SAED in Fig. 3-14 and HRTEM images in Figures 5 and 6. With $5 \times 14 \approx 70 \text{ \AA}$ repeat distance along c^* , they may be qualified already as long-period polytypes. From intensity profiles recorded across the layers it may be suggested that the first 5L stacking sequence is built up by the regular piling up of the former 2L and 3L stacking sequences (Fig. 5). The other five-layer polytype (Fig. 6) displays a stacking sequence made up by four consecutive layers in seemingly parallel orientation and the fifth in a fault position with respect to the former. Therefore this complex polytype looks like a periodically faulted 1L stacking sequence. Occasionally some of the repeats are randomly faulted as seen in Figure 5 and regular polytype blocks on both sides of the fault are not in "phase registry": integral multiples of two layers immersed in a five-layer structure. Cookeite short- and long-period polytypes are frequently intergrown in the Alhamilla samples. Furthermore thin slabs of disordered stacking usually connect ordered regions. Pyrophyllite and cookeite are also frequently intergrown and/or occur as individual grains separated by low-angle rectilinear grain boundaries (Fig. 5). The $(00l)$ lattice fringes are markedly rectilinear as seen also from lack of arching of $00l$ reflections. This indicates total lack of bending deformation of the layer silicates.

In the medium-temperature blueschist facies (F), we described two samples from Western Crete (Phyllite-Quartzite Unit) which have been annealed under the

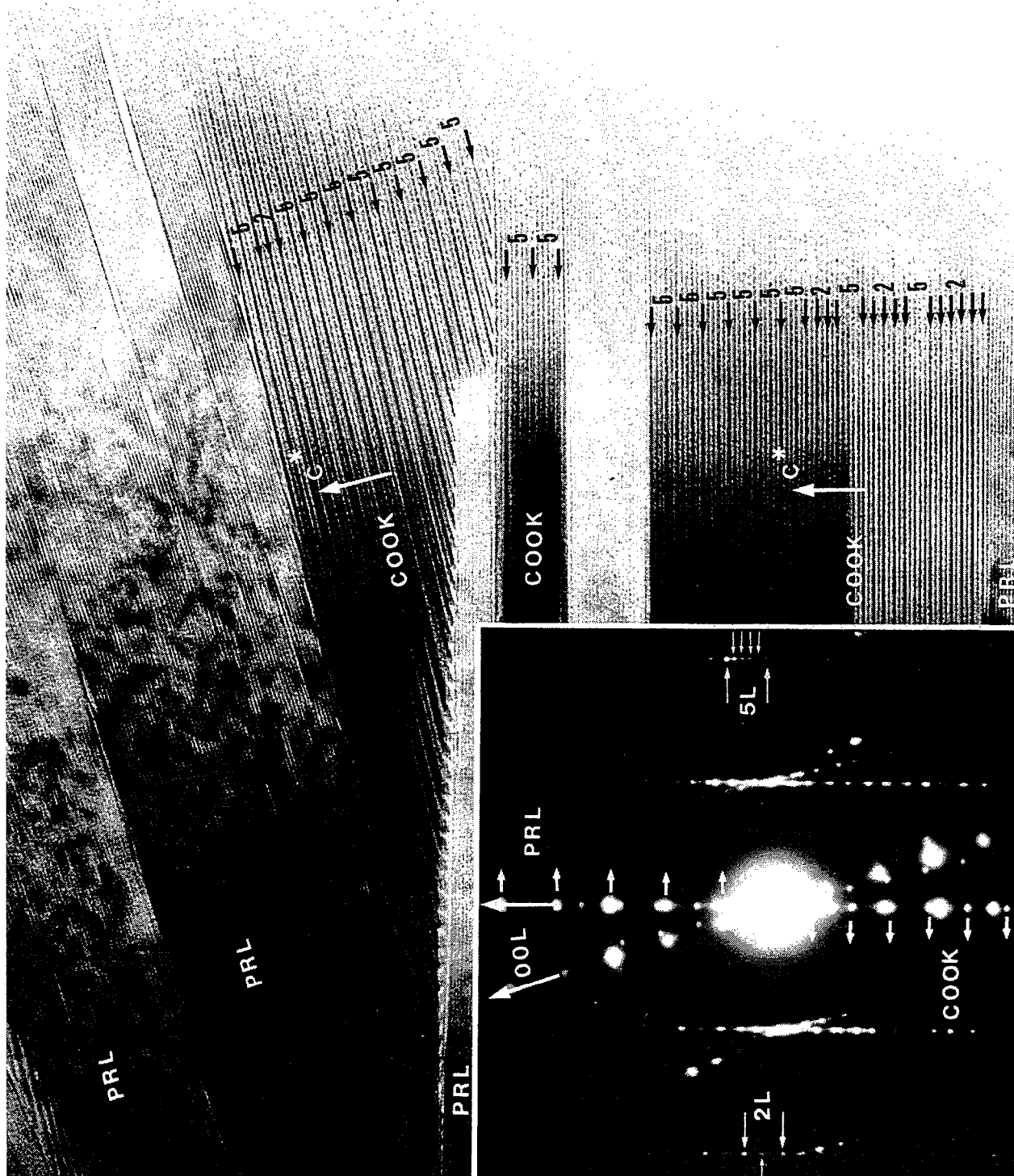


Figure 5

Typical cookeite-pyrophyllite HP assemblage showing twice the same 5-layer cookeite polytype (3+2 layers) in two different orientations separated by a sharp grain boundary (Alhamilla, Betic Chain, Spain). 2L polytype occurs in parallel contact with the lower 5L sequence. Insert: global SAED pattern with pyrophyllite $(9.3\text{\AA})^{-1}$ and cookeite $(14\text{\AA})^{-1}$ intergrowth visible on 00l diffraction lines and the 5L and 2L structures of cookeite seen along first and second lateral row lines.

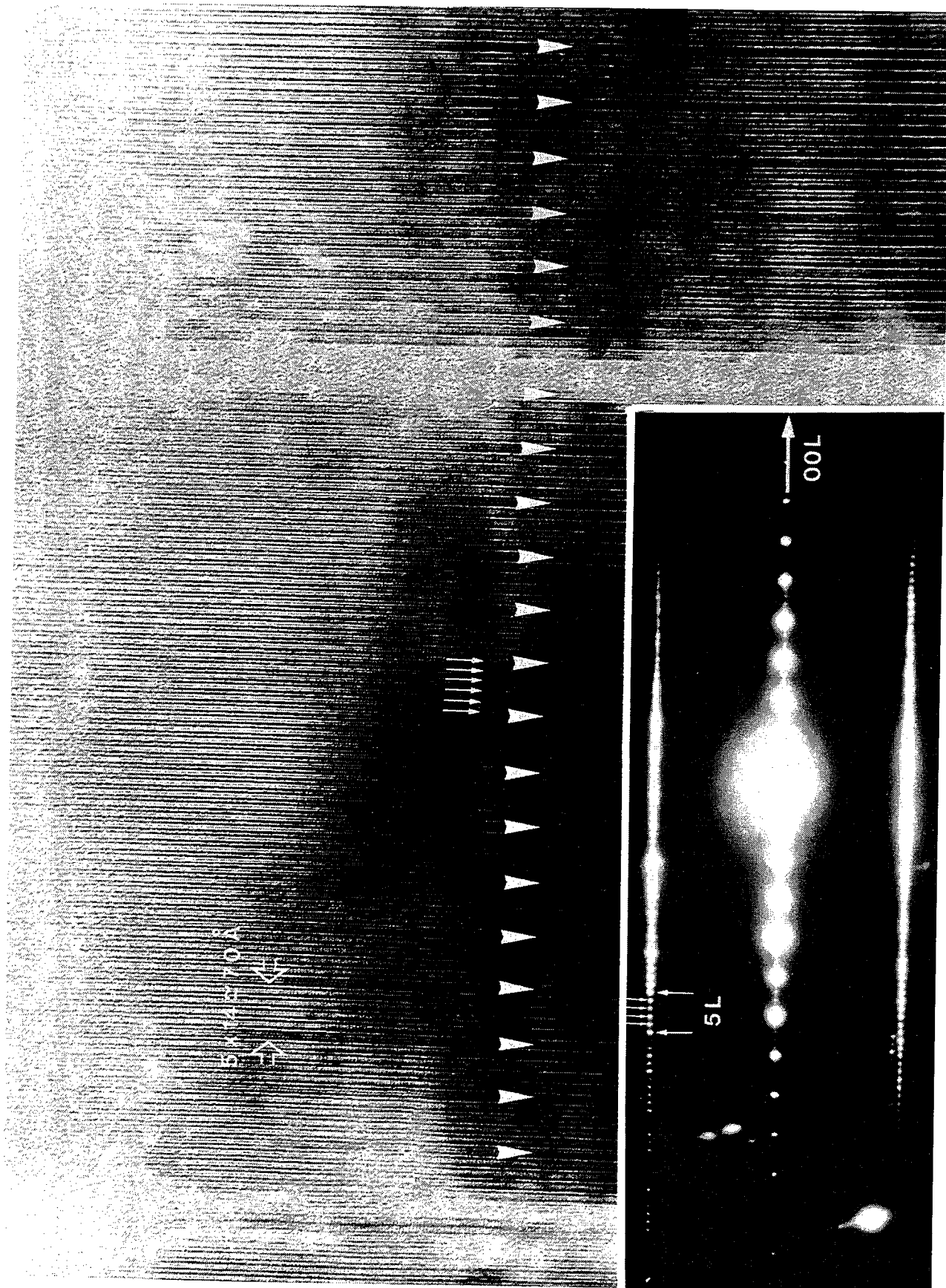


Figure 6

Second type of 5-layer cookeite complex polytype (4+1 layer) repeating more than 30 times its stacking sequence in the original micrograph (Alhamilla, Betic Chain, Spain) and its attached diffraction pattern.



same P-T peak conditions (370-410 °C, 12-16 kbar) but represent different geochemical environments, i.e. metapelite (silica-rich) and metabauxite (alumina-rich). In any case, these cookeites are highly ordered without any statistically significant stacking disorder. The short-period polytypes are either the 1L, 2L, or the heavily twinned 2L polytype. Rare stacking disorder is confined to transition zones between various long-period polytypes as noticed before. We observe the 3L short-period modification (Fig. 3.12), 4L (Fig. 3.13), 6L (Fig. 3.15), 8L (Fig.7), 10L and probably 14L complex polytypes. The latter are usually in syntactic coalescence and have a perfectly ordered stacking sequence each. As an example, the high resolution image of the 8-layer cookeite polytype (Fig.7) exhibits a well ordered sequence except for very few stacking errors which do not cause out-of-phase positioning of the ordered sequence on either side of it.

Discussion and conclusion

All of the SAED-HRTEM results are summarized in Figure 8. For the cookeite crystals considered here that crystallized under peak P-T conditions (exclusive of pegmatites) or close to them, pressure plays a very significant role on layer-stacking ordering. Although this effect is progressive, we can tentatively distinguish three pressure ranges with regard to the types of polytypic structures:

- i) a low pressure range up to say 5 kbar (A and B fields, Fig.1 and 8) in which semi-random disorder largely prevails,
- ii) a medium pressure range such as $5 < P < 10$ kbar (C and D fields) where the short-period polytypes 1L and 2L appear as affected by a decreasing amount of randomly distributed stacking faults with increasing pressure, and
- iii) a high pressure range with $P > 10$ kbar (upper D, E and F fields) where layer stacking order largely dominates as intimate coexistence of mainly 2L and 3L short-period polytypes with long-period polytypes the repeat distances of which may

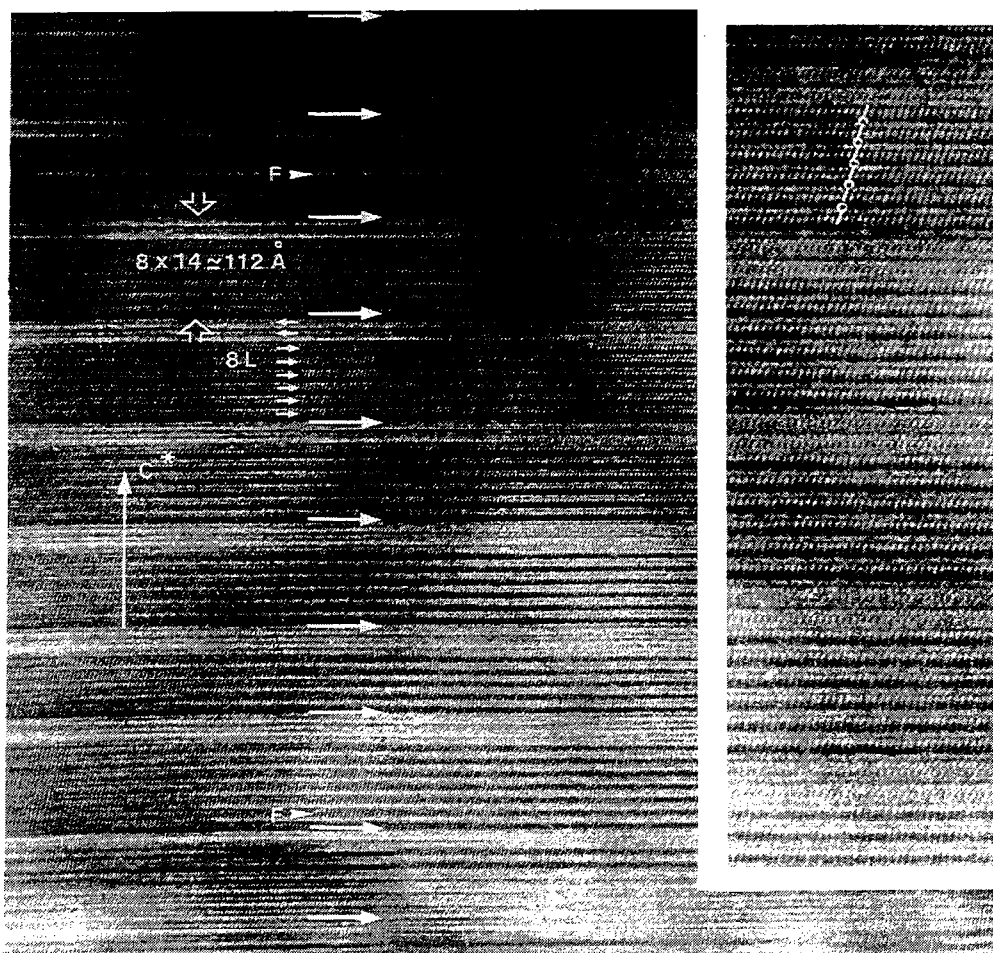
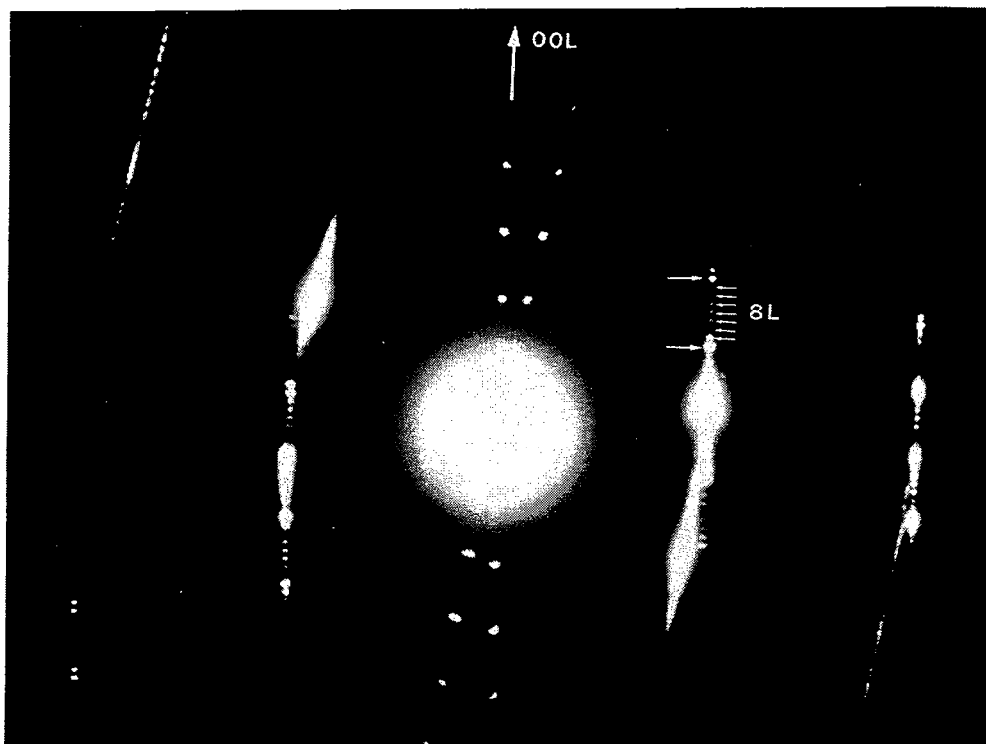


Figure 7

High-pressure cookeite 8-layer complex polytype (6+2 layers) showing up as a periodic multiple twin (Western Crete, Greece). Some stacking faults alter the sequence but keep the periodic background in perfect registry. The SAED pattern clearly resolves the 8-layer periodicity and also shows that another cookeite grain also displaying complex polytypism entered the selection aperture with poor orientation.

exceed 14 layers. The first (five-layer) complex polytype in a chlorite has been reported by Schreyer et al. (1982) in a clinoclone. The present work points out that complex polytypes may be found in great variety in certain chlorites as they are in some micas (biotites, lepidolites, zinnwaldites, etc.).

We did not try HRTEM image simulations to unravel the 3-D complex stacking sequences because of the huge number of input trial structures giving the same projection along [100] or $\langle 110 \rangle$. Nonetheless a naive inspection either of the intensity distribution along superstructure diffraction rows or of the contrast sequences in the TEM images along and across the cookeite layers suggests that 1L, 2L or 3L form most of the stacking sequences of complex polytypes, i.e. they behave as basic structures (Baronnet and Kang, 1989). The long-distance periodicity is due to the periodic occurrence of stacking faults in these basic structures. This is reminiscent to what is found in trioctahedral micas (e.g. Ross et al, 1966; Takeda and Ross, 1975; Bigi and Brigatti, 1994), and more generally in almost all compounds exhibiting complex polytypism, e.g. SiC, ZnS, CdI₂ (Baronnet, 1989; Pandey and Krishna, 1982).

The origin(s) of stacking ordering under pressure remains largely open. We thought first about the possibility that the single layer unit-cell could be shrunk under pressure, mainly along the c^* -axis because of the rather compressible hydrogen bonds connecting the 1:1 to the 2:1 sublayers of the chlorite structure. No significant effect is noticed at room conditions. This means that this shrinkage, if any, is fully relaxed during uplift to room pressure. This possibility is supported by the systematic use of pressurized cells to study *in situ* the high pressure hydrogen bonding geometry of related structures like lizardite (Mellini and Zanazzi, 1989) and brucite (Parise et al, 1994). It is tentatively proposed that specific distortions in the atomic structure under high isostatic pressure would induce and propagate ordering more easily through the structure because of the more pronounced "hard sphere" behaviour of the atoms. A crystallographic study of cookeite under pressure would be desirable to clarify this point. Long-period polytypes in this chlorite call upon the long-range mechanism involved. Among thermodynamic and kinetic theories (e.g. review by Baronnet, 1992)

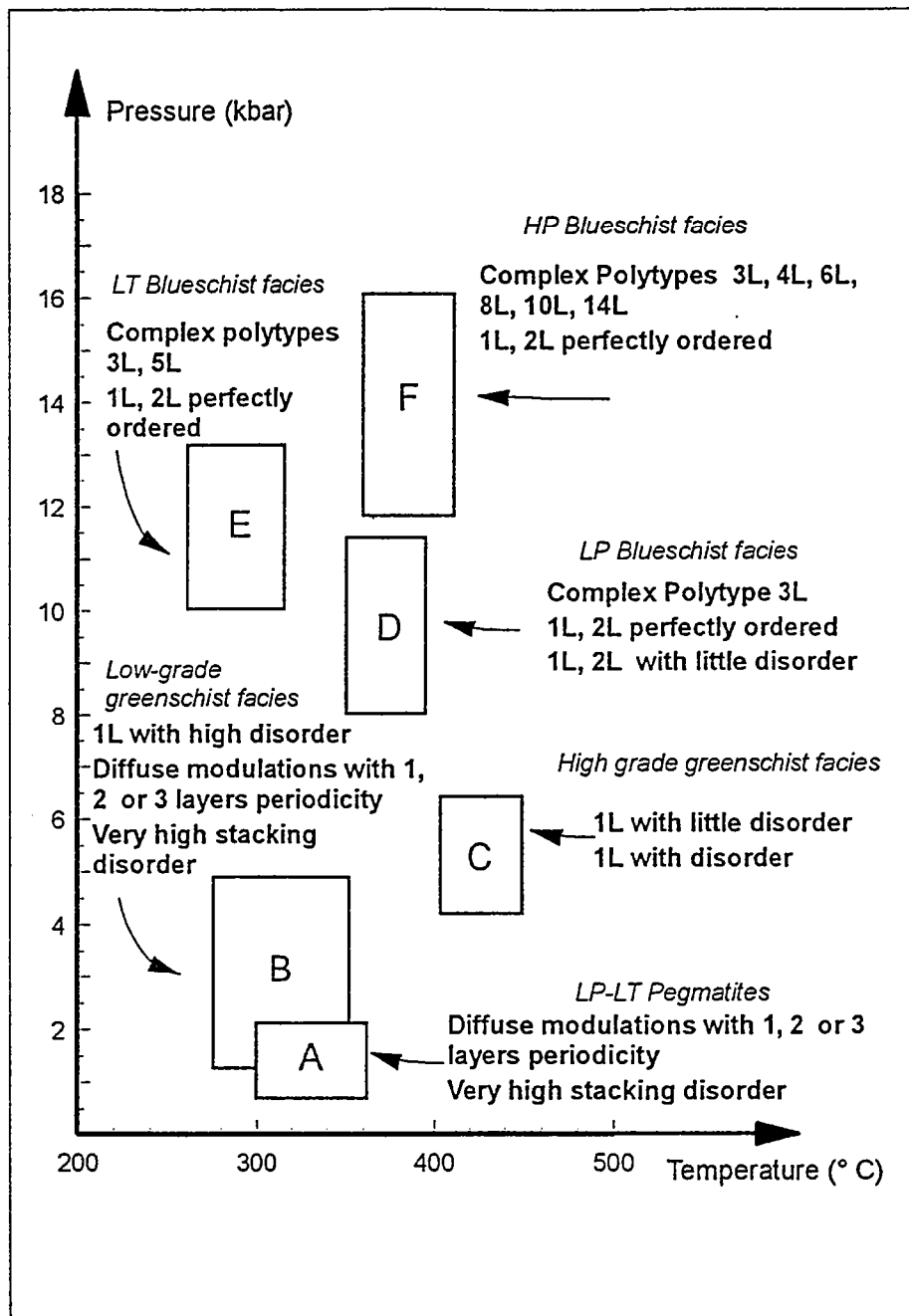


Figure 8: Layer-stacking ordering in cookeite

Diagrammatic summary of SAED-HRTEM results plotted as a function of P-T metamorphic conditions as given in Table 1

the spiral growth mechanism of (001) faces with (Pandey et al, 1982) or without (Baronnet, 1975) a stacking fault included in the exposed ledge of the dislocation has been successful to account for the generation of most mica complex polytypes. However, in the present case of high-P cookeites, well-equilibrated grain boundaries are not parallel to (001) faces so that free growing spirals would hardly develop. Furthermore the abundance and reproducibility of the two types of 5L polytypes is not easily explained by spiral growth. It is not clear why a specific Burgers vector, five layers in length, would occur so frequently inside any possible 1L, 2L or 3L basic structures. From the above considerations we expect that cookeite polytypes up to 5 layers in repeat may be basic structures, i.e. they may correspond to structures with a possible pressure stability domain each. Whether they are formed during crystal growth or during solid-state phase transformations is not ascertained.

In addition more variety types of long-period polytypes at the highest pressures rather suggests more a screw-dislocation-controlled origin. The dislocation-controlled periodic slip process originally reported for ZnS (Mardix et al, 1968; Mardix, 1986) would be a valuable candidate. Note that randomly distributed stacking faults within an otherwise regular sequence ordered at long distance are not incompatible with screw-dislocation-controlled ordering. Moreover stacking faults nucleating independently but not extending too much each on a spiral ramp may create such a disorder. This process would leave the ordered matrix "in registry" across the faults. This agrees with our observations.

It may also be mentioned that the exceptional ordering observed in high-P cookeite has been maintained during the rock uplift. This means that no deformation occurred during that stage as testified by the total lack of bending and kinking in the chlorite. Last but not least this work points out the apparent insensitivity of the ordering behaviour to the chemistry of the rock system (siliceous or aluminous). Combined with the almost constant stoichiometry of cookeite, this suggests that cookeite polytypism/polymorphism could be used as a potential geobarometer.

References

- APPLEMAN, D.E.; EVANS, H.T. (1973) Indexation and least-squares refinement of powder diffraction data. U.S. National Technical Information Service, Document PB216208
- ARSANDAUX, M. H. (1901) Sur quelques minéraux des environs de Brassac (Tarn, France). *Bulletin Société française de Minéralogie*, 24, 428-432.
- AZAÑÓN, J.M. (1994) Metamorfismo de alta presión/baja temperatura, baja presión/alta temperatura y tectónica del complejo Alpujarride (Cordilleras bético-rifeñas) Tesis Univ. Granada, 332 pp.
- BAILEY, S.W. (1980) Structure of layer silicates. Ch 1 in: *Crystal structures of Clay Minerals and their X-ray identification*, G.W. Brindley and G. Brown, Eds., London, Mineralogical Society Monography, 5, 1-123.
- BAILEY, S.W. (1988) Chlorites: structures and crystal chemistry. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 19, 347-403.
- BAILEY, S.W.; BROWN, B.E. (1962) Chlorite polytypism: I: regular and semi-random one-layer structures. *American Mineralogist*, 47, 819-850.
- BAILEY, S.W.; LISTER, J.S. (1989) Structure, composition and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 37, 193-202.
- BARONNET, A. (1975) Growth spirals and complex polytypism in micas. I. Polytypic structure generation. *Acta Crystallographica*, A 31, 345-355.
- BARONNET, A. (1989) Polytypism and crystal growth of inorganic crystals. In: *Crystal Growth in Science and Technology*. H. Arend and J. Hulliger, Edit. Plenum NATO ASI Series: Series B, vol. 210, 197-204.
- BARONNET, A. (1992) Polytypism and stacking disorder. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 27, 231-288.
- BARONNET, A. AND KANG, Z.C. (1989) About the origins of mica polytypes. *Phase Transitions*, 16/17, 477-493.
- BIGI, S.; BRIGATTI, M.F. (1994) Crystal chemistry and microstructures of plutonic biotites. *American Mineralogist*, 79, 63-72.
- BONS, A.J. AND SCHRYVERS, D. (1989) High-resolution electron microscopy of stacking irregularities in chlorites from the Central Pyrenees. *American Mineralogist*, 74, 1113-1123
- BOUYBAOUENE, M.L. (1993) Etude pétrologique des métapelites des Sebides supérieures, Rif interne, Maroc: une évolution métamorphique de haute pression. Thèse. Univ. Rabat, 150p.

BRAMMAL, A., LEECH, J.G.C., BANNISTER, F.A. (1937) The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofan, Carmathenshire. *Mineralogical Magazine*, 24, 507.

BROWN, B.E. AND BAILEY, S.W. (1963) Chlorite polytypism: II: Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. *American Mineralogist*, 48, 42-61.

CERNY, P. (1970) Compositional variation in cookeite. *Canadian Mineralogist*, 10, 4, 636-647.

CERNY, P., POVONDRA, P., STANEK, J. (1971) Two cookeites from Czechoslovakia : A boron-rich variety and a IIb polytype. *Lithos*, 4, 7-15.

EGGLESTON, R.A.; BAILEY, S.W. (1967) Structural aspects of dioctahedral chlorites. *American Mineralogist*, 52, 673-689.

FERROW, E.A.; LONDON, D.; GOODMAN, K.S.; VEBLEN, D.R. (1990) Sheet silicates of the Lawler Peak granite, Arizona: chemistry, structural variation and exsolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105, 491-501.

GILLET, PH.; GOFFE, B. (1988) On the significance of aragonite in Western Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, 70-81.

GOFFE, B. (1977) Présence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bulletin Société française Minéralogie Cristallographie*, 100, 254-257.

GOFFE, B. (1979) La lawsonite et les associations à pyrophyllite-calcite dans les sédiments alumineux du Briançonnais. Premières occurrences. *Comptes Rendus Académie Sciences, Paris, série D*, 289, 813-816.

GOFFE, B. (1980) Magnésiocarpholite, cookéite et euclase dans les niveaux continentaux métamorphiques de la zone Briançonnaise. Données métamorphiques et nouvelles occurrences. *Bulletin Société française Minéralogie Cristallographie*, 103, 297-302.

GOFFE, B. (1982) Définition du faciès Fe-Mg carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux. Thèse d'Etat. Université de Paris VI, 2 vol., 82 fig., 212 p.

GOFFE, B. (1984) Le faciès à carpholite-chloritoïde dans la couverture briançonnaise des Alpes ligures : un témoin de l'évolution tectono-métamorphique régionale. *Memoria Società Geologica Italiana*. 28, 461-479.

GOFFE, B., MURPHY, W.M., LAGACHE, M. (1987) Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization during high-temperature-low pressure metamorphism in french Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97, 438-450.

GOFFE, B.; AZAÑÓN, J.M.; BOUYBAOUENE, M.L., JULLIEN, M. Metamorphic cookeites in Alpine metapelites from the Rif (Morocco) and Betic chain (Spain). *European Journal of Mineralogy*, submitted.

GOFFE, B.; BARONNET, A.; MORIN, G. (1994) La saliotite, interstratifié régulier 1:1 cookéite/paragonite. Un nouveau phyllosilicate du métamorphisme de haute pression et basse température. *European Journal of Mineralogy*, 6, 000-000.

JOLIVET, L.; GOFFE, B.; TRUFFERT, C.; BONNEAU, M. Miocene detachment in Crete and exhumation of high pressure metamorphics. *Tectonics*, submitted.

JULLIEN, M.; GOFFE, B. (1993) Cookeite and pyrophyllite in the Dauphinois black shales (Isere, France): implications for the conditions of metamorphism in the Alpines external zones. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 73, 357-363.

LACROIX, A. (1915) Manandonite et Cookéite. *Bulletin Société française de Minéralogie*, 38, 142-146.

MARESCH, W.V.; MASSONE, H.J.; CZANK, M. (1985) Ordered and disordered chlorite/biotite interstratifications as alteration product of chlorite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 152, 79-100.

MCLARNAN, T.J. (1981) The number of polytypes in close-packings and related structures. *Zeitschrift für Kristallografie*, 155, 269-291.

MARDIX, S., KALMAN, Z.H., AND STEINBERGER, I.T. (1968) Periodic slip processes and the formation of polytypes in zinc sulfide crystals. *Acta Crystallographica*, A 24, 464-469.

MARDIX, S. (1986) Crystallographic aspects of polytypism in ZnS. *Bulletin de Minéralogie*, 109, 131-142.

MELLINI, M. AND ZANAZZI, P.R. (1989) Effects of pressure on the structure of lizardite-1T. *European Journal of Mineralogy*, 1, 13-19.

MESSIGA, B.; OXILIA, M.; PICCARDO, G.B.; VANOSSI, M. (1982) Fasi metamorfiche e deformazioni alpine nel Brianzonese e nel Pre-Piemontese - Piemontese esterno delli Alpi liguri: un possibile modello evolutivo. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 38 (1), 261-280.

PANDEY, D. AND KRISHNA, P. (1982) Polytypism in close- packed structures. *Current Topics in Materials Science*, 9, 415-491.

PANDEY, D., BARONNET, A., AND KRISHNA, P. (1982) influence of stacking faults on the spiral growth of polytype structures in micas. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8, 268-278.

PARADIS, S.; VELDE, B.; NICOT, E. (1983) Chloritoide-pyrophyllite-rectorite facies rocks from Brittany, France. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, 342-347.

PARISE, J.B., LEINENWEBER, K., WEIDNER, D.J., TAN, K., AND VON DREELE, R.B. (1994) Pressure- induced H bonding: neutron diffraction study of brucite, Mg(OD)₂, to 9.3 GPa. *American Mineralogist*, 79, 193-196.

- PENFIELD, S.L. (1894) On cookeite from Paris and Hebron, Maine. *Bulletin Société française de Minéralogie*, 17, 223-224.
- ROSS, M., TAKEDA, H., AND WONES, D.R. (1966) Mica polytypes: systematic description and identification. *Science*, 151, 191-193.
- SALIOT, P.; VELDE, B. (1982) Phengite composition and post-nappe high-pressure metamorphism in the Pennine zone of the French Alps. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 57, 133-138.
- SARTORI, M. (1988) L'unité du Barrhorn (zone pennique, Valais, Suisse). Thèse de Doctorat de l'Université de Lausanne, 150p.
- SCHREYER, W., MEDENBACH, O., ABRAHAM, K., GEBERT, W., AND MULLER, W.F. (1982) Kulkeite, a new metamorphic phyllosilicate mineral: Ordered 1:1 chlorite/ talc mixed-layer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 103-109.
- SHIROZU, H, AND BAILEY, S.W. (1965) Chlorite polytypism: III:Crystal structure of an orthohexagonal Iron chlorite. *American Mineralogist*, 50, 869-885.
- SPINNLER, G.E., SELF, P.G., IJIMA, S., BUSECK, P.R. (1984) Stacking disorder in clinoclone chlorite. *American Mineralogist*, 69, 252-263.
- TAKEDA, H. AND ROSS, M. (1979) Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M₁ biotite. *American Mineralogist*, 60, 1030-1040.
- THEYE, T. (1988) Aufsteigende Hochdruckmetamorphose in Sedimenten der Phyllit-Quartzit-Einheit Kretas und Peloponnes. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 68 fig, 224p.
- THEYE, T., SEIDEL, E., VIDAL, O. (1992) Carpholite, sudoite, and chloritoid in low-grade high-pressure metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece. *European Journal of Mineralogy*, 4, 487-507.
- VEBLEN, D.R. (1983) Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite and kaolinite. *American Mineralogist*, 68, 566-580.
- VEBLEN, D.R. AND FERRY, J.M. (1983) A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. *American Mineralogist*, 68, 1160-1168.
- VIDAL, O. AND GOFFE, B. (1991) Cookeite experimental study and thermodynamical analysis of its compatibility relations in the Li₂O-AL₂O₃-SiO₂-H₂O system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 72-81.
- VIDAL, O., GOFFE, B.,THEYE, T. (1992) Experimental study of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a new petrogenetic grid for the system FeO-MgO-AL₂O₃-SiO₂-H₂O. *Journal of metamorphic Geology*, 10, 603-614.
- VRUBLEVSKAJA, Z. U.; DELITSIN, I.S., ZVYAGIN, B.B.; SOBOLEVA, S.U. (1975) Cookeite with a perfect regular structure formed by bauxite alteration. *American Mineralogist*, 60, 1041-1045.

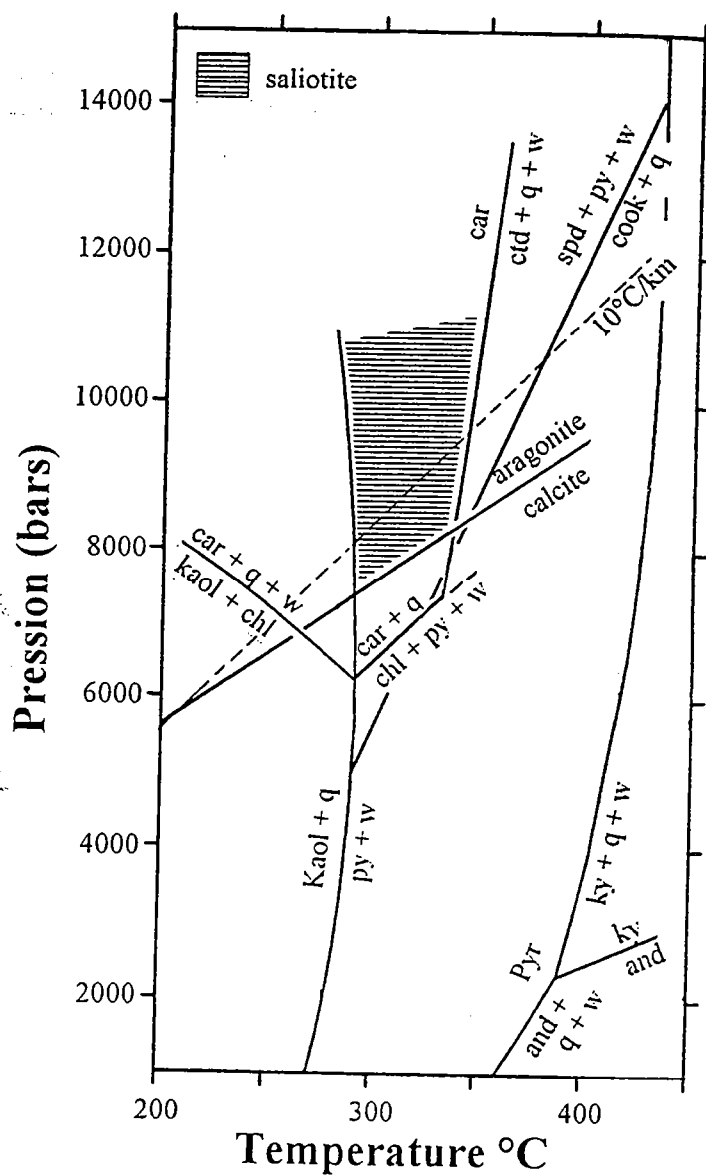


Fig. 10 Champ de stabilité de la saliotite estimé par Goffé et al. (1994)

III.3.2. Interstratification

III.3.2.1. Cas des interstratifiés 1:1 réguliers

On connaît deux interstratifiés 1:1 réguliers qui impliquent la cookéite : la lunijianlaite et la saliotite.

La lunijianlaite est un interstratifié 1:1 de pyrophyllite et de cookéite (Kong et al., 1990) présent dans des altérations hydrothermales de séries rhyolitiques. Nous ne disposons à son sujet que de données très partielles. Ce minéral n'a jamais été trouvé dans les nombreuses associations à cookéite/pyrophyllite que nous avons observées au cours de ce travail ou qui ont été étudiées par ailleurs (Goffé et al., 1994).

La saliotite, $\text{Na}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Al}_3 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} [\text{OH}]_5$, est un interstratifié parfaitement régulier 1:1 de cookéite et de paragonite. La saliotite apparaît dans des schistes métamorphisés sous faible gradient de température ($P > 10\text{-}12$ kbar, $T = 270\text{-}330^\circ\text{C}$) caractérisés par des minéraux comme la ferro-carpholite, la pyrophyllite ou l'aragonite. Son champ de stabilité (Fig. 10) a été estimé et discuté par Goffé et al. (1994) qui ont reporté la première occurrence de ce minéral dans les métapélites permo-triassiques des nappes Alpujarrides (Andalousie) dans la Sierra Alhamilla (voir article sur les chaînes bético-rifaines, III.2.2.). La saliotite peut être localement abondante dans des exsudats synschisteux de quartz, en intercroissances fines avec la cookéite, la pyrophyllite et d'une manière beaucoup plus exceptionnelle avec la paragonite.

L'étude METHR (Goffé et al., 1994) indique que la sous-structure de la saliotite est constituée par la superposition d'un feuillet de paragonite ($\approx 9.5 \text{ \AA}$) et de cookéite ($\approx 14 \text{ \AA}$) formant une structure d'environ 23.5 \AA parfaitement régulière (Fig. 11). Le mode d'empilement des couches micas et chlorites présente un ordre à 3 dimensions important. A cette échelle d'observation (quelques milliers d'ångströms), la saliotite apparaît très souvent intercalée dans des lamelles de cookéite. Par contre, l'absence de monocouches additionnelles de paragonite dans la saliotite est remarquable.

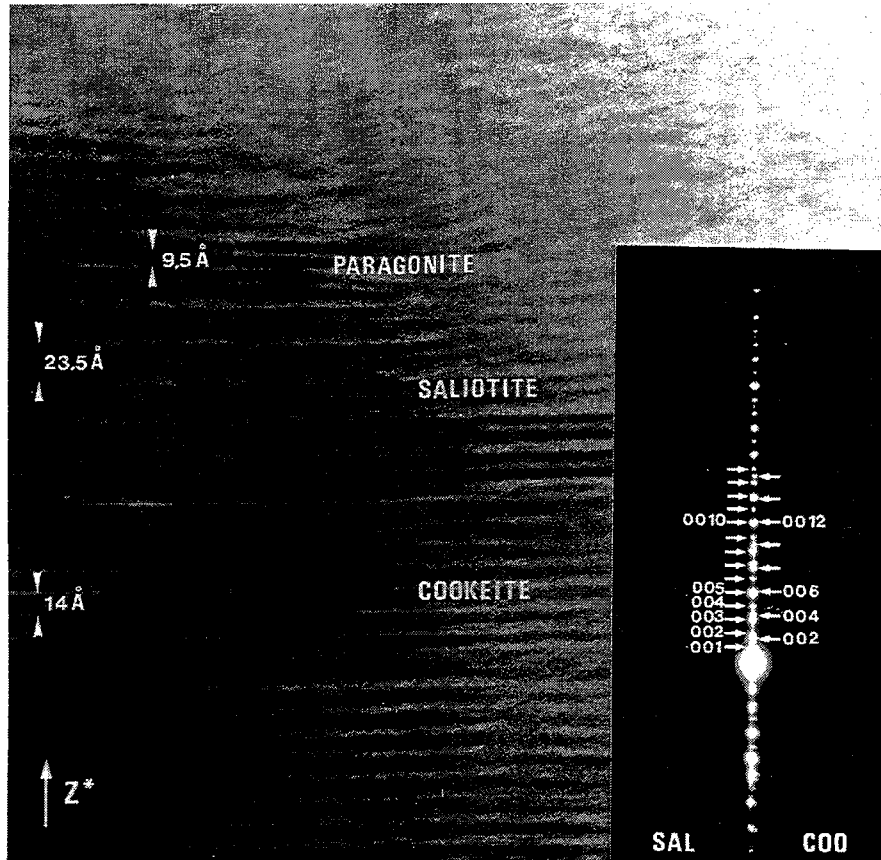


Fig. 11 Salitite, cookéite et paragonite d'Alhamilla
Andalousie-Espagne
(Document A. Baronnet)

La saliotite semble donc structurellement immiscible vis à vis de la cookéite et de la paragonite comme l'indiquent les joints de grains francs observés entre la saliotite, la cookéite et la paragonite (Goffé et al., 1994).

La saliotite est décrite comme une phase stable qui disparaît au cours de l'évolution rétrograde du métamorphisme et de la déformation tardive alors qu'elle reste une phase majeure non altérée de la foliation précoce (Goffé et al., 1994). Dans les structures tardives, des ségrégations de cookéite et de paragonite, en proportions égales, ont été en effet décrites et interprétées comme des exolutions issues de la déstabilisation de la saliotite (Goffé et al., 1994).

Parallèlement à son influence sur le polytypisme de la cookéite, la pression semble permettre la formation de la saliotite pour des gradients géothermiques faibles. La découverte de la saliotite pose trois problèmes essentiels. Tout d'abord, on peut se demander quel est son mode de formation. S'agit-il simplement de l'association cookéite + paragonite qui se déstabilise à haute-pression basse-température pour former la saliotite ou bien la saliotite est-elle le fruit de mécanismes plus complexes contrôlés localement par la croissance cristalline?

Une autre question se pose concernant le devenir de la saliotite pour des conditions de pressions et de températures différentes, plus élevées qu'en Andalousie. Si la cookéite et la paragonite sont les minéraux précurseurs de la saliotite au cours d'un chemin prograde, peuvent-ils en être les produits de déstabilisation quand les pressions et les températures augmentent ?

Enfin, existe-t-il d'autres interstratifiés possibles de cookéite et de paragonite qui pourraient constituer, soit les précurseurs, soit les produits de réaction de la saliotite?

Pour essayer de répondre à ces questions, j'ai sélectionné deux gisements contenant l'association cookéite + paragonite dont les conditions pression et température sont très différentes de celles d'Andalousie : les métapélites du Dauphinois (2-5 kbar, 280-330°C) et les gisements de Crète (14-16 kbar, 380-400°C).

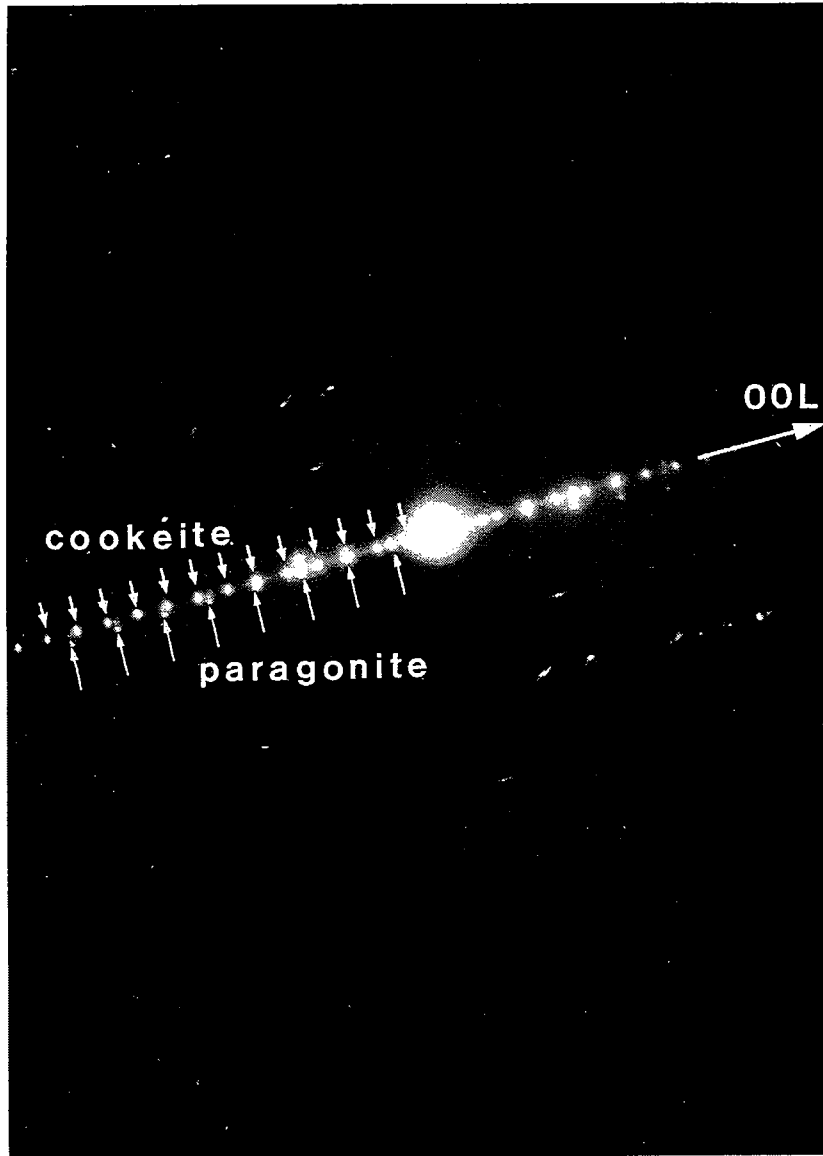


Fig. 12 Diagramme de microdiffraction électronique d'un mélange mécanique de cookéite et de paragonite Dauphinois-Isère

*** Cas des séries du Lias Dauphinois (280~330 °C, 2~5 kbar).**

La description des gisements dauphinois et la détermination des conditions du métamorphisme sont détaillées par Jullien & Goffé (1993, ch. III.2). Dans les associations complexes de phyllosilicates du Dauphinois, la cookéite est très souvent mélangée avec la paragonite, la muscovite, la margarite, la pyrophyllite et des chlorites ferromagnésiennes, sous la forme de très fines intercroissances. Des mélanges mécaniques de ce type, c'est à dire à l'échelle de quelques feuillets, ont été proposés afin d'expliquer les fréquentes variations de composition chimique des cookéites dauphinoises (Jullien & Goffé, 1993). Les résultats des nombreuses études METHR réalisées sur ces occurrences (cf. III.3.1.) confirment cette hypothèse. Les joints de grains entre cookéite et paragonite sont généralement francs et la saliotite n'a jamais été identifiée. La diffraction (Fig. 12) montre une rangée 00L caractéristique d'un mélange mécanique où les deux phases à 10 Å (paragonite) et 14 Å (cookéite) sont bien visibles. Aucun interstratifié mettant en jeu la cookéite et les autres phyllosilicates n'a été observé.

Pour les pressions inférieures à 5 kbar rencontrées dans le Dauphinois, les mélanges mécaniques, aussi fins soient-ils, semblent prévaloir sur une interstratification. La saliotite n'est donc pas stable et ses minéraux précurseurs sont bien la cookéite et la paragonite.

*** Cas des metabauxites de Crète (380~400 °C, 12~16 kbar)**

Les conditions du métamorphisme déterminées par Theye et al. (1992) et Vidal et al. (1992) qui donnait pour la Crète occidentale environ 380~430 °C pour une pression minimale de 10 kbar ont été révisées par les récentes déterminations de Jolivet et al. (soumis). Les pressions estimées par ces auteurs sont de l'ordre de 14 à 16 kbar pour des températures comparables de 380 à 400 °C. Les pressions de la Crète occidentale sont donc plus élevées qu'en Andalousie, même si les gradients géothermiques sont équivalents (10 °C/km).

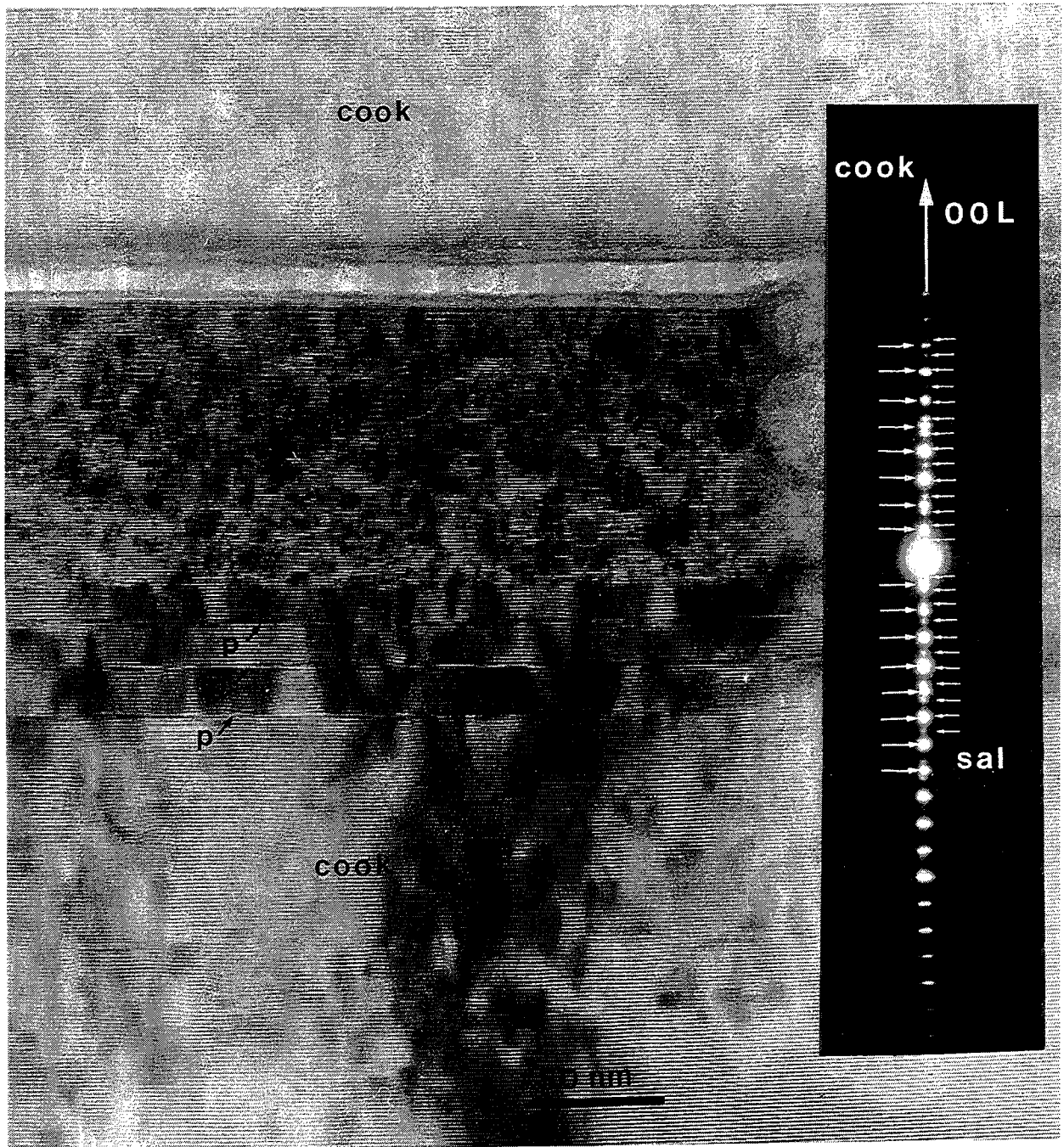


Fig. 13 Unique image de la salitite de Platanos, associée à la cookéite et à 3 monocouches de paragonite Crête occidentale

L'étude en METHR entreprise sur la cookéite (voir III.3.1.) nous a permis de mettre en évidence une nouvelle occurrence de saliotite dans les metabauxites de l'unité Phyllite-Quartzite de Crète occidentale (Grèce) au Sud de la ville de Platanos. La saliotite est associée avec la cookéite, la muscovite, la paragonite, les chlorites ferro-magnésiennes, ainsi qu'avec le chloritoïde, le diaspore et l'hématite.

La saliotite a été découverte sous la forme d'une lamelle intercalée dans la cookéite massive, d'environ 1000 Å d'épaisseur, soit une quarantaine de feuillets, bien visibles sur l'image MET (Fig. 13). Le diagramme de diffraction électronique associé est caractéristique d'un mélange saliotite/cookéite, tout à fait comparable à ceux obtenus à Alhamilla (Goffé et al., 1994). La saliotite se reconnaît à l'aspect tavelé qu'elle acquiert sous le faisceau électronique du fait de son extrême fragilité. L'analyse EDS obtenue *in situ* est caractéristique d'une saliotite classique, comparable à celles d'Andalousie.

Goffé et al. (1994) interprètent la saliotite de Crète comme étant une relique mais ne précisent pas si cette relique est le témoin d'un épisode prograde ou rétrograde du métamorphisme. Dans les deux cas de la Crète et de l'Andalousie, la préservation de la saliotite en tant que phase de haute-pression est liée à un refroidissement permanent au cours de la décompression comme l'atteste la présence d'aragonite (Theye & Seidel, 1993; Goffé et al., 1994).

L'image MET de la saliotite de Platanos montre également, dans la masse de cookéite, la présence de trois monocouches de paragonite isolées (P), séparées les unes des autres par environ une dizaine de couches de cookéite. La saliotite étant, par définition, constituée par une couche de paragonite et une couche de cookéite (Goffé et al., 1994), la succession observée correspond à trois couches de saliotite isolées dans la cookéite. Cette constatation est importante car l'absence de monocouche de paragonite isolée dans la cookéite caractérisait les échantillons d'Andalousie. Pour des conditions plus élevées en Crète, on peut considérer que la saliotite *stricto sensu* n'est plus la seule expression possible de l'association cookéite et paragonite. Ainsi, la saliotite se détruirait au profit d'un interstratifié à plus longue période (ici environ

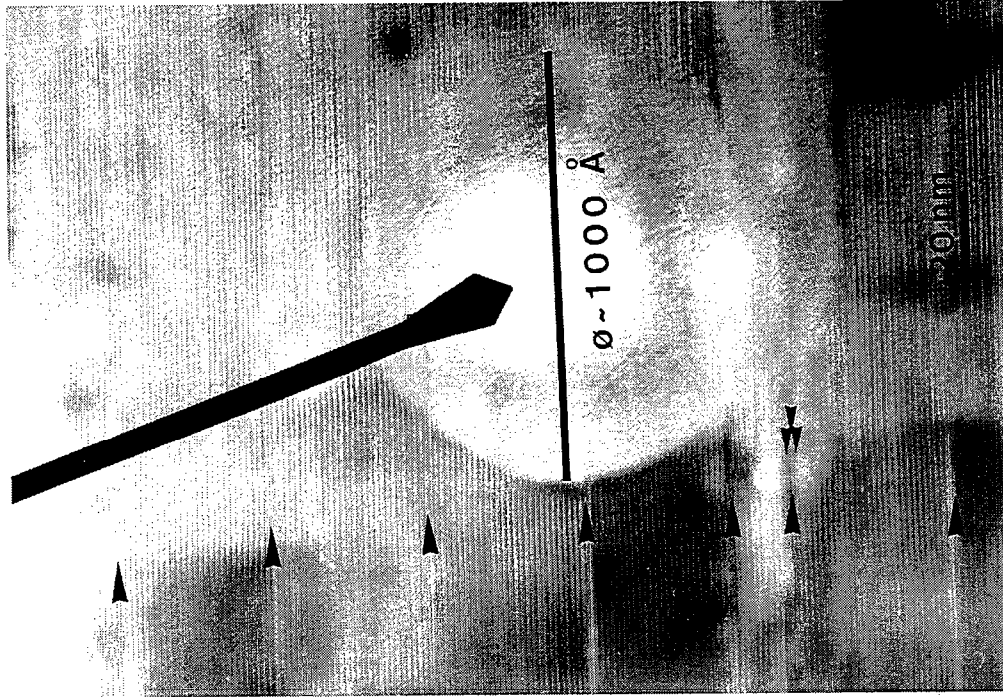


Fig. 15 Visualisation du diamètre du faisceau d'analyse

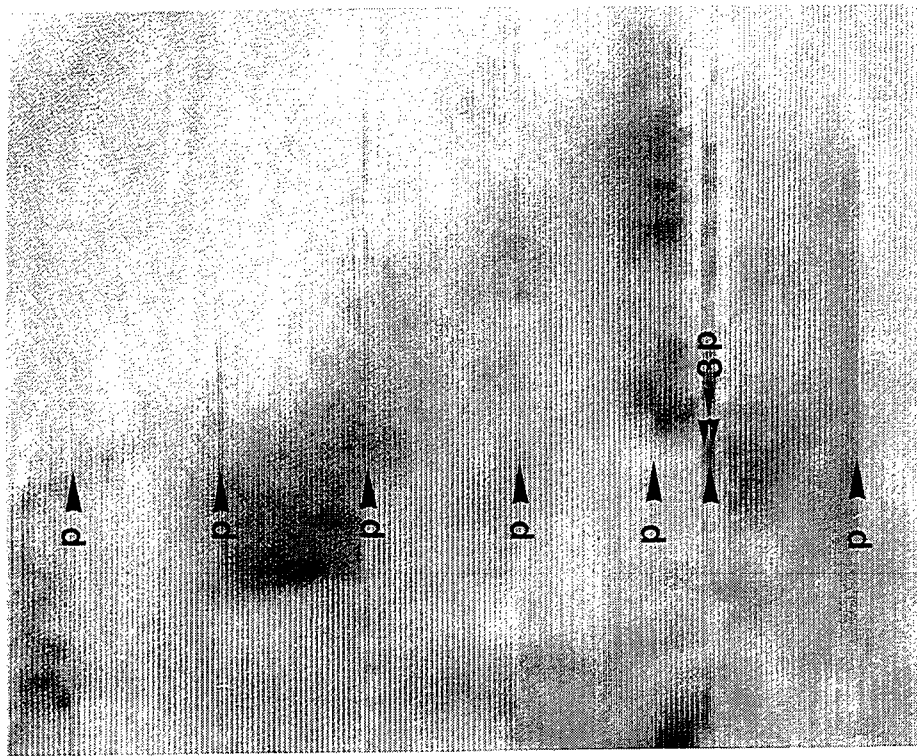


Fig. 14 Image d'un interstratifié cookéite et paragonite de Téménia-Crête occidentale

∅ 27

∅ 27

∅ 28

∅ 25

∅ 10

∅ 27

∅ ~ 1000 Å

1:10). Dans cette hypothèse, la saliotite de Platanos serait alors une relique de sa destabilisation au cours d'un épisode prograde du métamorphisme. L'apparition d'un autre interstratifié comme produit possible de la destruction de la saliotite est une hypothèse à vérifier.

Pour ce faire, j'ai observé les métapélites de Téménia (Crète occidentale, Grèce) où la cookéite a été décrite par Theye (1988). Ces métapélites appartiennent à la même unité Phyllite-Quartzite, et les conditions métamorphiques sont identiques à celles de Platanos. La saliotite n'a jamais été observée à Téménia, même à l'état de relique. Par contre, un phyllosilicate d'environ 10 Å d'épaisseur apparaît de manière systématique, sous la forme de monocouches isolées les unes des autres par des blocs d'une vingtaine de couches de cookéite en moyenne. Cette phase à 10 Å pourrait être soit la paragonite, soit la pyrophyllite ou encore une phengite. De telles intercalations sont comparables à celles impliquant la paragonite, décrites à Platanos, et pourraient constituer un interstratifié à longue période.

III.3.2.2. Interstratifié à longue période

*** Identification de la phase à environ 10 Å d'épaisseur.**

La phase à 10 Å apparaît dans de très faibles proportions par rapport à la cookéite. Cette extrême "dilution", en moyenne 1 pour 27 (Fig. 14), a rendu son identification très délicate. En analyse par dispersion d'énergie (EDS), les diamètres couramment utilisés sous le MET (Fig. 15) varient entre 500 et 4000 Å (Peacor, 1992). Pour les plus grands, l'analyse ne peut prendre en compte qu'une dizaine de couches à 10 Å pour environ 350 feuillets de cookéite. Cela signifie que cette phase représente moins de 3 % de la zone analysée. Les signaux chimiques sont extrêmement faibles et les analyses quantitatives impossibles. Les analyses qualitatives réalisées en faisceau très large (environ 1 µm) présentent des teneurs nulles ou insignifiantes en potassium, fer et magnésium. Cette phase à 10 Å ne peut donc pas être une phengite. L'absence

d'enrichissement notable en silicium exclut la présence de pyrophyllite. Par élimination, il ne reste plus que la possibilité de la paragonite.

En EDS, avec une fenêtre en béryllium, l'analyse des éléments légers ($Z < 11$) est impossible (Peacor, 1992). Le sodium est en limite des possibilités d'analyse de la méthode. Seul un dosage qualitatif peut être envisagé dans le cas de fortes teneurs. Les très faibles quantités de sodium (0.05 % de Na_2O) estimées en fonction de la période moyenne d'interstratification rendent l'identification de la paragonite impossible.

Pour vérifier l'hypothèse d'un interstratifié à longue période cookéite-paragonite, des analyses en dispersion de longueur d'ondes (WDS) ont été effectuées avec une microsonde électronique. Les conditions analytiques de cette méthode sont beaucoup plus favorables pour le dosage des éléments légers, jusqu'au bore (Eberhart 1989). Avec cette technique, des diamètres de sonde plus grands (2 à 3 μm) permettent d'analyser plus de 50 feuilletts à 10 Å. Dans l'hypothèse de la présence de paragonite, des teneurs de 0.2 à 0.5 % de Na_2O sont envisageables. Les analyses effectuées présentent en moyenne 0.2 % de Na_2O . Theye (1988) a observé sur des cookéites de ce même gisement des teneurs atteignant 0.35 % de Na_2O dans des conditions analytiques similaires. Ces valeurs ne peuvent correspondre qu'à la présence de paragonite dans la zone analysée et donc très probablement à la phase de 10 Å observée sous le MET. De telles teneurs sont significatives car les autres cookéites analysées au cours de cette étude ne contiennent en général pas de sodium (Jullien et al., soumis). Les seules exceptions concernent des échantillons où la paragonite est présente. C'est le cas de l'Andalousie avec 0.15 à 0.2 % de Na_2O (Goffé et al., 1994) et du Dauphinois avec 1.15 % de Na_2O (Jullien et Goffé, 1993).

L'hypothèse d'un interstratifié à longue période peut encore être soutenue.

*** Etude microstructurale de l'interstratifié à longue période de Téménia.**

Les monocouches de paragonite ne sont pas aléatoirement réparties dans la cookéite. Elles apparaissent systématiquement isolées et délimitent des blocs de cookéite d'environ une trentaine de couches. Un groupement de 3 couches de

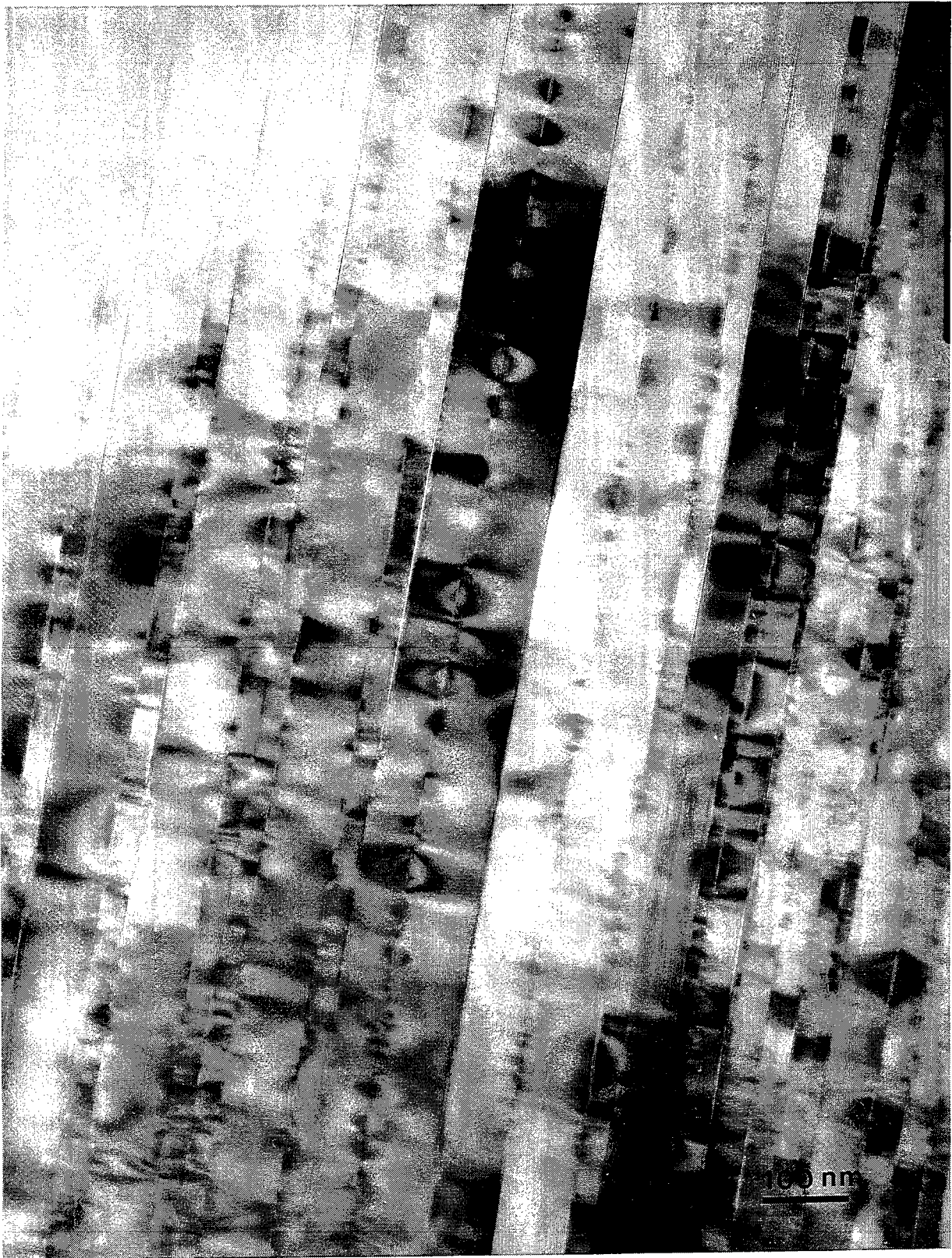


Fig. 16 Halos de contraintes élastiques de part et d'autre de feuillets de paragonite intercalés dans les cookéites de Téménia-Crète occidentale

paragonite a été exceptionnellement observés (Fig. 14). La mise en évidence de la paragonite et l'étude de sa répartition ont été grandement facilitées par le fait que chaque monocouche isolée est entourée par des halos de contraintes élastiques qui se développent dans la cookéite de part et d'autre du feuillet de paragonite (Fig. 16). Ces contraintes se développent sous le faisceau électronique avant que la paragonite ne s'amorphise.

Dans les réseaux cristallins, les contraintes élastiques sont en général dues aux interactions entre atomes proches voisins. Les contributions des forces électrostatiques normales aux feuillets décroissent très rapidement, selon une loi en $1/d^2$ (Putnis, 1992), quand augmentent les distances, parallèlement à l'axe C. Les différences entre les paramètres cristallins c de la cookéite et de la paragonite ont une influence sur ces contraintes qui deviennent négligeables pour des distances supérieures à 7.5~8 Å (Ph. D'Arco, communication personnelle).

Par contre, on peut raisonnablement penser que les cations superficiels de chaque feuillet adjacent de cookéite et de paragonite interagissent entre eux en raison d'un espacement interfoliaire plus faible d'environ 2.9 Å (Bailey, 1988a). Ces interactions assurent la cohésion entre les feuillets tout comme les ions Na^+ en position interfoliaire dans le cas de la paragonite. Ce couplage entre plus proches voisins induit une accommodation, dans le plan de chaque feuillet en vis à vis, qui tend à uniformiser les paramètres a et b entre les deux phyllosilicates juxtaposés.

Ainsi, des différences selon a et b, même infimes, peuvent développer les contraintes élastiques importantes qui ont été observées dans les cookéites de Téménia. Le paramètre a étant identique entre la cookéite et la paragonite ($a \approx 5.15$ Å), seules les différences selon b ($b_{\text{cook}} \approx 8.96$ Å ; $b_{\text{parag}} \approx 8.85$ Å) sont efficaces. Cette variation de l'ordre de 1 % explique les halos de contraintes interfaciales observées de part et d'autre de chaque paragonite.

Les diffractions électroniques réalisées montrent que les cookéites de Téménia présentent invariablement un polytype à 2 couches fréquemment maclé (Fig. 19a). Les diagrammes SAED obtenus montrent aussi des rangées latérales très complexes. Des

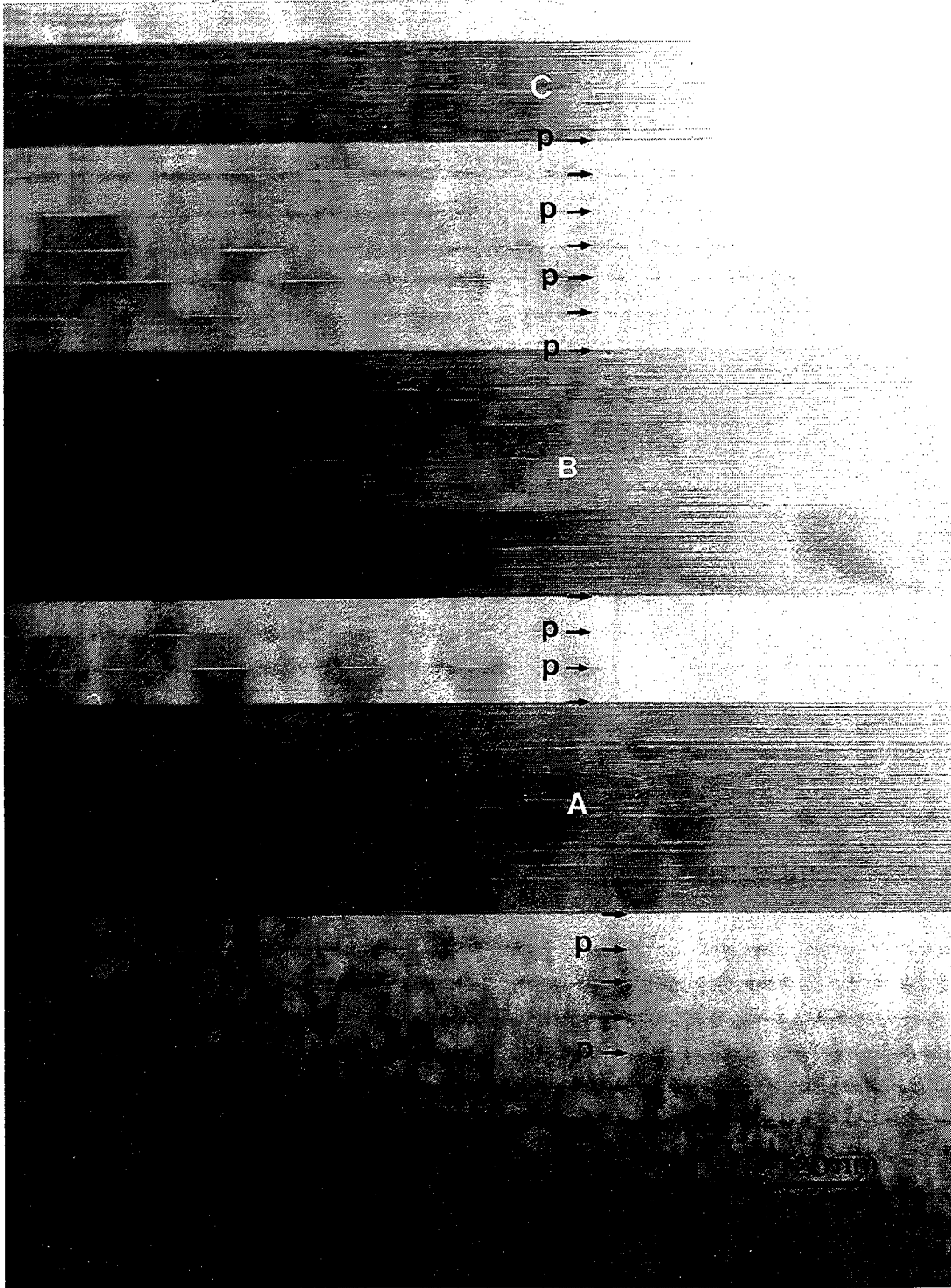


Fig. 17 Blocs de cookéite maclés et
interstratifié à longue période
Téménia-Crête occidentale

taches fines et très serrées visibles sur les rangées latérales avec $k \neq 3n$ sont les indices de surstructures à très longues périodes. La superposition de la structure maclée à 2 couches de la cookéite rend la lecture de ces diagrammes SAED très difficile. Sur ces diffractions, il n'y a pas d'indice de la présence de paragonite ou d'une quelconque autre phase à 10 Å.

La fréquence d'intercalation des feuillets de paragonite peut devenir localement périodique. La figure 17 présente un ensemble de cookéites maclées caractéristiques des échantillons de Téménia. Les blocs maclés se distinguent les uns des autres par des contrastes d'orientation différents. Sur la figure 17, ceux qui sont en bonne orientation de Bragg apparaissent plus sombres sur le cliché. Une légère désorientation des blocs les plus clairs permet de mettre en évidence une périodicité. A l'intérieur de ces blocs, les feuillets de paragonite sont régulièrement espacés. L'agrandissement de la figure 18 montre qu'une trentaine de couches de cookéite sépare chaque paragonite. La fréquence d'intercalation n'est donc pas parfaitement régulière mais une périodicité apparaît invariablement dans les interstratifications cookéite/paragonite de Téménia. Les zones plus régulières que nous venons de décrire permettent de penser que nous sommes localement en présence d'un interstratifié à très longue quasi-période du type n cookéite/1paragonite avec n variable compris entre 26 et 30. Cette quasi-période peut être commensurable ou incommensurable, comme le montre le diagramme SAED associé (Fig. 19a) où la très grande périodicité a pu être mise en évidence localement sur une petite portion désorientée du cliché (flèche). Deux profils d'intensité (Fig. 19b), réalisés sur cette portion désorientée (agrandissement photographique x15), montrent une périodicité à 29 couches qui s'avère être incommensurable car certains pics (flèches) ne rentrent pas dans la période. Dans la plupart des cas, les très longues périodes ne sont pas observables. Les taches de surstructures visibles sur les rangées latérales avec $k \neq 3n$ des clichés de diffraction sont en effet beaucoup trop proches les unes des autres ce qui simule des traînées diffuses symptomatiques d'un désordre d'empilement.

P →

P →

26

P →

27

P →

28

P →

27

P →

26

P →

29

P →

28

P →

P →

27

P →

P →

26

P →

28

P →

29

P →

28

392 Å

28

P →

27

P →

Fig. 18 Interstratifié à longue période
Téménia-Crête occidentale

La quasi-périodicité de l'interstratifié complexe décrit précédemment est remarquable. Nous sommes loin de la saliotite *stricto sensu* mais une telle augmentation de la période d'interstratification avec la pression rappelle l'apparition des polytypes à longues périodes dans les cookéites à haute-pression (Jullien et al., soumis, Ch.III.3.1).

La saliotite pourrait se déstabiliser en Crète, pour des pressions et des températures plus élevées qu'en Andalousie, en formant des interstratifiés à longue période. Ces interstratifiés complexes constitueraient alors les produits de destruction de la saliotite au cours d'un épisode prograde du métamorphisme. Si cette hypothèse est confirmée par les travaux en cours, un problème de stœchiométrie se pose pour passer du 1:1 au 1:30 et le devenir de la quantité proportionnellement absente de sodium reste à déterminer.

L'image de la figure 20 montre un ensemble de blocs maclés qui sont caractéristiques des cookéites de Téménia. Comme précédemment, la présence de paragonite, dans les blocs les plus clairs, est soulignée par des halos de contraintes élastiques. La relative similitude entre l'épaisseur des blocs maclés en sombre et la période *locale* d'interstratification est remarquable. Les blocs maclés ont en effet fréquemment une épaisseur correspondant à un multiple de la période d'interstratification. Sur la figure 17, les blocs maclés en sombre (A,B,C) ont aussi une épaisseur équivalente respectivement à 6, 7 et 3 fois la période moyenne d'interstratification. Sur l'image à plus petite échelle (Fig. 21) on remarque que cette période de maclages et/ou d'interstratification est plus importante que les précédentes et atteint 75 à 85 couches, ce qui correspond à trois fois la période moyenne de 27 couches relevée par ailleurs. Certains de ces blocs maclés présentent clairement le polytype 2L de la cookéite. Il est difficile de savoir si les blocs sont séparés les uns des autres par un feuillet de paragonite. Une altération préférentielle de l'interface (double-flèche) sous le faisceau plaide en faveur de sa présence.

Une corrélation entre la période moyenne d'interstratification et la fréquence de maclage est à envisager.

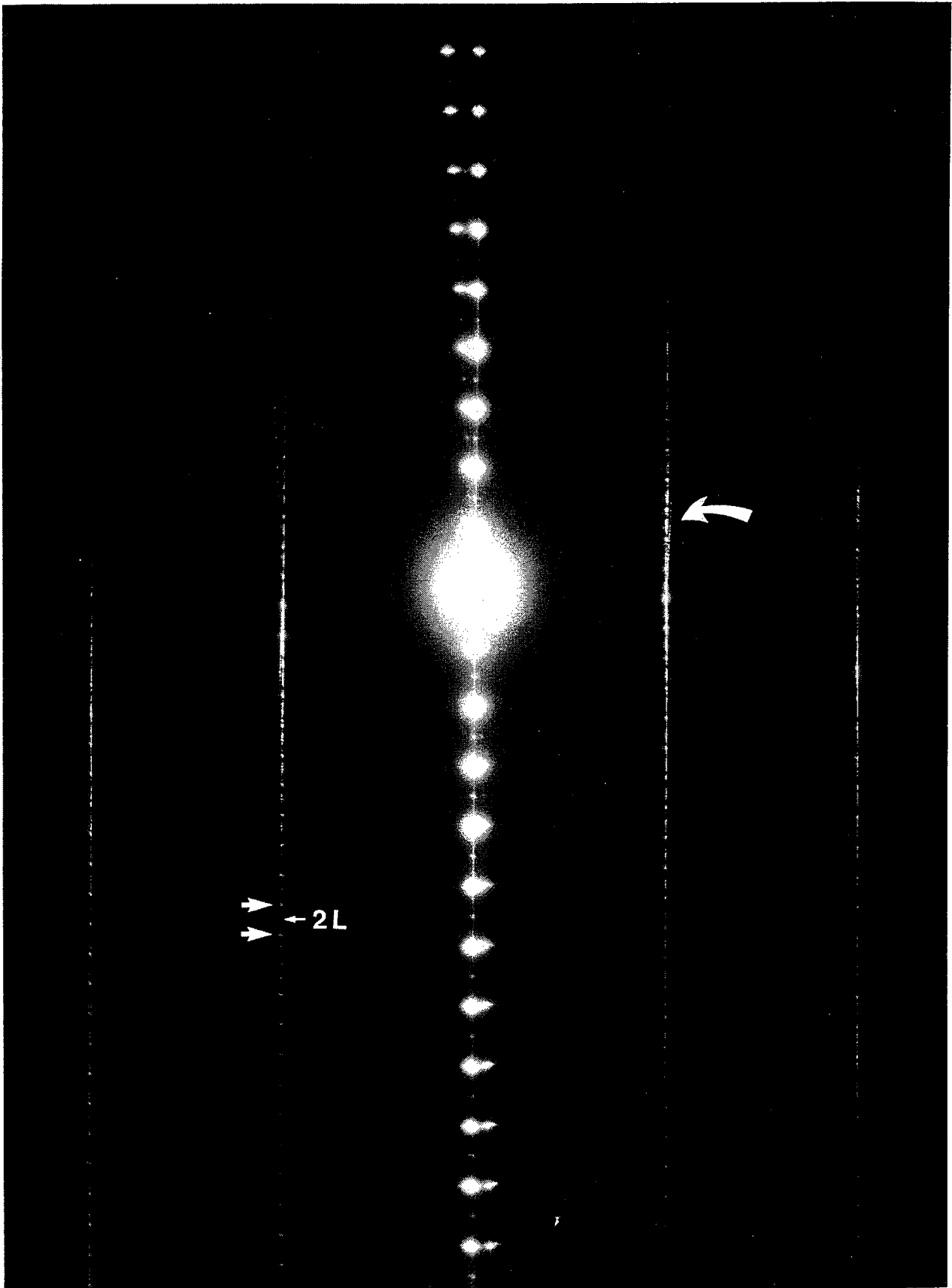


Fig. 19a Diagramme de microdiffraction électronique
correspondant aux images 17 et 18
Téménia-Crête occidentale

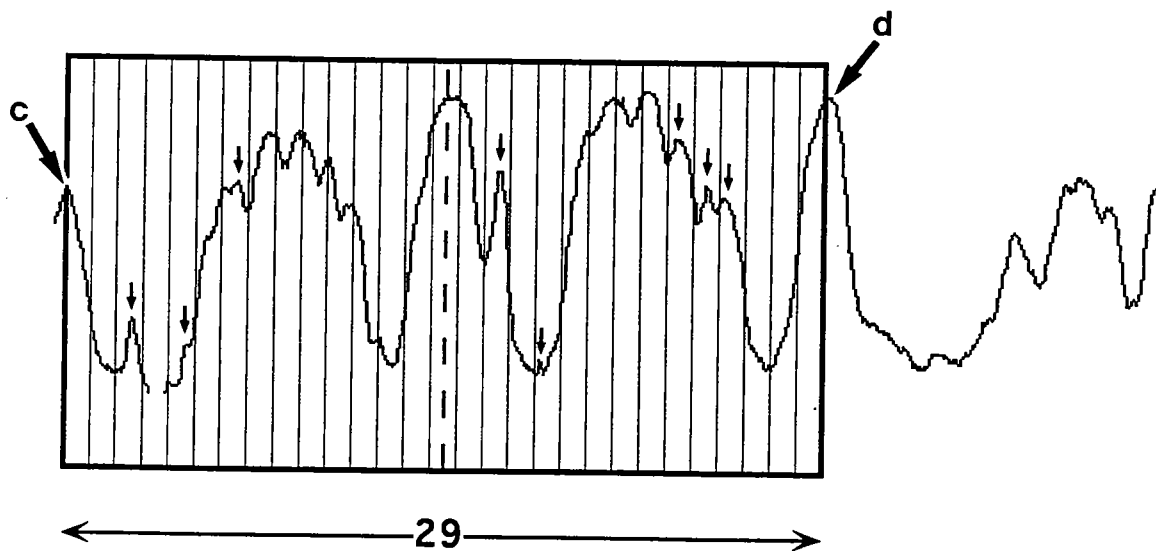
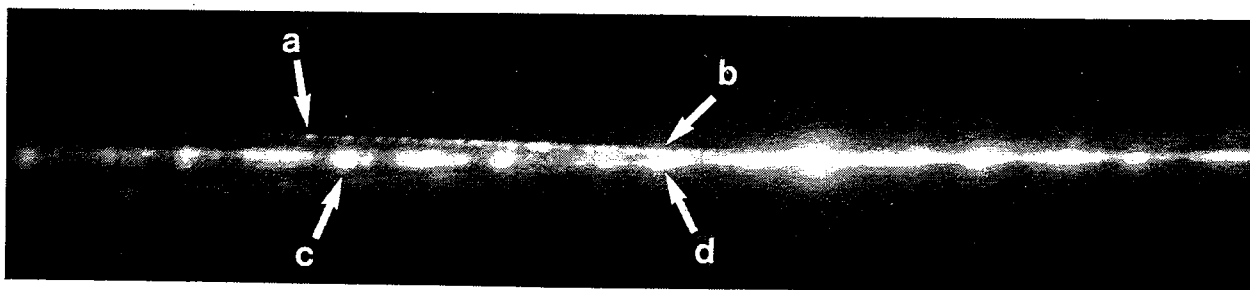
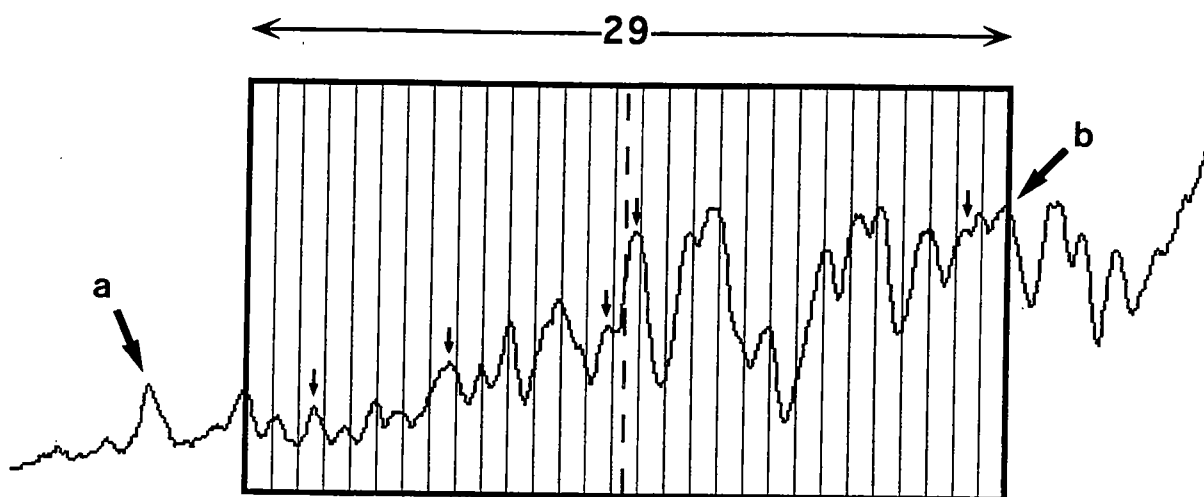


Fig. 19b Agrandissement photographique (x 15) d'une portion désorientée du diagramme 19a (flèche) et profils d'intensité associés aux taches de microdiffraction mettant en évidence la quasi-période moyenne d'interstratification Téménia-Crête occidentale

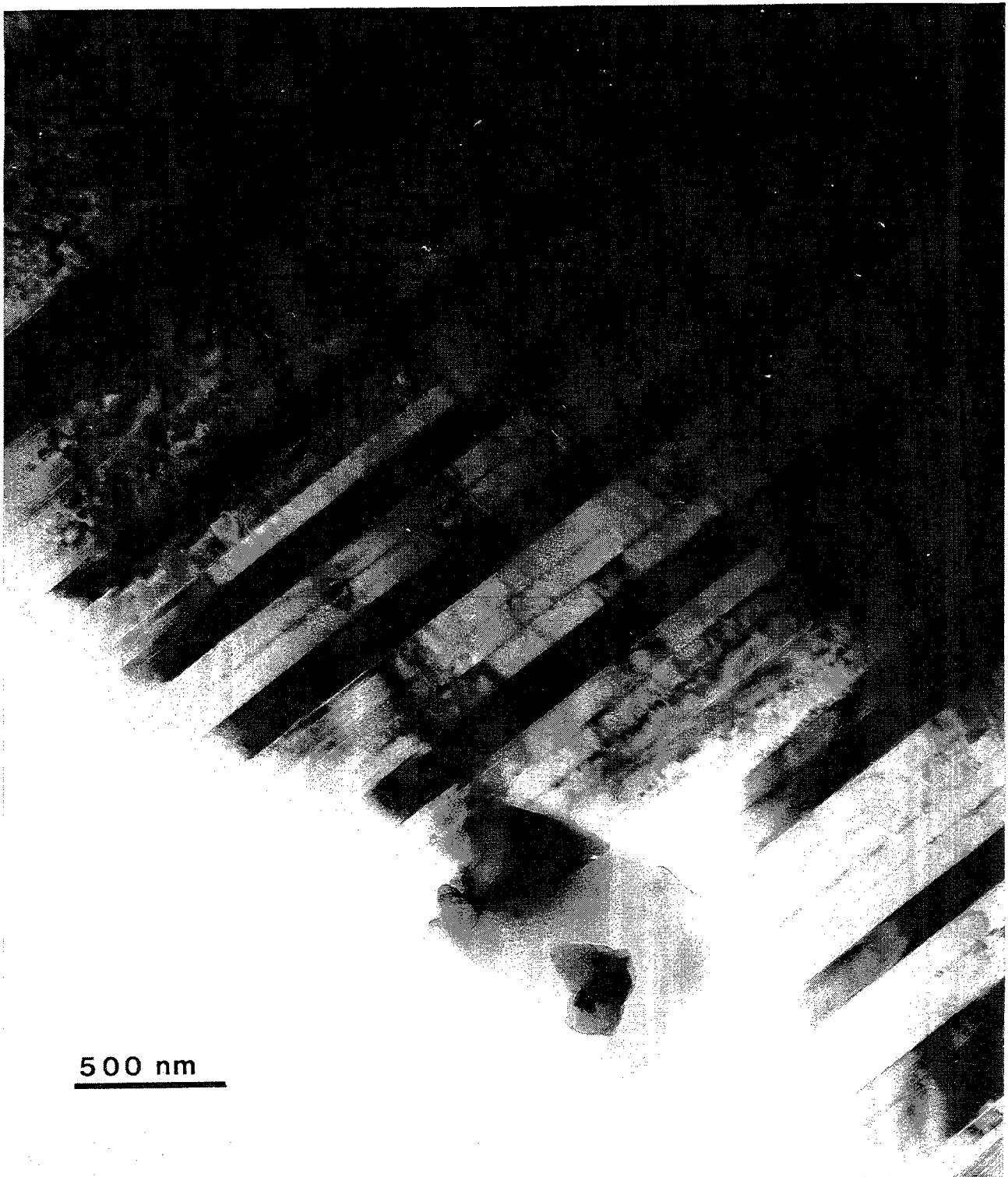


Fig. 20 Ensemble de blocs de cookéite maclés
Téménia-Crête occidentale

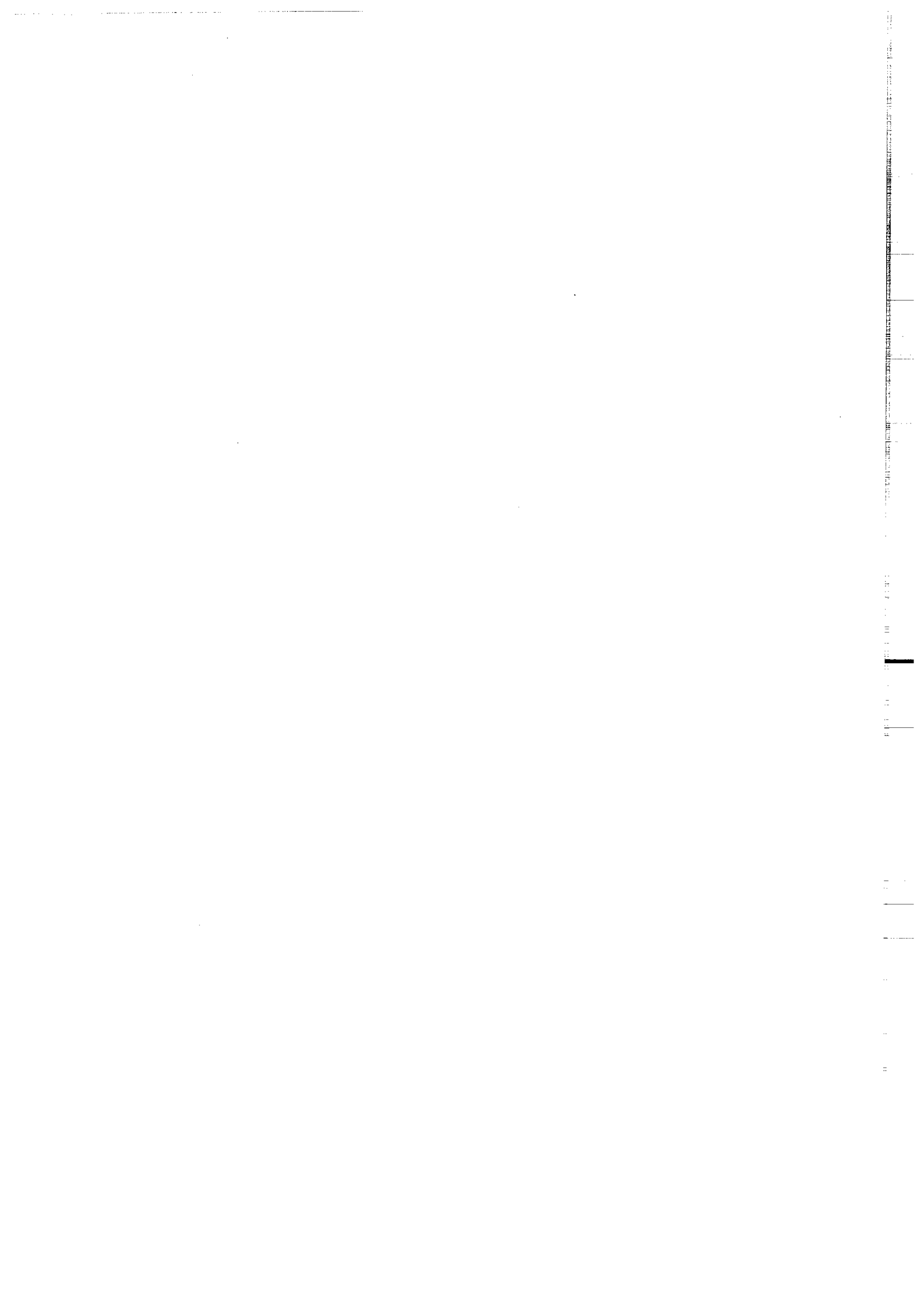


Fig. 21 Ensemble de blocs de cookéite maclés périodiquement
Téménia-Crète occidentale



Chapitre IV

Approche expérimentale préliminaire



Cette étude a été entreprise dans le but de calibrer l'influence de la pression seule sur le polytypisme en s'affranchissant des variations de composition chimique et de température. Les synthèses ont toutes été faites à 350°C et à 2, 3.5, 4 et 7 kbar, pendant 8 semaines. Les procédures de synthèse ont été établies selon les travaux de Goffé (1982), de Gouédard et Goffé (1984) et de Vidal (1991) concernant la cookéite.

Les produits utilisés ont été préparés à l'ENS par N. Catel, à partir d'un mélange de nitrate d'aluminium, d'une solution colloïdale de silice et d'hydroxyde de Li, le tout dans les proportions stœchiométriques de la cookéite. Les capsules expérimentales sont des tubes en or d'environ 3 cm de long pour 3.5 mm de diamètre clos par soudure à l'arc. Ces capsules ont été remplies par 20 à 25 mg de poudre pour un volume d'eau pure en excès d'environ 30 µl.

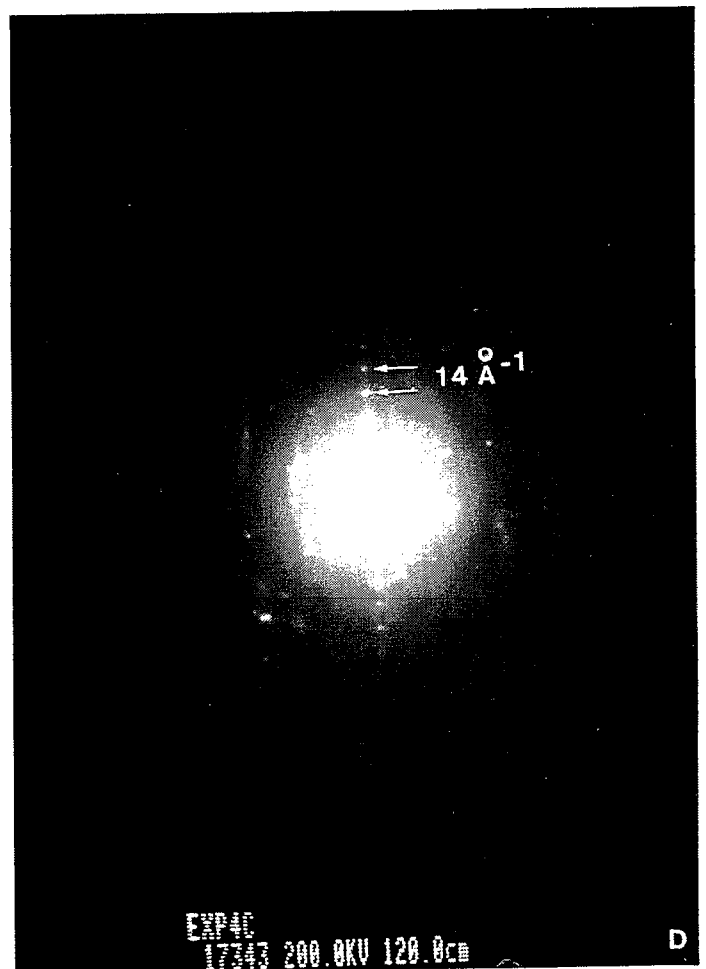
Les synthèses de 2 à 4 kbar ont été réalisées à l'ENS dans des autoclaves à joint froid de type Tuttle (1949). La pression d'eau est mesurée électroniquement par des compteurs à jauge de contrainte (précision 1% ±10bar). La température est maintenue par une régulation proportionnelle (oscillations <2°C) et elle est mesurée par un thermocouple externe chromel-alumel (lecture directe, précision 1% ± 1°C). Les synthèses à 7 kbar ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie de Bochum par O. Vidal dans des autoclaves à joint froid.

Les synthèses ont été extraites dans de l'acétone par centrifugation et les agrégats cristallins ont été désolidarisés aux ultrasons. Les produits ont été ensuite identifiés et caractérisés aux rayons X avant d'être complètement déshydratés par un passage dans l'étuve à une température basse de 50°C. Les échantillons synthétiques orientés selon (001) ont été inclus dans une résine Epon-Araldite (principe décrit et appliqué par Amouric, 1981).

Pour obtenir des préparations suffisamment fines pour être transparentes aux électrons, les talons ainsi obtenus ont été découpés par ultra-microtomie au CRMC², à Marseille, avec l'aide de M. Amouric. L'utilisation d'un couteau de diamant a permis l'obtention de coupes de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.



Fig. 22 Observations d'échantillons synthétiques de cookéite



Malgré les soins apportés à la préparation des échantillons, les résultats ont été décevants. Certes, les synthèses ont réussi (Fig.22; a, b, c, d) mais la croissance s'est opérée plutôt de façon bidimensionnelle (selon a et b). L'épaisseur d'environ 200 Å selon C (soit une quinzaine de feuillets) des cristaux les plus tabulaires n'a pas permis l'observation de l'ordre statistique, selon l'axe C, de la séquence d'empilement. Ceci se remarque sur la microdiffraction d où seule la rangée 00l apparaît nettement. Le nombre restreint de couches empilées rend impossible l'observation des rangées latérales indispensables à l'étude du polytypisme.

De plus, l'extrême fragilité des cristaux (ils ne résistent que quelques secondes sous le faisceau électronique), qui est liée d'une part à leur origine synthétique et d'autre part à la chimie de la cookéite, a rendu les observations délicates pour ne pas dire impossibles. Les grandissements des clichés de diffraction sont très faibles pour éviter une destruction trop rapide des échantillons car l'obtention d'images haute résolution nécessite l'utilisation d'un faisceau très énergétique qui altère fortement les préparations. Le nombre et la qualité des observations sont donc limités.

Dans le cadre de ce travail, le temps a manqué pour pouvoir effectuer de nouvelles synthèses dans des conditions différentes, pour obtenir une croissance en épaisseur, comme par exemple l'adjonction de carbonates (Baronnet, 1976; Amouric, 1981).

Chapitre V
Etude de quelques autres
phyllosilicates non micacés du
métamorphisme

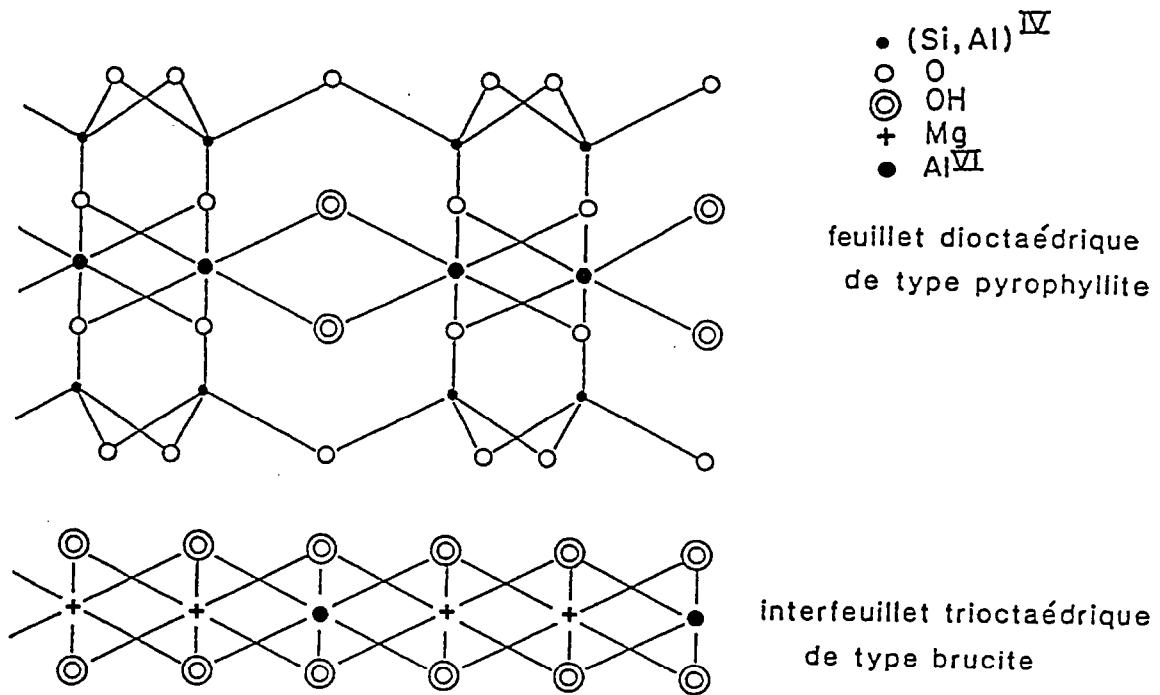


Fig. 9 Structure schématique de la sudoïte vue selon (010)
modifié d'après Vidal (1991)

V. 1. La sudoïte

V.1.1 Caractéristiques générales

La sudoïte, $Mg_2Al(OH)_6 Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, est une chlorite dioctaédrique magnésienne qui ne diffère de son homologue lithinifère, la cookéite, que par la composition du feuillet trioctaédrique de type "brucite" alumineuse. Les occurrences de sudoïte sont variées et nombreuses, depuis des environnements diagénétiques (Anceau, 1992) et jusque dans des métapélites de haute pression (Theye, 1988; Theye et al, 1992). Une liste de ces occurrences est détaillée par Fransolet et Bourguignon (1978) et Vidal et al. (1992).

Les substitutions de type Tschermak ($R^{2+}SiAl_2$) sont très courantes et de faibles quantités de Fe et Mn sont toujours présentes, même dans les termes les plus purs (Fransolet et Bourguignon, 1978; Kramm, 1980; Theye, 1988; Vidal et al, 1992; Theye et al, 1992; Zhou & Phillips, 1994).

Les sudoïtes d'Otré (Fransolet & Bourguignon, 1978) contiennent jusqu'à 0.3 % de MnO. De telles valeurs, exceptionnelles pour les sudoïtes, sont liées à la richesse du milieu en manganèse comme l'indique la présence de l'ottrélite (chloritoïde manganeux). Les sudoïtes peuvent contenir jusqu'à 8~9 % de FeO (Theye, 1988; Theye et al., 1992). Des sudoïtes impures très riches en fer ($Fe \gg Mg$) ont été décrites par Stanton (1984) mais la mauvaise qualité des cristaux étudiés n'a pas permis de définir leur réelle nature (Bailey & Lister, 1989).

Une substitution $2Al/3Mg$ dans le feuillet 2:1, correspondant à une solution solide entre sudoïte dioctaédrique et clinochlore trioctaédrique, a été proposée par Fransolet & Schreyer (1984) et décrite dans des échantillons naturels par Spear & Franz (1986). En général cette substitution est limitée.

En ce qui concerne les alcalins et le calcium, leur incorporation dans le réseau cristallin de la sudoïte, comme d'ailleurs dans celui de la cookéite, est très difficile. Le K, Na et Ca sont exceptionnellement présents, et seulement à l'état de traces, et ils occupent alors une position interfoliaire.

La substitution LiAl/2Mg est possible dans le feuillet "brucite" en position octaédrique aussi bien dans la cookéite (Cerny, 1970) que dans la sudoïte (Heckroodt & Roering, 1965) où elle peut atteindre jusqu'à 0.4 Li par unité formulaire. De telles valeurs laissent supposer l'existence d'une solution solide entre cookéite et sudoïte. Vidal (1991) a montré expérimentalement que cette solution solide semblait complète mais n'était pas idéale.

D'une manière générale, les sudoïtes ont une composition chimique relativement constante et proche de la formule idéale. Seule l'incorporation du fer et, dans une moindre mesure, du manganèse peut poser quelques problèmes dans l'étude du polytypisme. En effet, les substitutions de type Tshermak de la sudoïte sont très sensibles à la pression (Theye et al., 1992; Vidal et al., 1992).

La sudoïte, comme la cookéite, est une chlorite di-trioctaédrique. Elle se construit par la superposition d'un feuillet dioctaédrique de type "pyrophyllite" de composition idéale $Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, et d'un feuillet "brucite" trioctaédrique $Mg_2Al(OH)_6$.

De la même manière que pour la cookéite, la nature di-trioctaédrique de la sudoïte peut être facilement identifiée par diffraction des rayons X sur lame orientée ou sur monocristal en chambre de Gandolfi. En effet, la $d(060)$ à environ 1.50 Å est caractéristique. La méthode qui utilise les rapports d'intensité des 00l $R=I_{003}/(I_{002}+I_{004})$ qui a été définie et employée par Fransolet et Schreyer (1984) pour la sudoïte donne pour la cookéite des valeurs de $R=0.7\sim 1$ qui sont caractéristiques d'une structure dioctaédrique.

Les études cristallographiques menées sur la sudoïte ont toujours révélé la présence du polytype IIb classique chez les chlorites (Eggleton & Bailey, 1967; Drits & Lazarenko; Fransolet & Bourguignon, 1978; Lin & Bailey, 1985; Bailey & Lister, 1989; Anceau, 1992). Contrairement aux cookéites Ia (voir ch. III.1.), la superposition des cations d'un feuillet à l'autre n'existe pas dans le cas d'un empilement IIb. Dans le cas de la sudoïte, des translations de $\pm 1/3 \mathbf{b}_0$ dans le plan du feuillet "brucite" (Bailey

& Brown, 1962) évitent en effet la superposition du Mg^{2+} trioc-taédrique et des cations dioctaédriques du feuillet "pyrophyllite" sous-jacent. Les forces de répulsion sont ainsi minimisées. Ce comportement polytypique différent entre les deux chlorites dioctaédriques est essentiellement dû à la nature des cations impliqués. Le Mg^{2+} est plus gros et plus chargé que Li^+ (voir ch. III.1).

La structure de la sudoïte n'a pu être que partiellement résolue (Eggleton & Bailey, 1967; Drits & Lazarenko, 1967; Shirozu & Higashi, 1976; Lin & Bailey, 1985). Des cristaux de mauvaise qualité, maclés et riches en fautes d'empilement n'ont pas permis un affinement 3D de la structure. Le problème est identique à celui que nous avons rencontré pour la cookéite et semble général à beaucoup de phyllosilicates.

Aucune étude MET de la séquence d'empilement de la sudoïte n'a été réalisée et nous ne disposons d'aucune donnée concernant son agencement.

Le champ de stabilité de la sudoïte a été déterminé de manière expérimentale par Vidal et al. (1992). Ce champ est limité en pression par la formation de la carpholite aux dépens de l'association sudoïte + quartz vers 8 kbar. La cristallisation du clinochlore et du disthène limite son extension en température aux environs de 420~440 °C. La taille de ce domaine de stabilité décroît dramatiquement avec l'incorporation du fer dans la structure (Vidal et al., 1992). La sudoïte est un minéral important qui intervient dans un grand nombre de réactions métamorphiques (Vidal et al., 1992). Son identité structurale avec la cookéite en fait un candidat intéressant pour l'étude du polytypisme en fonction de la pression en dépit de l'influence possible de sa variabilité chimique sur les microstructures cristallines et de son champ de stabilité limité à 8 kbar. La cookéite montre, pour une même gamme de température, des variations déjà significatives.

V.1.2. Polytypisme de la Sudoïte

J'ai choisi deux gisements de sudoïte bien connus, de contextes métamorphiques différents et dont les conditions P-T sont déterminées avec précision : Ottré dans les Ardennes belges et Al Bagriat dans le Sultanat d'Oman.

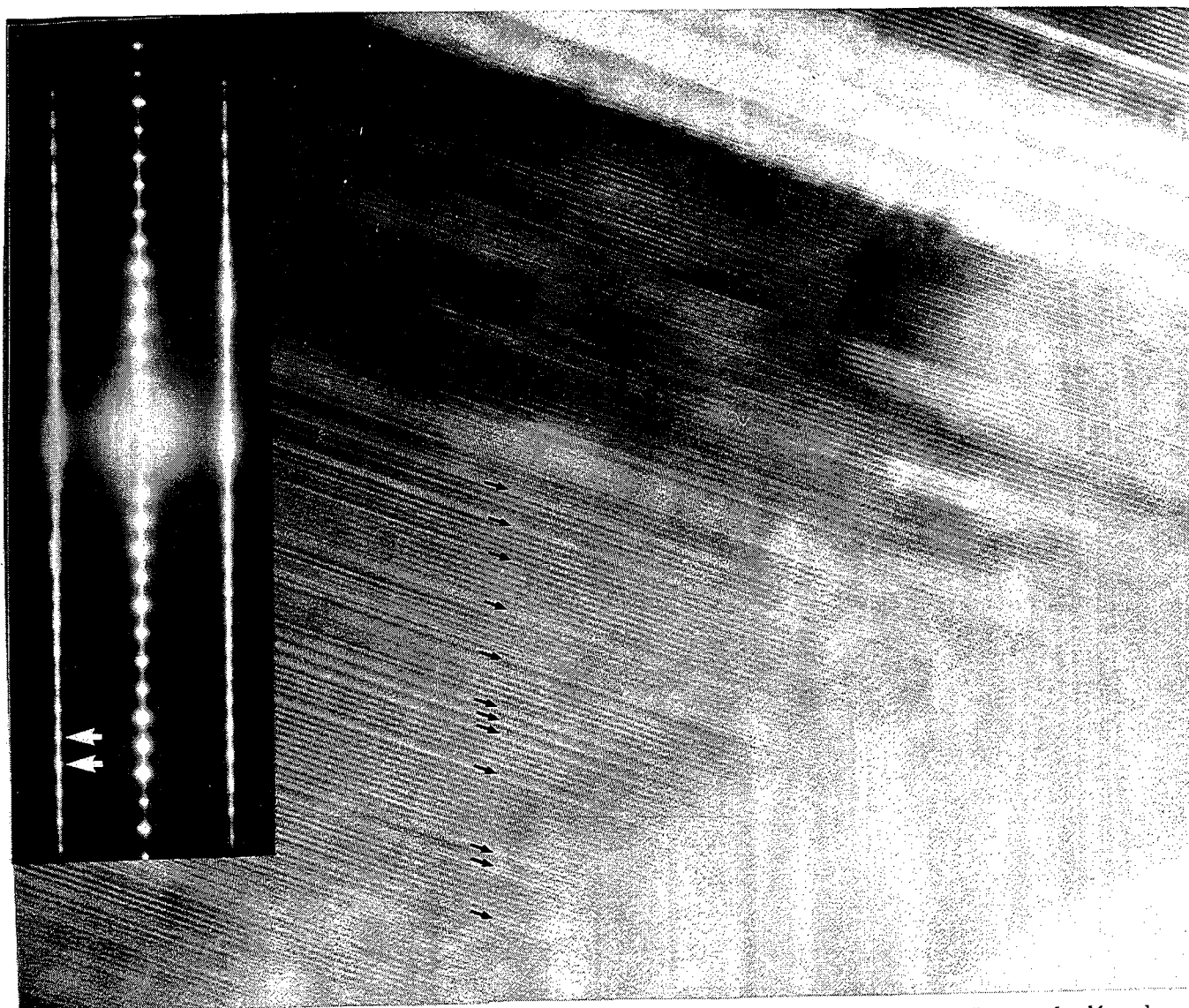


Fig. 23 Image haute résolution de sudoïte 1L avec du désordre
Ottre-Ardennes belges

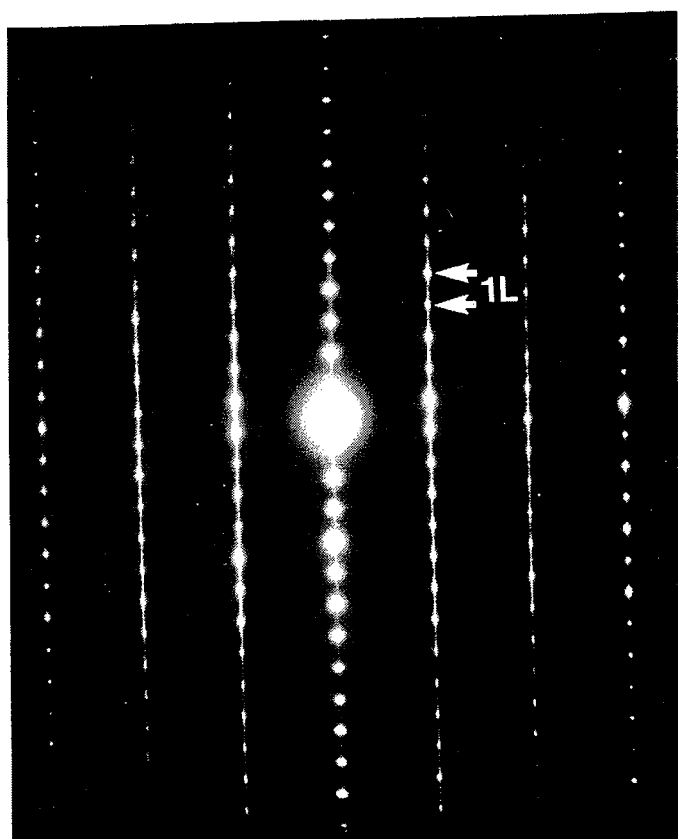


Fig. 24 Diagramme de microdiffraction électronique de sudoïte 1L
avec désordre persistant Ottre-Ardennes belges

** Les sudoïtes d'Otré (1~2 kbar, 250~300 °C)*

Pour les basses pressions, basses températures, le gisement d'Otré (Fransolet & Bourguignon, 1978) nous a fourni des sudoïtes très pures, proches de la composition idéale malgré un enrichissement notable en Mn discuté précédemment. La sudoïte apparaît dans des filons de quartz recoupant des phyllades très légèrement métamorphiques du massif cambro-trémadocien de Stavelot (Belgique). Fransolet & Bourguignon (1978) ont identifié aux RX le polytype classique IIIb.

La figure 23 est caractéristique des sudoïtes d'Otré. Le désordre est particulièrement évident. La séquence est globalement désordonnée comme le montre l'image haute résolution avec quelques petits blocs à structure 1L, séparés par des fautes d'empilement (flèches). Sur la diffraction associée, les rangées latérales avec $k \neq 3n$ présentent des traînées diffuses bien marquées diagnostiquant le désordre d'empilement. Des surintensités périodiques indiquant une modulation à une couche sont visibles sur le cliché SAED (Fig. 24). Sur cette diffraction, les rangées latérales sont plus finement ponctuées. Les taches de surstructures sont toujours reliées les unes aux autres par de fines traînées diffuses. Des sudoïtes à une couche avec un désordre persistant apparaissent donc localement.

** Les sudoïtes d'Oman (7~8 kbar-270~300°C)*

Les gisements d'Al Bagriat constituent les occurrences de plus haute-pression (8 kbar) de la sudoïte qui est en limite de son champ de stabilité en pression (Vidal et al., 1992). La sudoïte d'Oman apparaît dans des métapélites comme produit de déstabilisation de la Fe-Mg-carpholite (Goffé et al., 1988) avec qui elle est systématiquement associée. Les conditions du métamorphisme sont estimées autour de 7~8 kbar pour 270~300 °C (Goffé et al., 1988).

Les échantillons et les préparations MET réalisées étant de beaucoup moins bonne qualité que celles d'Otré, l'exploration a été difficile. Les cristaux sont dans l'ensemble très déformés. Sur le diagramme de diffraction composite (Fig. 25), les rangées latérales avec $k \neq 3n$ mettent en évidence un polytype à trois couches

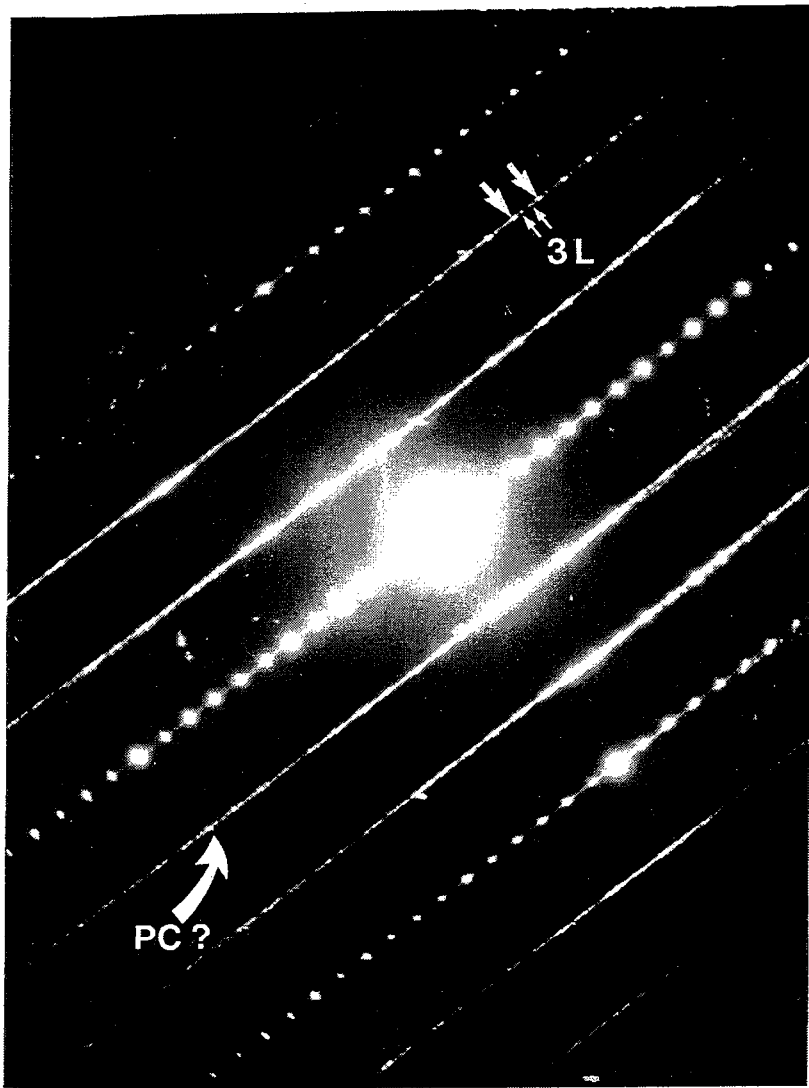


Fig. 25 Diagramme de microdiffraction électronique de sudoïte 3L avec peu de désordre et des indices de polytypes complexes (PC)
Al Bagriat-Sultanat d'Oman

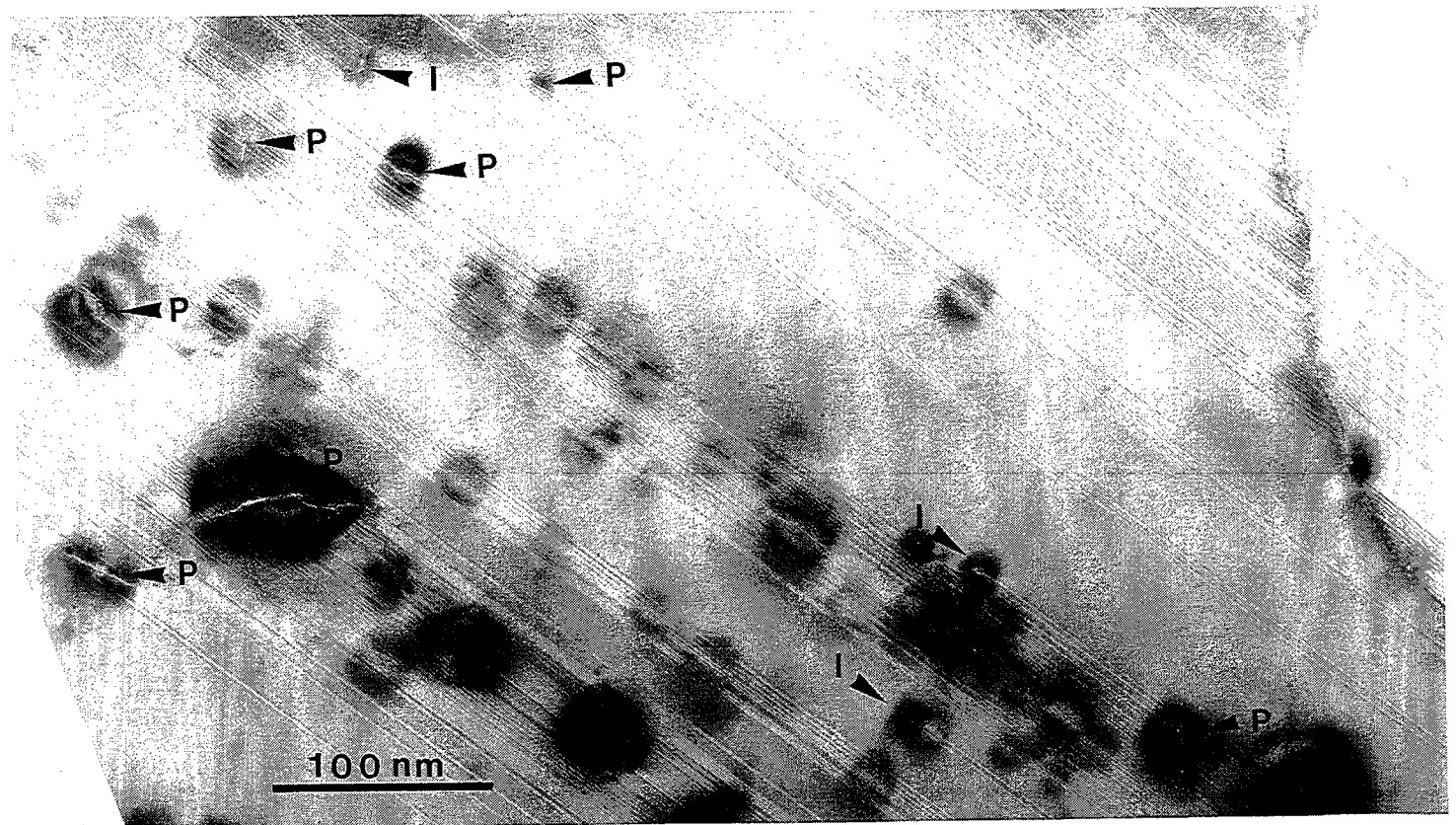


Fig. 26 Image faible grossissement de sudoïte déformée localement riche en fautes d'empilement
Al Bagriat-Sultanat d'Oman

apparemment assez régulier avec toutefois des traces de désordre. Ces traces de désordre sont liées à des taches de surstructures très serrées qui viennent se superposer au polytype à trois couches. Mais leur répartition ne semble pas régulière sur l'ensemble du cliché ce qui ne permet pas de confirmer l'existence réelle d'un polytype à longue période mais des indices de polytypes complexes sont néanmoins présents (PC, Fig.25). L'image de la figure 26 ne montre pas clairement de séquence d'empilement 3L. Par contre elle met en évidence les déformations importantes qu'a subi le cristal, matérialisées par de très nombreux halos de contraintes. La répartition des variations de la séquence d'empilement semble dépendante de celle des contraintes. Les halos sont essentiellement localisés autour des défauts liés à la déformation. Dans certains cas, les défauts décalent les empilements en propageant des fautes (P), dans d'autres ils apparaissent initier ces fautes (I). La déformation semble avoir une influence directe sur la formation et la répartition des fautes d'empilement, en accord avec la structure en feuillets des phyllosilicates qui les rend si sensibles à la déformation.

L'étude des assemblages de haute-pression équants et non déformés, comme ceux qui ont été décrits dans la cookéite (Jullien et al., soumis) permet de s'affranchir de l'effet de la déformation sur le polytypisme, bien visible dans le cas de sudoïtes d'Oman.



V.2. Les chlorites ferromagnésiennes trioctaédriques

V.2.1 Caractéristiques générales

Les chlorites ferromagnésiennes trioctaédriques sont très répandues. Elles représentent l'essentiel des chlorites métamorphiques. Elles sont décrites dans des contextes très variés, depuis les environnements diagénetiques et jusque dans des quartzites de ultra-haute pression (Dora Maira, Italie, voir plus loin). Les chlorites trioctaédriques sont donc des minéraux ubiquistes et très communs que nous ne pouvons négliger dans cette étude. Cependant, la très grande complexité chimique des chlorites ferromagnésiennes contraste de manière spectaculaire avec la remarquable simplicité et la constance de la composition de la cookéite.

Il existe dans les chlorites trioctaédriques, une solution solide parfaite et complète entre le clinochlore $Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, la chamosite $Fe_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, la pennantite $Mn_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, la nimite $Ni_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, le baileychlore $Zn_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, pour les pôles principaux. Toutes les substitutions mettant en jeu Fe, Mg, Al, Si décrites dans la sudoïte sont applicables ici. Le type Tshermak est de loin le plus courant. La variabilité chimique de ces chlorites a fait l'objet de très nombreux travaux et la littérature relative est abondante (Bailey & Brown, 1962; Shirozu, 1955, 1960, 1980; Foster, 1962; Brindley et al., 1968; Bayliss, 1975; Bailey, 1980, 1988a; Laird, 1982, 1988; Rule & Bailey, 1987; Schreyer et al., 1986; De Caritat et al., 1993). Je me suis restreint à l'étude des chlorites les plus proches des pôles purs ferreux et magnésiens dans le but de limiter l'influence d'une trop grande variabilité chimique sur le polytypisme tout en soulignant ainsi l'influence des paramètres P et T de formation.

La nature tri-trioctaédrique des chlorites est traduite par l'occupation des trois sites octaédriques du feuillet "talc" par Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Dans les chlorites dioctaédriques, seulement deux sites étaient occupés par Al^{3+} pour la cookéite et la sudoïte dans le feuillet "pyrophyllite". Ainsi la population octaédrique totale passe de 5 à 6 pfu. Notons que le feuillet "brucite" est identique chez le clinochlore et la sudoïte.

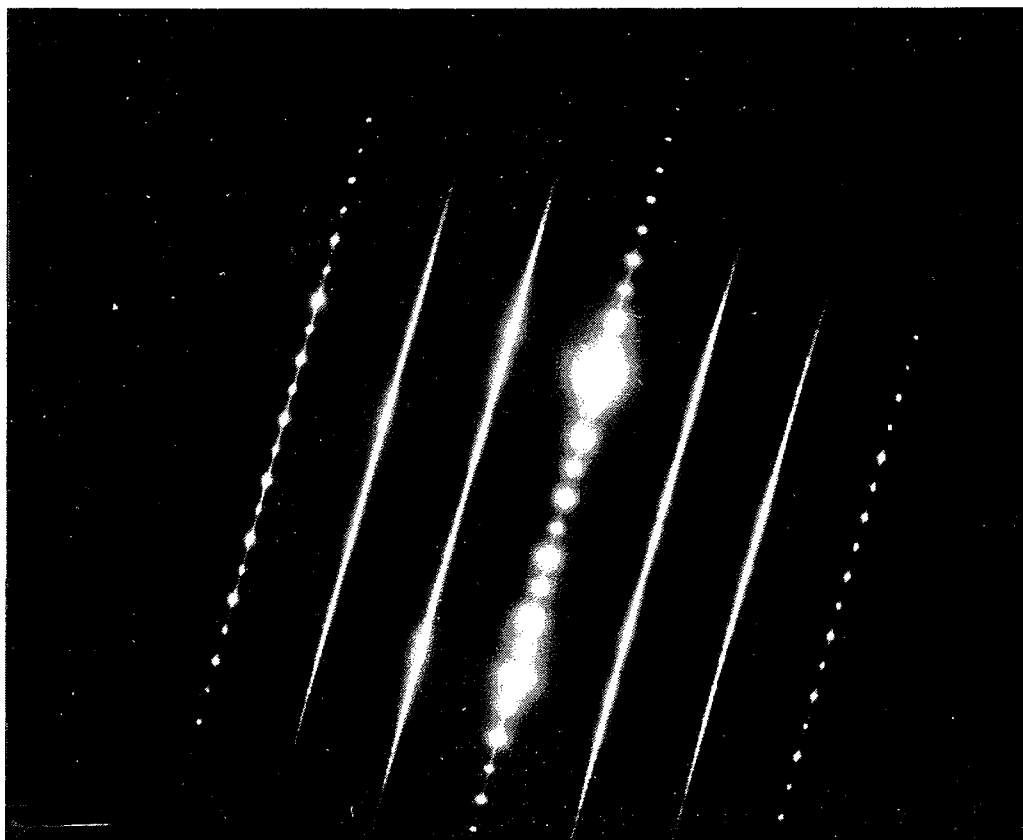


Fig. 27 Diagramme de microdiffraction électronique de chamosite
totalement désordonnée
Dauphinois-France

Le polytypisme des chlorites a été initialement défini et décrit dans les espèces trioctaédriques (Bailey & Brown, 1962; Zvyagin, 1963; Brown & Bailey, 1963; Shirozu & Bailey, 1965; Zvyagin & Mishchenko, 1966; Lister & Bailey, 1967; Bailey, 1980a; Bailey, 1988a). Ces études ont porté sur la structure et l'empilement des feuillets unitaires et les séquences d'empilement ne sont pas concernées. L'étude aux rayons X des chlorites est très efficace pour déterminer leur nature structurale. Les espèces trioctaédriques ont des $d(060)$ caractéristiques avec des valeurs autour de 1.54 Å et des rapports $R=I_{003}/(I_{002}+I_{004})\approx 0.5$ inférieurs aux 0.8~1 atteints dans les cookéites ou les sudoïtes par exemple.

Le polytype 5L du clinochlore associé à la kulkéite a été décrit par Schreyer et al. (1982) dans des méta-évaaporites. Ces auteurs indiquent des températures de l'ordre de 400°C mais ne précisent pas les pressions de formation.

L'intérêt thermodynamique des chlorites trioctaédriques, et plus particulièrement des espèces ferromagnésiennes, est immense. Elles interviennent dans de très nombreuses réactions métamorphiques (Laird, 1988; Bailey, 1988) et sont considérées comme des minéraux index du système FMASH (Chopin & Schreyer, 1983). La composition chimique des chlorites ferromagnésiennes métamorphiques dépend fortement des conditions P-T de leur formation (Flehmig & Fawcett, 1976; Chernosky, 1978; Jenkins & Chernosky, 1986; Chernosky, 1988; Massone, 1989; Vidal et al., 1992; Theye et al., 1992; Walker, 1993; De Caritat et al., 1993). Les chlorites les plus riches en magnésium sont celles qui sont les plus hautes en pression et en température (Chopin & Schreyer, 1983).

V.2.2. Polytypisme des chlorites trioctaédriques

* *Les chlorites du Dauphinois (2~5 kbar-300°C)*

Ces chlorites sont assez proches du pôle chamosite avec un $X_{Mg}\approx 0.34$. Elles sont par ailleurs très pures sans trace d'alcalin ni de calcium. Elles apparaissent dans des schistes noirs riches en exsudats synfoliaires de quartz, associées à cookéite,

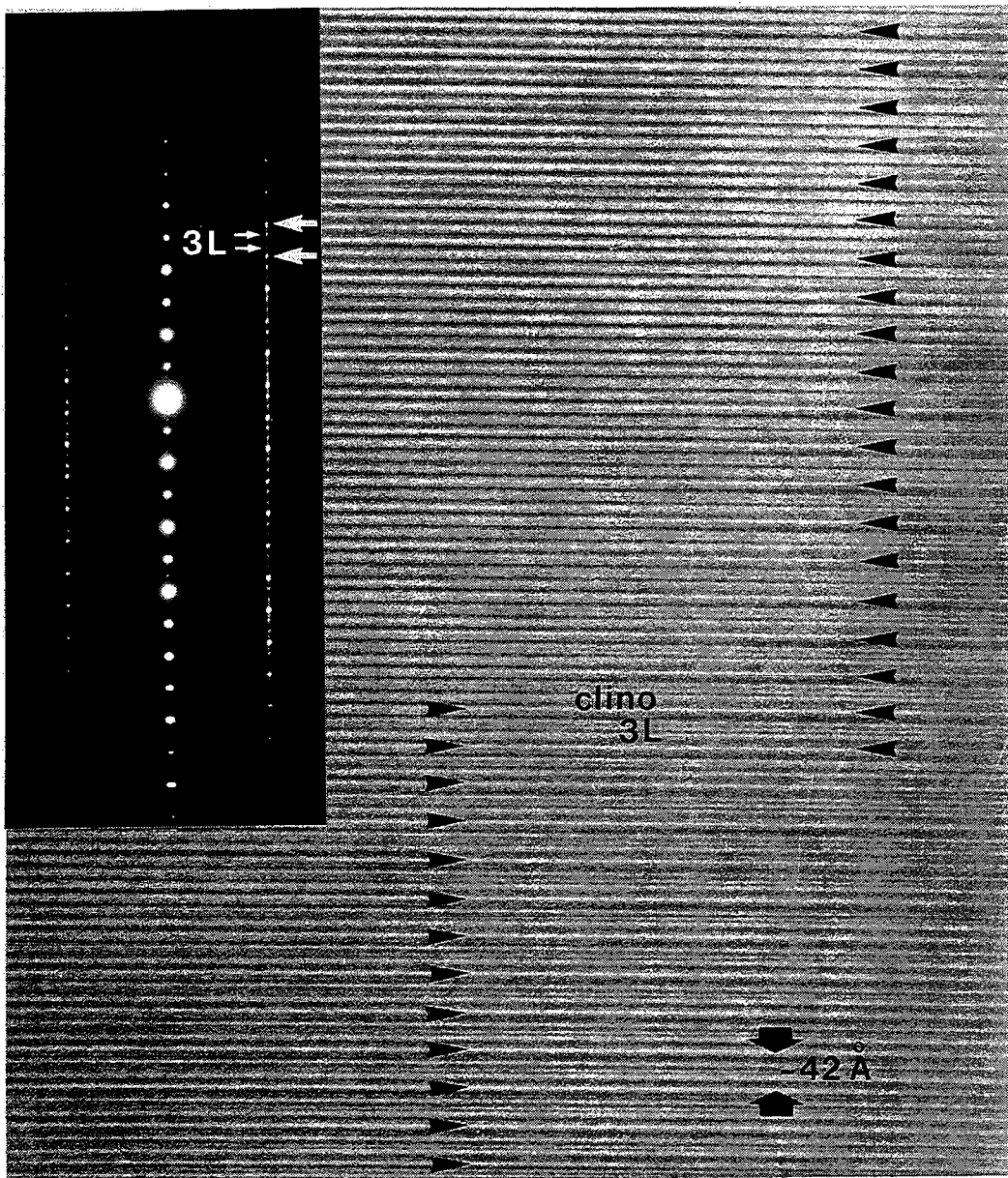
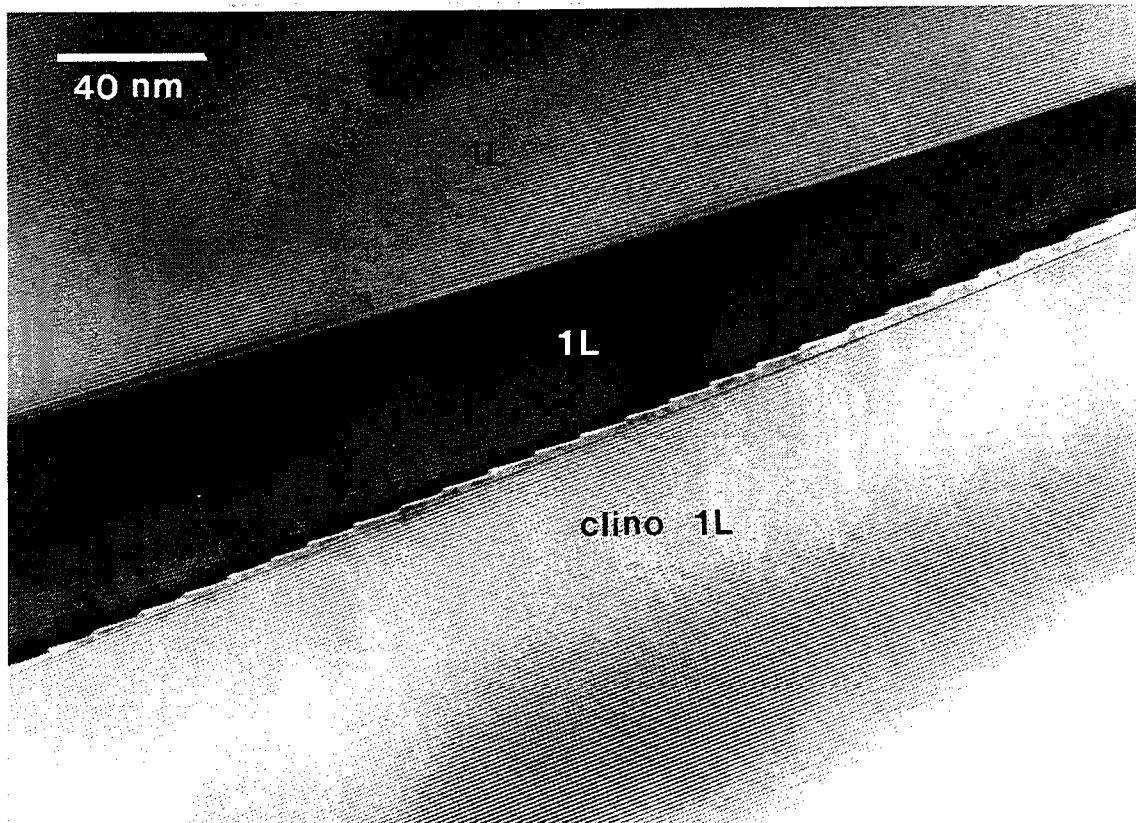


Fig. 28↑ et 29↓ Clinochlores parfaitement réguliers 3L et 1L du Rif



pyrophyllite, paragonite, muscovite, margarite, calcite. La composition chimique de ces chlorites et la description des gisements dauphinois sont données par Jullien & Goffé (1993) qui précisent les conditions d'un métamorphisme de bas degré (270~340°C, 2~5 kbar). Ces conditions correspondent à un gradient de 33°C/km.

Dans les clichés de diffraction (Fig. 27), des traînées diffuses sont bien visibles sur les rangées latérales avec $k \neq 3n$ diagnostiquant un désordre important. Exceptionnellement, des modulations à une couche peuvent apparaître traduisant l'existence de domaines ordonnés de petite dimension à une couche dominante.

** Les clinochlores du Rif (17~18 kbar-400°C)*

J'ai observé les clinochlores très purs de Beni Mzala, dans le Rif Marocain. Les compositions chimiques de ces clinochlores ainsi que la description des différents gisements sont détaillées dans Bouybaouène (1993). Les conditions P-T sont estimées par des associations à carpholite-talc-disthène autour de 15~18 kbar pour environ 400-450°C (Bouybaouène, 1993). Ces conditions correspondent à un gradient géothermique faible (8-9°C / km) caractéristique de haute-pression basse-température.

Sur les clichés de diffraction, les rangées latérales sont nettement ponctuées et deux types d'empilement ordonnés 3L et 1L ont été identifiés. Les images associées (Fig. 28 et 29) montrent des structures sans faute d'empilement avec des séquences remarquablement régulières. Il n'existe pas de domaines désordonnés entre les formes 3L et 1L. Ceci contraste avec les observations faites sur les cookéites de haute-pression dans lesquelles des zones de transition désordonnées d'extension limitée apparaissaient entre les différents polytypes complexes réguliers en coalescence syntactique (Jullien et al., soumis, Ch. III.3.).

** Les clinochlores de Dora Maira (25~30 kbar-700~800°C)*

Les terrains métamorphiques du massif de Dora Maira (Alpes occidentales, Italie) sont célèbres pour leurs occurrences de coésite décrite en 1984 par C. Chopin. La présence de coésite implique des pressions considérables de l'ordre de 30 kbar. Les

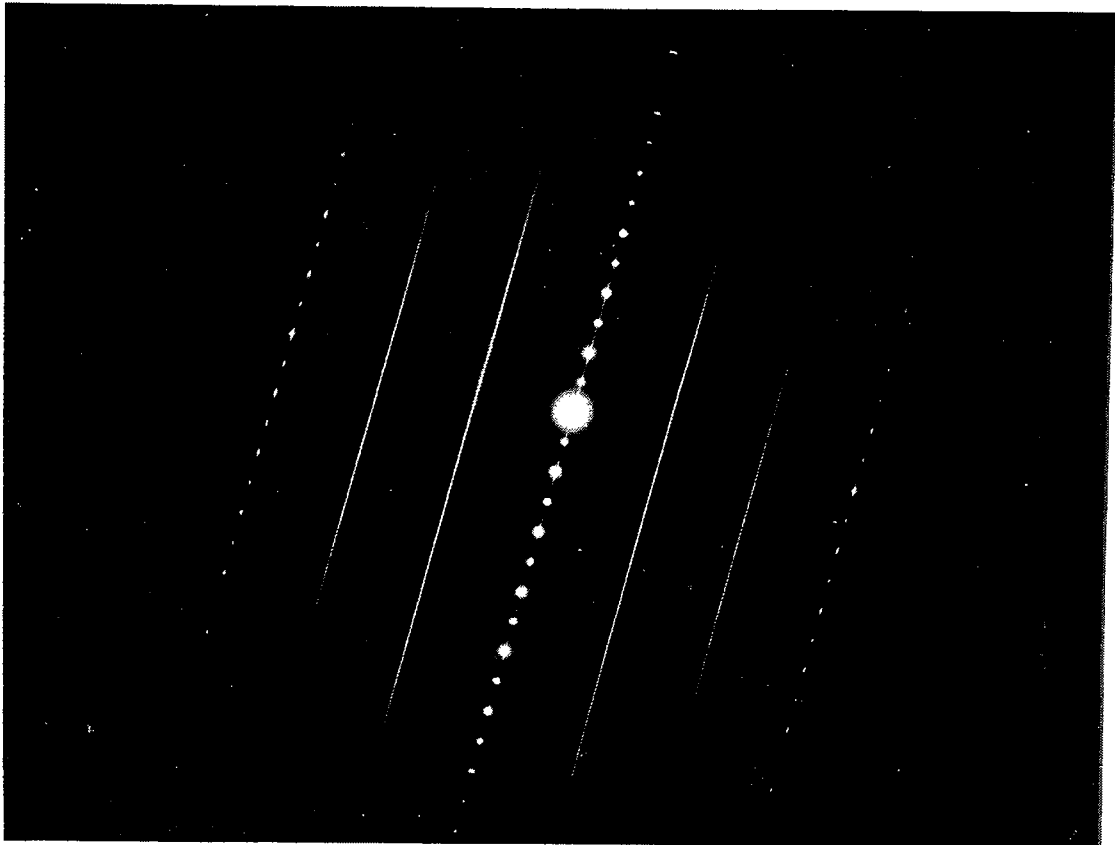


Fig. 30 Diagramme de microdiffraction électronique
de clinochlore totalement désordonné
Dora Maira-Italie

gisements de Dora Maira se situent dans un socle polymétamorphique ancien (probablement hercynien). L'histoire métamorphique précoce a été suivie, au cours du cycle alpin, par une altération de l'ensemble des paragenèses de haute-pression dans le faciès schiste-vert (Chopin, 1981, 1984, 1986; Chopin & Schreyer, 1983; Gillet et al., 1984; Henry, 1990; Schertl et al., 1991; Chopin et al., 1991). Les plus belles associations de hautes pressions ont été préservées en inclusion dans des pyropes centimétriques spectaculaires. Les chlorites étudiées ont été prélevées dans ces inclusions qui contiennent aussi la coésite, le chloritoïde magnésien, le disthène, des phengites très substituées, le talc, l'ellenbergérite, la dumortiérite et la jadéite.

Les conditions P-T sont bien contraintes par la paragenèse : 25~30 kbar et 700~800°C (Chopin, 1984). Ces valeurs correspondent à l'un des gradients géothermiques les plus froids de cette étude (7-8°C/km), comparable à ceux relevés en Andalousie et en Crète (8-10°C/km).

Les minéraux sont en général très purs. Les pyropes sont en moyenne à 98 % du pôle Mg. Les talcs sont proches de leur formule idéale avec une très faible substitution Al/Si atteignant 0.4 à 0.8 poids % de Al₂O₃. Les phengites associées sont fortement substituées avec Si_{3.55~3.60} et présentent un polytype 3T parfait et d'une régularité exceptionnelle (A. Baronnet, communication personnelle). La préparation MET concernant ces clinochlores est quelque peu ambiguë. Une fissure tardive vient recouper le grenat incluant la paragenèse de haute-pression. Il n'est pas exclu que ces chlorites soient tardives, liées à l'évolution rétrograde. Dans ce cas, leur origine de haute-pression demande à être confirmée.

Sur la diffraction (Fig. 30), le désordre est absolu, bien visible sur les rangées latérales avec $k \neq 3n$ où les traînées diffuses caractéristiques sont continues. Dans la partie de la préparation MET étudiée, la totalité des clinochlores est totalement désordonnée. Le seul autre exemple de désordre aussi complet de cette étude était celui des cookéites de pegmatite de basse pression de Dobra Voda (République Tchèque) décrites par Jullien et al. (soumis, Ch. III.3.). Ces résultats constituent le premier exemple d'une relation avec la pression contraire à celle qui a été décrite pour la

cookéite et la sudoïte. D'autres observations sont nécessaires pour confirmer si cet état de désordre est significatif et si les clinochlores sont effectivement primaires.

V. 3. Le Talc et la Pyrophyllite

Nous avons vu que des modules "talc" et "pyrophyllite" intervenaient systématiquement dans la constitution des chlorites. Ces deux espèces ont une structure et une composition chimique simples et sont très largement répandues. Ce sont des phyllosilicates 2:1 trioctaédriques dans le cas du talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) ou dioctaédriques pour la pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$).

V.3.1 Caractéristiques générales

La pyrophyllite.

Les pyrophyllites ont une variabilité chimique limitée (Iwao & Udagawa, 1969). Une substitution tétraédrique Al/Si intervient de manière assez systématique mais dans de faibles proportions, entre 0.001 et 0.3 Al^{3+} pfu et les taux les plus courants sont de 0.1 pfu. Dans le site octaédrique, une substitution de l'aluminium par Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Ti^{4+} apparaît fréquemment autour de 0.1 pfu pour 2 sites. Comme dans le cas des chlorites, les alcalins et le calcium ne peuvent occuper que des positions interfoliaires énergétiquement très défavorables. De très faibles quantités de ces éléments, ne dépassant pas 0.1 pfu, peuvent parfois apparaître et sont le plus souvent expliquées par des contaminations liées à des mélanges mécaniques fins ou à des interstratifiés (Evans & Guggenheim, 1988). Rosenberg (1974) décrit une substitution des oxygènes de la base des feuillets 2:1 par des groupements hydroxyles. Une telle substitution, qui permet localement la création de liaisons hydrogène entre des feuillets adjacents, augmente la stabilité en température de la pyrophyllite. Les valeurs atteintes pour cette substitution sont probablement limitées et dans tous les cas

assez mal caractérisées (Newman & Brown, 1987). L'homologue ferrique de la pyrophyllite, la ferripyrophyllite a été découverte dans des environnements hydrothermaux de basse température (Chukhrov et al., 1979). Nous n'en avons jamais rencontrée au cours de ce travail.

La pyrophyllite est un minéral très commun des roches alumineuses comme les métapélites, les metabauxites et les métaquartzites riches en aluminium. Dans tous les cas, un excès d'aluminium est nécessaire pour former la pyrophyllite qui apparaît en dernier dans une "séquence" de cristallisation comportant des minéraux comme la carpholite, les chlorites, la cookéite, le chloritoïde ou bien encore la lawsonite dont les formations consomment beaucoup d'aluminium. La pyrophyllite n'apparaît généralement pas dans les sédiments. C'est un minéral index du métamorphisme qui intervient dans de nombreuses réactions (Evans & Guggenheim, 1988). L'un des isogrades les plus représentatifs du métamorphisme est celui qui fait apparaître la pyrophyllite au dépend de la kaolinite et du quartz autour de 280 °C. On peut suivre cet isograde sur tout l'Arc alpin, en avant du front pennique dans les terrains du Dauphinois (Jullien & Goffé, 1993) et jusque dans les nappes helvétiques (Frey, 1978). La pyrophyllite se déstabilise au delà de $\approx 450^{\circ}\text{C}$ pour former disthène et quartz en présence d'eau. Les propriétés thermodynamiques ainsi que les paragénèses et réactions métamorphiques faisant intervenir la pyrophyllite sont compilées par Evans & Guggenheim (1988).

Le talc.

Le talc présente des compositions chimiques relativement stables, le plus souvent proches de formule idéale. Néanmoins, de faibles substitutions Mg/Fe, autour de 0.45 Fe^{2+} pfu pour trois positions octaédriques, ont été signalées dans des environnements de hautes pressions (Chopin 1981, Nisio & Lardeaux 1987). Dans des environnements hydrothermaux, des valeurs beaucoup plus élevées peuvent intervenir et atteindre de 0.75 à 1.22 Fe^{2+} pfu pour 3 positions (Lonsdale et al., 1980 ; Kager & Oen, 1983). Une substitution $\text{Fe}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ a été signalée par Forbes (1969). Le déficit de

charges ainsi causé est compensé, comme dans le cas de la pyrophyllite, par une hydroxylation des oxygènes de base et des liaisons hydrogène sont localement créées. Jusqu'à un tiers du Mg^{2+} peut être substitué par Fe^{2+} dans la minnésotaïte qui a longtemps été considérée comme l'homologue ferreux du talc. Cependant, Guggenheim & Bailey (1982) et Guggenheim & Eggleton (1986) ont montré qu'il n'existe probablement pas de continuité structurale parfaite entre la minnésotaïte et le talc. D'autres substitutions mettant en jeu Mn, Ti, Cr, Ni, sont discutées par Evans & Guggenheim (1988). Schreyer et al (1982) décrivent un talc sodique qui intervient dans la composition de la kulkéite (interstratifié 1:1 talc/clinochlore). Une substitution tétraédrique Al/Si apparaît et la différence de charge est comblée par l'incorporation du Na^+ en position interfoliaire, sans faire intervenir comme précédemment une hydroxylation des oxygènes.

La plupart des occurrences du talc et l'essentiel des grands gisements apparaissent dans les zones d'altération de roches ultramafiques : serpentinites, pyroxénites et péridotites. Les talcs de ces occurrences contiennent généralement un peu de fer. Le talc apparaît aussi fréquemment associé à des dolomies métamorphiques et dans les environnements hydrothermaux de basse température. Toutes ces occurrences ainsi que les nombreuses relations de phase impliquant le talc sont décrites par Evans & Guggenheim (1988). Les roches métamorphiques de haute et très haute pression constituent l'un des gisements les plus intéressants. La première occurrence talc + phengite a été décrite par Abraham & Schreyer (1976). Le talc est impliqué dans des paragénèses spectaculaires à coésite, caractéristiques de pressions de l'ordre de 25 à 30 Kbar (Chopin, 1981, 1984, 1986; Chopin et al. 1991).

Structures cristallines

Dans le cas du talc et de la pyrophyllite, les feuillets 2:1 sont électriquement neutres. L'empilement de feuillets adjacents n'est pas contraint par la présence de cations interfoliaires comme pour les micas ou par l'optimisation de la configuration des liaisons hydrogène comme dans les chlorites par exemple. La cohésion de la

structure et de l'empilement est assurée par des interactions de type Van der Waals. De telles "liaisons" sont généralement énergétiquement faibles et sont très sensibles aux variations du milieu de cristallisation. Elles expliquent en particulier les propriétés du talc et de la pyrophyllite, leur extrême fragilité et leur douceur au toucher.

La stabilité des structures talc et pyrophyllite est liée à la minimisation des répulsions cationiques entre les Si^{4+} à travers les espaces interfoliaires (Zvyagin et al., 1969). En effet, les Si^{4+} ne se superposent pas car chaque feuillet adjacent est translaté de $\frac{1}{3} a_0$ le long de l'une des trois directions X pseudo-hexagonales (Bailey, 1980a). On peut comparer une telle structure avec la forme IIb décrite dans la plupart des chlorites (voir précédemment). Dans les deux cas, la minimisation des répulsions cationiques stabilise la structure et rend les "liaisons" Van der Waals efficaces dans le cas du talc. De plus, de faibles attractions électrostatiques existent toujours entre feuillets adjacents, même dans le cas idéal de leur neutralité (Giese, 1975), du fait de charges électrostatiques locales.

La plupart des polytypes du talc et de la pyrophyllite sont de type triclinique à une couche ou monoclinique à 2 couches, respectivement 1Tc et 2M dans la notation de Ramsdell (Zvyagin et al., 1969; Wardle & Brindley, 1972; Lee & Guggenheim, 1979). Eberl (1979) a montré expérimentalement que la forme 1Tc était plus stable à haute température alors que la variété 2M le serait plutôt vers les basses températures. Cette observation indique un comportement inverse du talc et de la pyrophyllite par rapport aux micas où les formes $2M_1$ sont plutôt de haute température.

Les formes 2M observées dans le talc ont souvent été confondues avec les structures 1Tc maclées qui sont très courantes (Rayner & Brown, 1973). Les séquences d'empilement du talc sont en général désordonnées comme le montrent les images HRTEM (Akizuki & Zussman, 1978) ou les travaux de Zvyagin (1967). Néanmoins, Veblen & Buseck (1980) ont décrit des structures ordonnées à 2 couches de symétrie orthorhombique (2Or) dans des talcs en relations topotactiques avec des pyriboles.

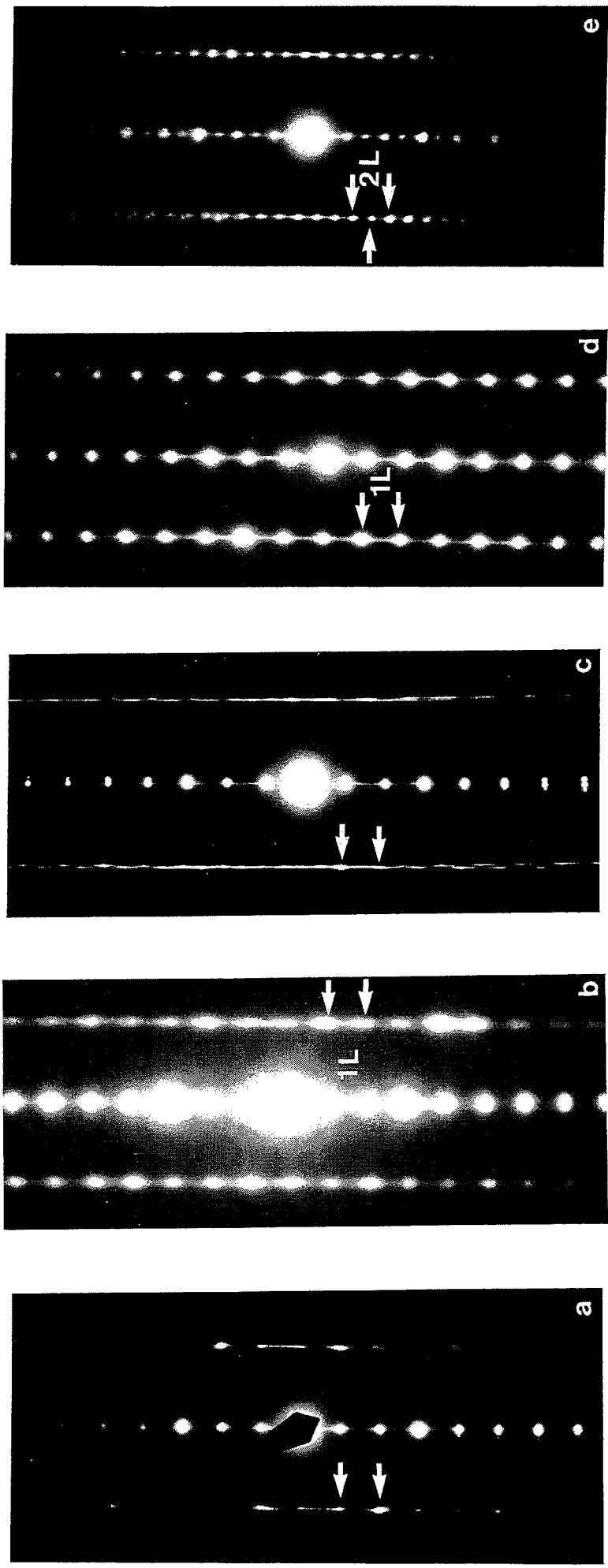


Fig. 31 Plancher de microdiffractions électroniques de pyrophyllites
 a, b : Dauphinois ; c, d : Vanoise ; e : Andalousie

Des structures modulées complexes, à longue période et selon les trois directions cristallographiques X, Y, Z ont été décrites dans la minnésotaïte (Guggenheim & Bailey, 1982; Guggenheim & Eggleton, 1986; 1988).

La continuité structurale n'est donc pas préservée entre les deux espèces et la minnésotaïte ne peut être considérée comme le pôle ferreux du talc. Dans ce cas précis, l'incorporation d'une quantité importante de fer crée des distorsions considérables du réseau cristallin. Une étude HRTEM des modulations de la minnésotaïte (Ahn & Buseck, 1989) met en évidence un désordre structural important qui affecte directement l'intégrité des feuillets.

V.3.2. Polytypisme de la Pyrophyllite

** Les pyrophyllites du Dauphinois (2~5 kbar-300°C)*

Ces gisements de pyrophyllites du Dauphinois (Alpes occidentales, Isère) ont fait l'objet d'une étude détaillée (Jullien & Goffé, 1993) qui est présentée dans le chapitre (III.2).

La diffraction (Fig. 31a) donne un exemple de séquence où le désordre d'empilement est bien visible, matérialisé par des traînées diffuses sur les rangées latérales avec $k \neq 3n$. Des domaines d'extension réduite fournissent des clichés de diffraction où une périodicité à 1 couche apparaît avec un désordre persistant (Fig. 31b). Les séquences d'empilement des pyrophyllites dauphinoises sont généralement désordonnées. Des mélanges mécaniques pyrophyllite/cookéite très fins à l'échelle de quelques feuillets ont été observés sous le MET, sans aucune interstratification, et donc sans lunijianlaite.

** Les pyrophyllites de Vanoise (8~10 kbar-360°C)*

Les pyrophyllites étudiées proviennent du massif du Rateau en Vanoise occidentale. Ces gisements sont décrits dans l'article sur le polytypisme de la cookéite (Ch. III. 3).

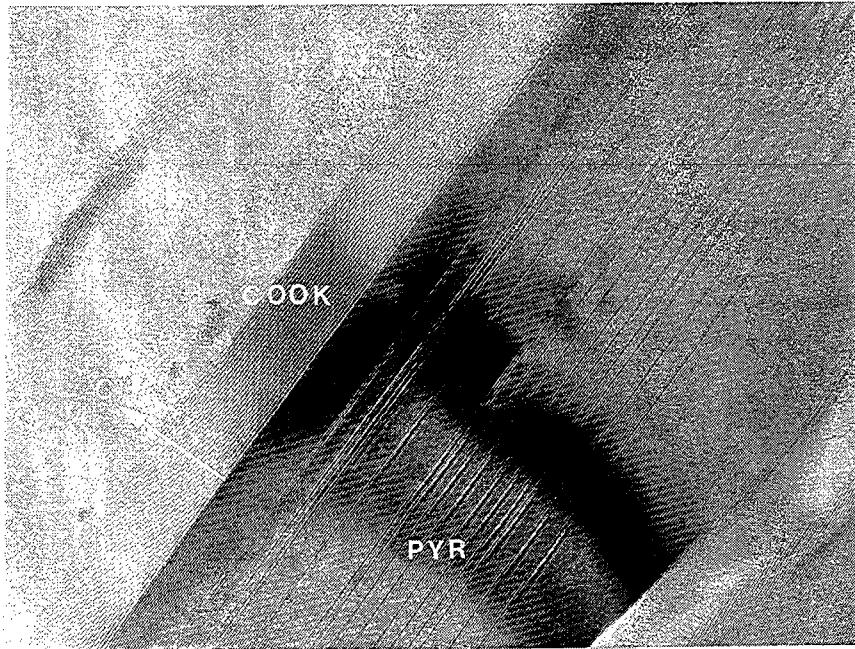
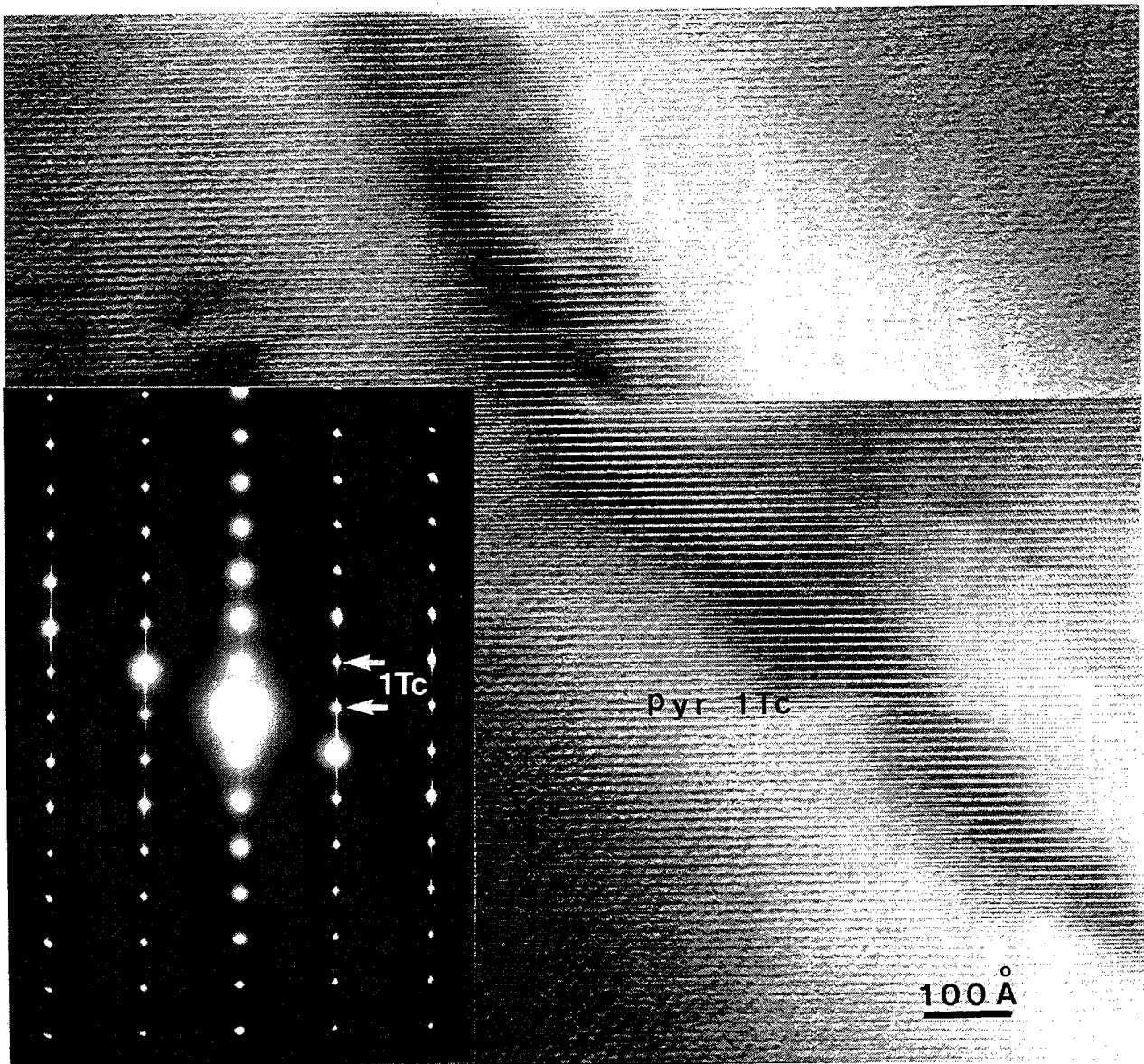


Fig. 32 Image faible grossissement de pyrophyllite 1Tc
avec une dizaine de fautes d'empilement
Vanoise-Alpes occidentales

Fig. 33 Image haute résolution de pyrophyllite 1Tc
Vanoise-Alpes occidentales



Le polytype 1Tc a été observé dans les pyrophyllites du Rateau (Fig. 31d). Sur cette diffraction, la périodicité à 1 couche est nettement visible avec très peu de désordre. Ce polytype ordonné à une couche est associé localement avec des pyrophyllites beaucoup plus désordonnées. Sur la diffraction (Fig. 31c), les rangées latérales montrent des traînées diffuses traduisant un désordre d'empilement important. L'image à faible grandissement (Fig. 32) montre un joint de grain franc entre cookéite et pyrophyllite. La pyrophyllite présente le polytype 1Tc dont la séquence est entrecoupée d'une quinzaine de fautes d'empilement aperiodiques. Statistiquement, la forme polytypique 1Tc prédomine sur les zones désordonnées, et les séquences sont remarquablement régulières (Fig. 33).

** Les pyrophyllites d'Andalousie (10~12 kbar-300°C)*

Les gisements de pyrophyllite d'Alhamilla en Andalousie sont décrits dans l'article sur le polytypisme de la cookéite (Jullien et al., soumis, Ch III.3) où les paragenèses et les conditions du métamorphisme ont été détaillées. Dans cet article, l'image haute résolution de la fig.5 montre de belles intercroissances de cookéite (5L et 2L) et des pyrophyllites (1Tc) parfaitement ordonnées.

La plupart des séquences d'empilement des pyrophyllites d'Andalousie sont effectivement ordonnées à 1 couche de symétrie triclinique (1Tc). Cette forme est la plus fréquente mais le polytype parfait 2M de la pyrophyllite a localement été aussi identifié. La diffraction (Fig. 31e) montre en effet des rangées latérales avec $k \neq 3n$ où une surstructure à 2 couches est clairement visible.

V.3.3. Polytypisme du Talc

** Les talcs de Luzenac (1 kbar-470°C)*

Le gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège) a fait l'objet de nombreuses études structurales, pétrographiques et minéralogiques (Guitard, 1971; Fortuné et al, 1980; Moine et al, 1982; Moine, 1982) et d'une étude des

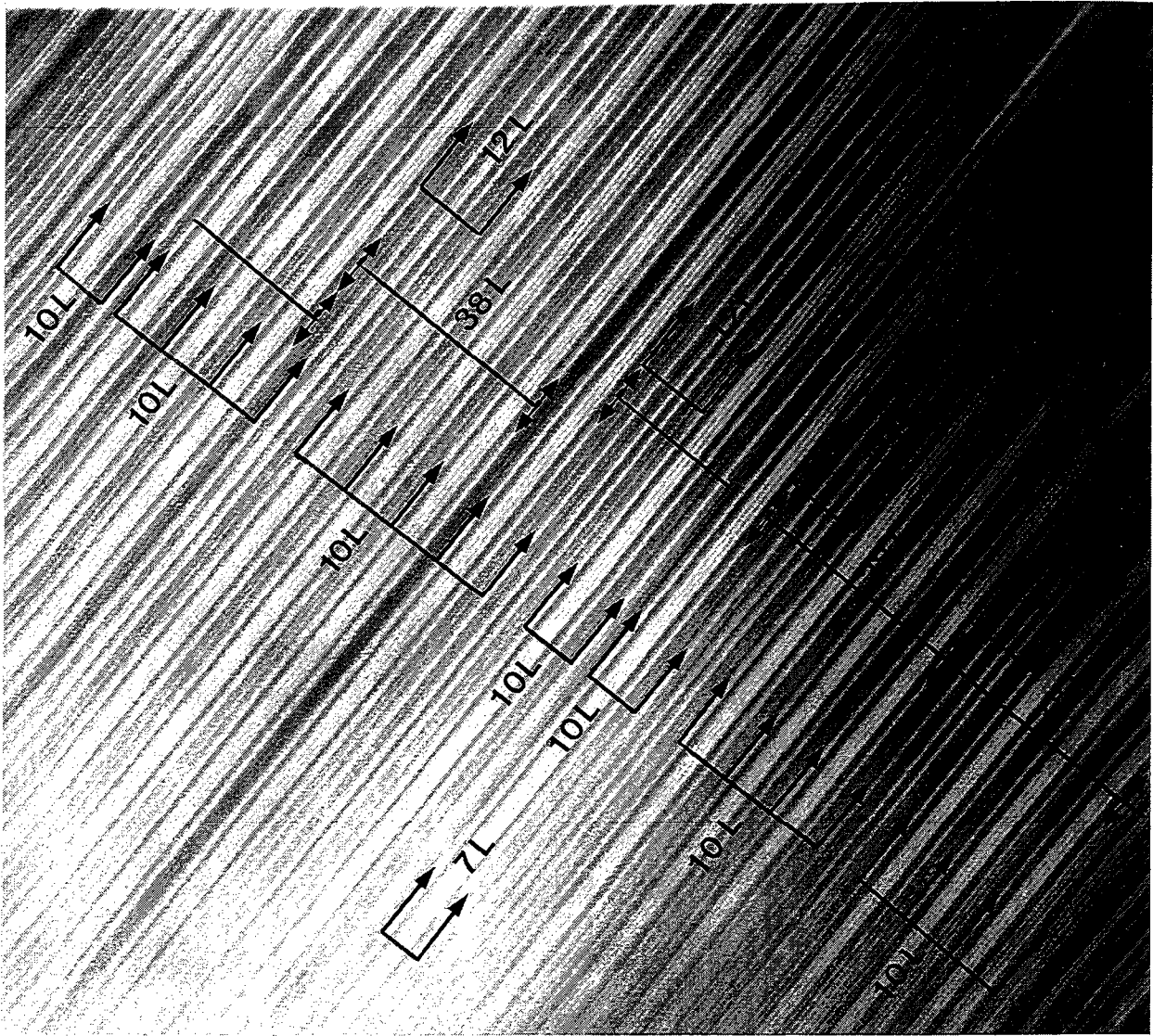


Fig. 34 Image faible grossissement de talc multipériodique
Dora Maira-Italie

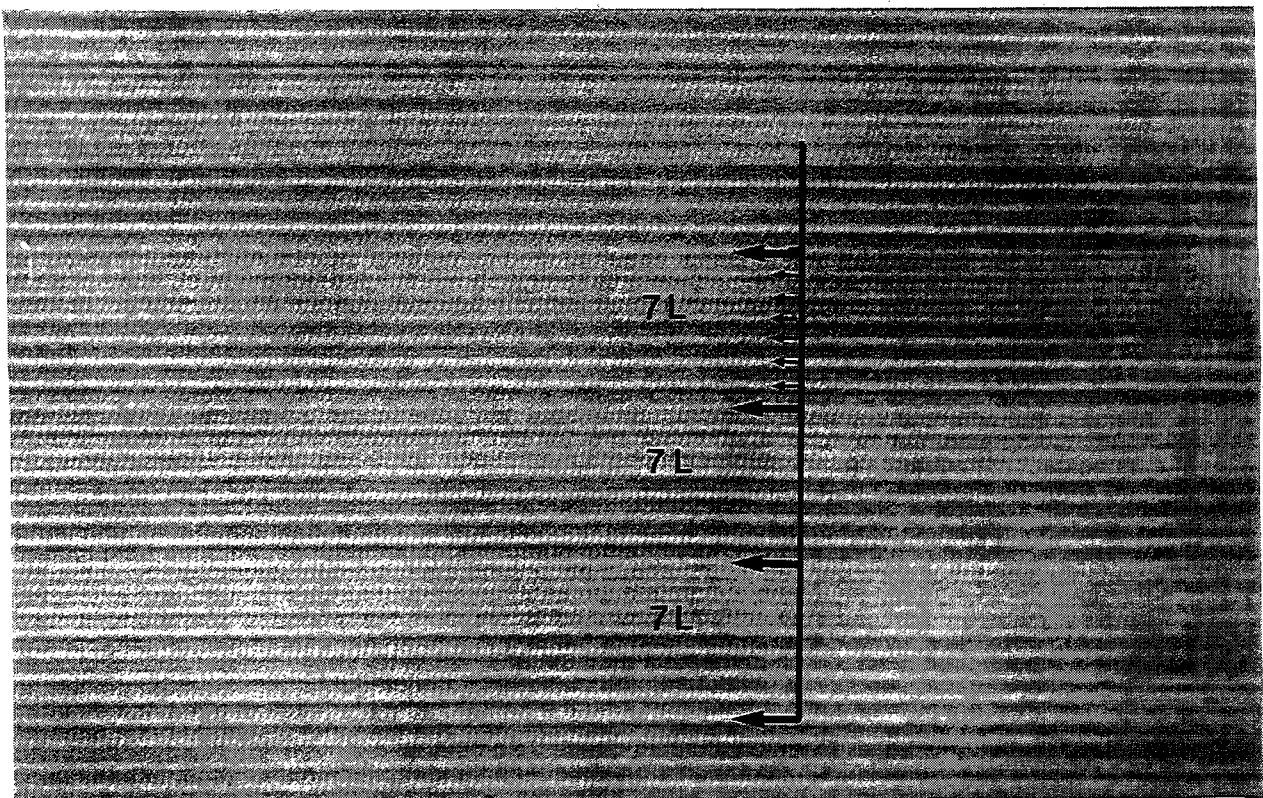


Fig. 35 Talc à sept couches 7L de Dora Maira-Italie

interstratifications de phyllosilicates en METHR (De Parceval et al., 1994). Le gisement est constitué par des séries métasédimentaires hercyniennes dolomitiques qui ont été affectées par d'importantes transformations hydrothermales en relation avec les écaillages tardihercyniens. Une métasomatose de percolation très intense s'est développée et est à l'origine de très importantes quantités de talcschistes et chloritoschistes. Dans ces gisements, des quantités notables de lithium ont été signalées dans des argiles magnésiennes noires ayant évolué en chloritoschistes sans que la cookéite ait été décrite. Une recherche particulière plus fine en MET pourrait peut-être permettre de l'identifier. Les conditions pression et température ont été déterminées par Moine (1982) qui précise environ 1 Kbar pour 470-480°C. Nous sommes en présence des plus basses pressions de cette étude pour des températures relativement hautes qui correspondent à un gradient géothermique chaud d'environ 90~100 °C/km comparable à ceux des pegmatites à cookéite.

J'ai bénéficié, pour cette étude, des nombreuses observations faites par A. Baronnet, au CRMC² à Marseille, sur les associations à talc et chlorite des gisements de Luzenac. La totalité des talcs et des chlorites présentent des séquences d'empilement désordonnées qui sont tout à fait courantes dans le cas du talc (A. Baronnet, communication personnelle).

** Les talcs de Dora Maira (25~30 kbar-700~800°C)*

Ces gisements ont été décrits précédemment (Ch. V.2). La paragenèse est identique avec notamment coésite, clinochlore, disthène et magnésio-chloritoïde. Elle contraint rigoureusement les conditions pression et température de formation de ces talcs : 25-30 kbar, et 700-800°C. Le talc, comme précédemment le clinochlore, apparaît précocement au cours des épisodes de hautes pressions du métamorphisme alpin avant d'être inclus, et donc préservé, dans les pyropes. Les talcs étudiés sont très purs, proches de leur formule idéale, sans enrichissement en fer mais avec localement de faibles substitutions tétraédriques Al/Si qui n'atteignent pas plus de 0.8 poids % de Al₂O₃.

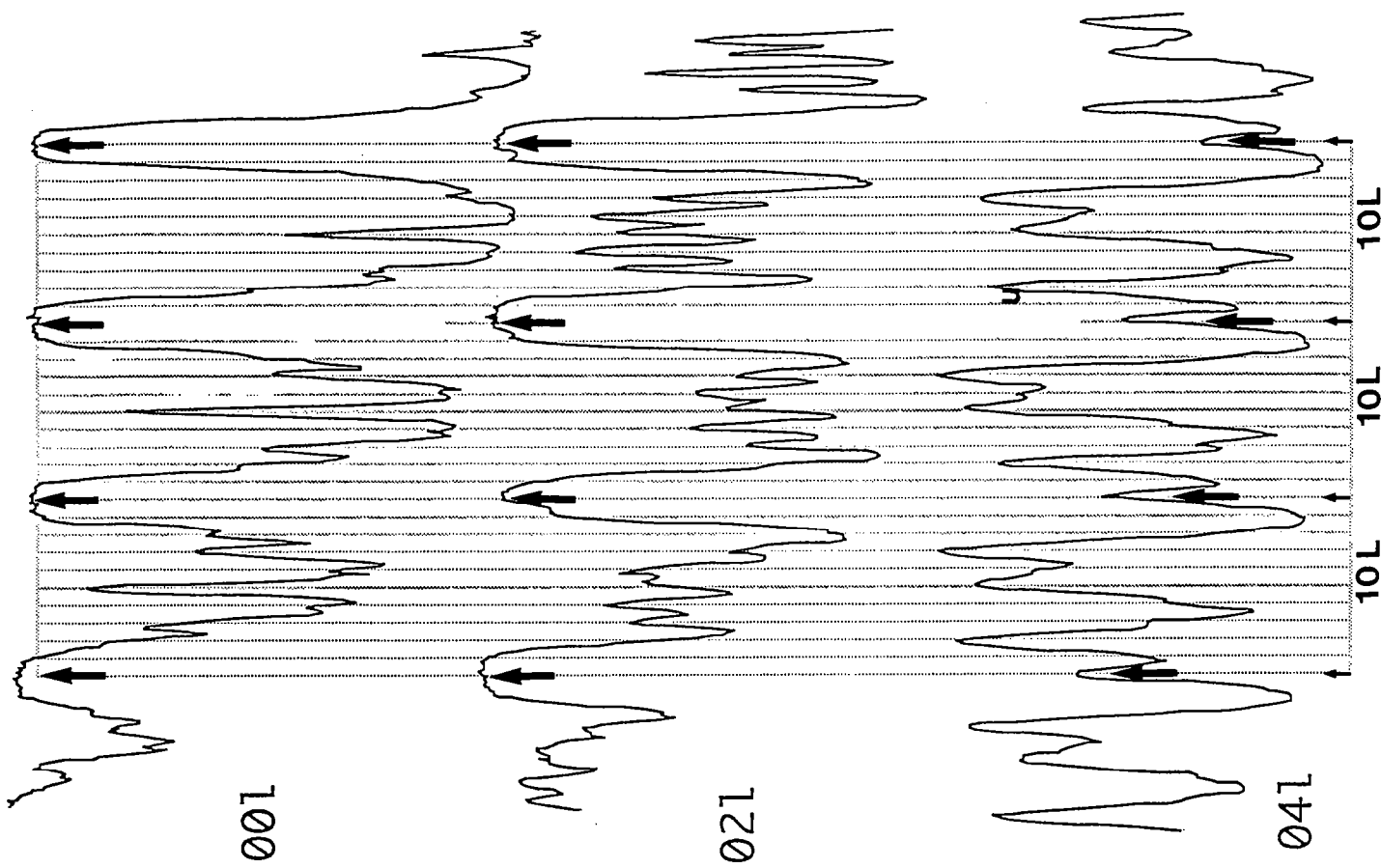


Fig. 37 Profils d'intensité réalisés sur les taches de diffraction du diagramme 36 mettant en évidence la période dominante 10L

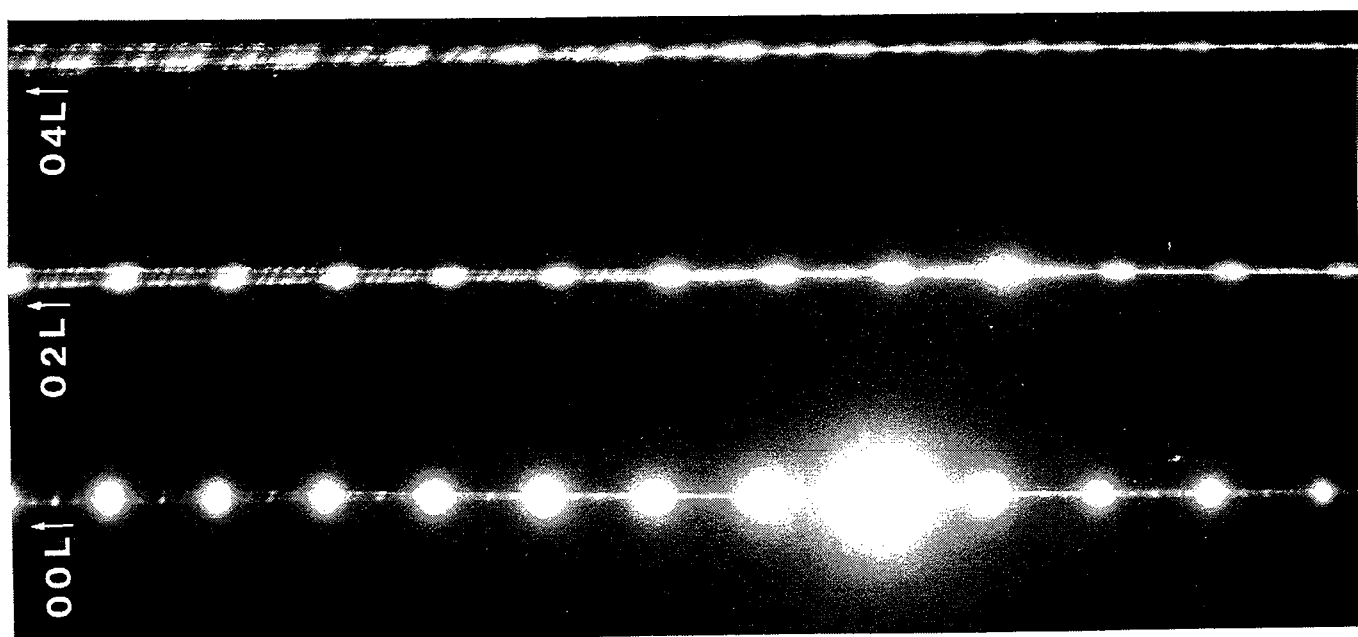


Fig. 36 Diagramme de microdiffraction électronique de talc correspondant à l'image de la Fig. 34

Les cristaux inclus atteignent parfois des tailles importantes de plusieurs millimètres de telle sorte que les préparations METHR ont pu être réalisées sur des monocristaux. Ces cristaux ont l'avantage d'être massifs et exempts de toute déformation.

Les séquences d'empilement observées révèlent une complexité jamais encore atteinte dans les phyllosilicates. Des empilements à plusieurs niveaux de périodicité sont visibles sur les figures 34, 35, 38 et 39. Il est très difficile de décrire de manière simple de telles séquences. Sur l'image A, on peut observer essentiellement 3 niveaux de périodicité à 7, 10, 12, et 38 couches. Ces niveaux sont emboîtés : le 7L participe au 10L, qui participe au 12L qui participe au 38L. L'honorable professeur moscovite B. B. Zvyagin aurait pu qualifier ceci de polytypisme en poupées russes !

L'interprétation du diagramme SAED (Fig. 36), correspondant à l'image précédente, est très compliquée. En effet, les multiples périodes relevées sur l'image interfèrent entre elles à un point tel que la lecture de la période globale est impossible. Sur la rangée centrale 00L, des taches de sur-structure à 4 et 7 couches sont visibles. On ne retrouve pas cette périodicité sur les rangées latérales avec $k \neq 3n$. Dans la définition du phénomène de diffraction dynamique, les taches visibles sur la rangée centrale 00/ doivent être rigoureusement les homologues de celles visibles sur les latérales, quoique plus faibles en intensité. Ce n'est donc pas le cas. De telles anomalies avaient déjà été décrites sur le chrysotile (B.Devouard, communication personnelle). Toute interstratification étant inexistante, le phénomène de diffraction dynamique observé dans les deux cas semble donc être complexe et nous n'avons pas d'interprétation à proposer pour l'instant.

Pour dépouiller ce diagramme SAED, un profil d'intensité (Fig. 37) a été réalisé avec B.Devouard au CRMC² à Marseille. Ce profil confirme la surstructure à 10 couches sur la 00/, la 02/ et la 04/. Sur ce diagramme, les sous-périodes 7L et les surpériodes 38L ne sont pas visibles. Des variations importantes de l'intensité des

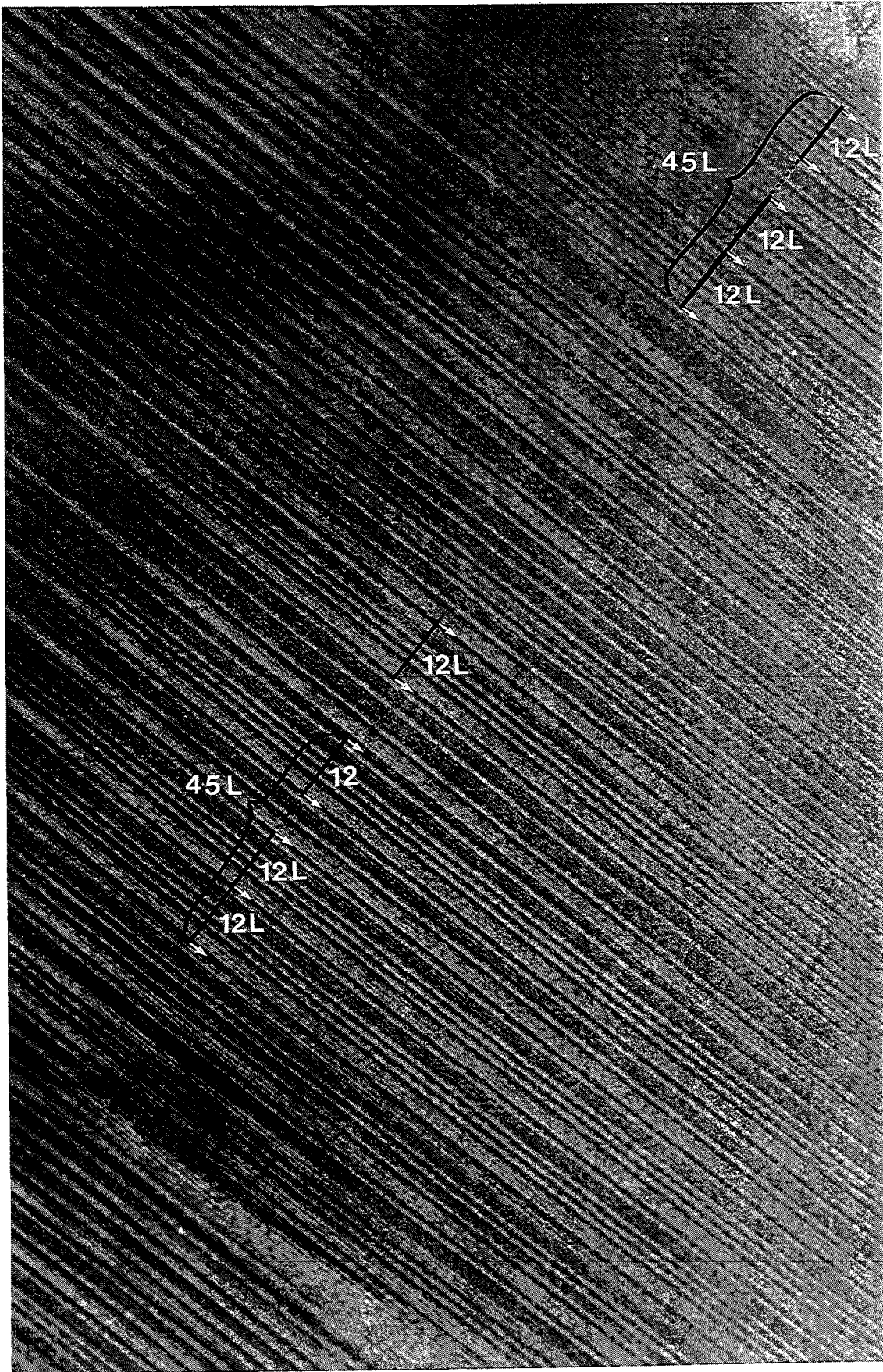


Fig. 38 Image faible grossissement d'une séquence $\approx 45L$ du talc
et d'une sous-période $12L$
Dora Maira-Italie

taches de surstructure expliquent ces différences mais l'origine de ces variations, surtout dans de telles proportions, est pour l'instant inconnue.

Dans d'autres régions du cristal, une séquence à 7 couches (Fig. 35) différente de celle décrite précédemment a été observée. Une succession d'environ 45 couches, visible sur la figure 38, est fidèlement reproduite à grande distance. Cette séquence 45L est constituée partiellement d'une sous-période à 12 couches, différente de celle observée précédemment (Fig. 34).

L'agrandissement de la rangée 04l du diagramme SAED (Fig. 39) montre localement une séquence composite à environ 18 couches qui n'a pas été imagée. Sur le profil d'intensité réalisé, cette période 18L ne paraît pas unique et 5 à 6 pics semblent appartenir à une seconde période. Une autre possibilité pourrait être l'existence d'une période incommensurable, comparable à celle précédemment décrite dans le cas des interstratifiés à longue période.

L'image réalisée en fond noir (Fig. 40) montre une surstructure de 45 à 50 couches. La mauvaise résolution inhérente à cette technique ne permet cependant pas la détermination précise de la valeur de cette période.

Cette étude des surstructures complexes de ces talcs de haute pression met en évidence plusieurs niveaux de mise en ordre de la séquence. Ces observations pourraient représenter le premier exemple, dans le cas des phyllosilicates, de structures de base à longue période (7L, 10L, 12L...) participant à la construction de polytypes à très longue période. Jusqu'à présent, la grande majorité des polytypes complexes se construisaient selon une ou deux structures de bases simples (Pandey & Krishna, 1983; Baronnet, 1992).

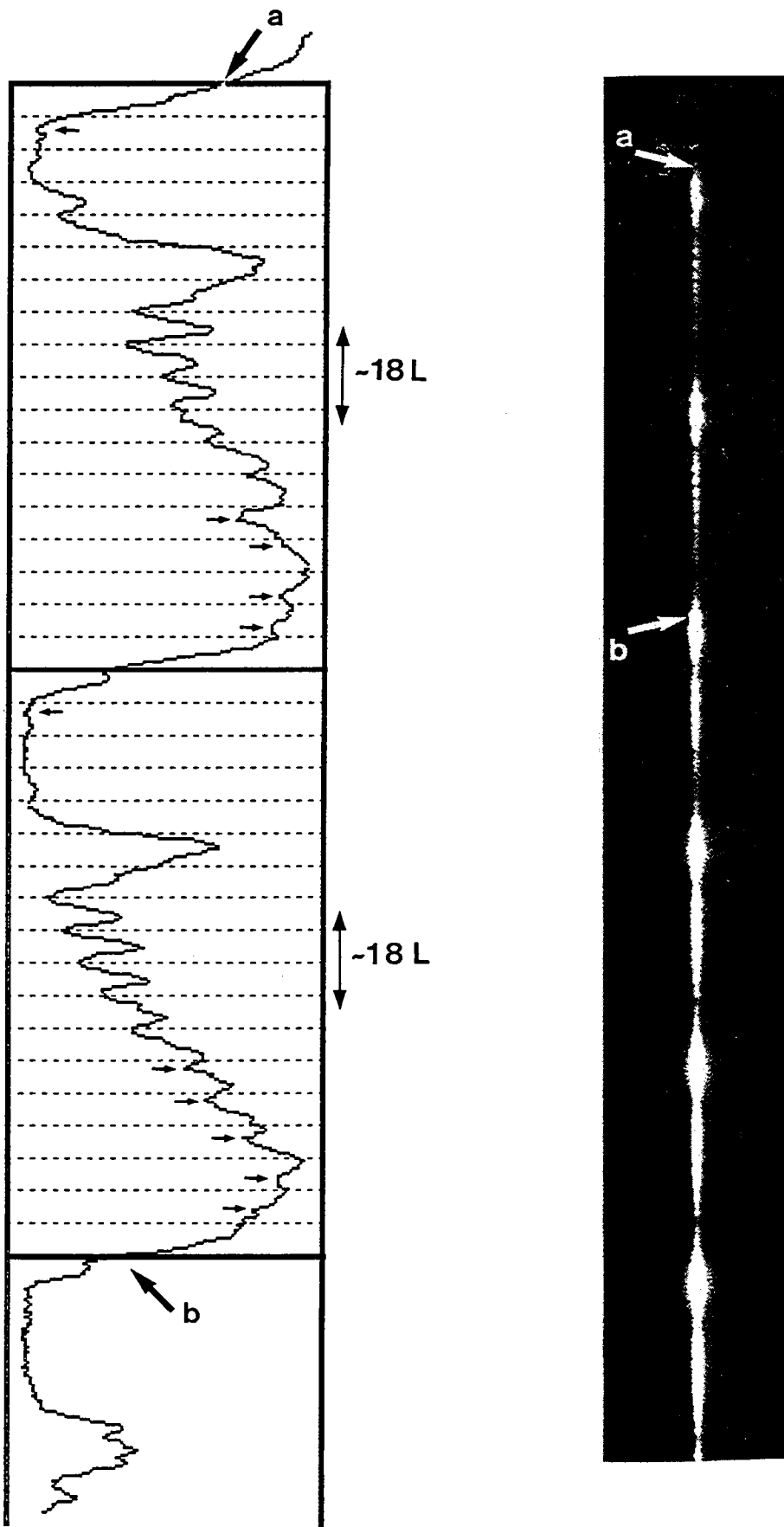


Fig. 39 Portion de diagramme de microdiffraction électronique de talc présentant une surstructure $\approx 18L$ non imagée et profil d'intensité associé Dora Maira-Italic

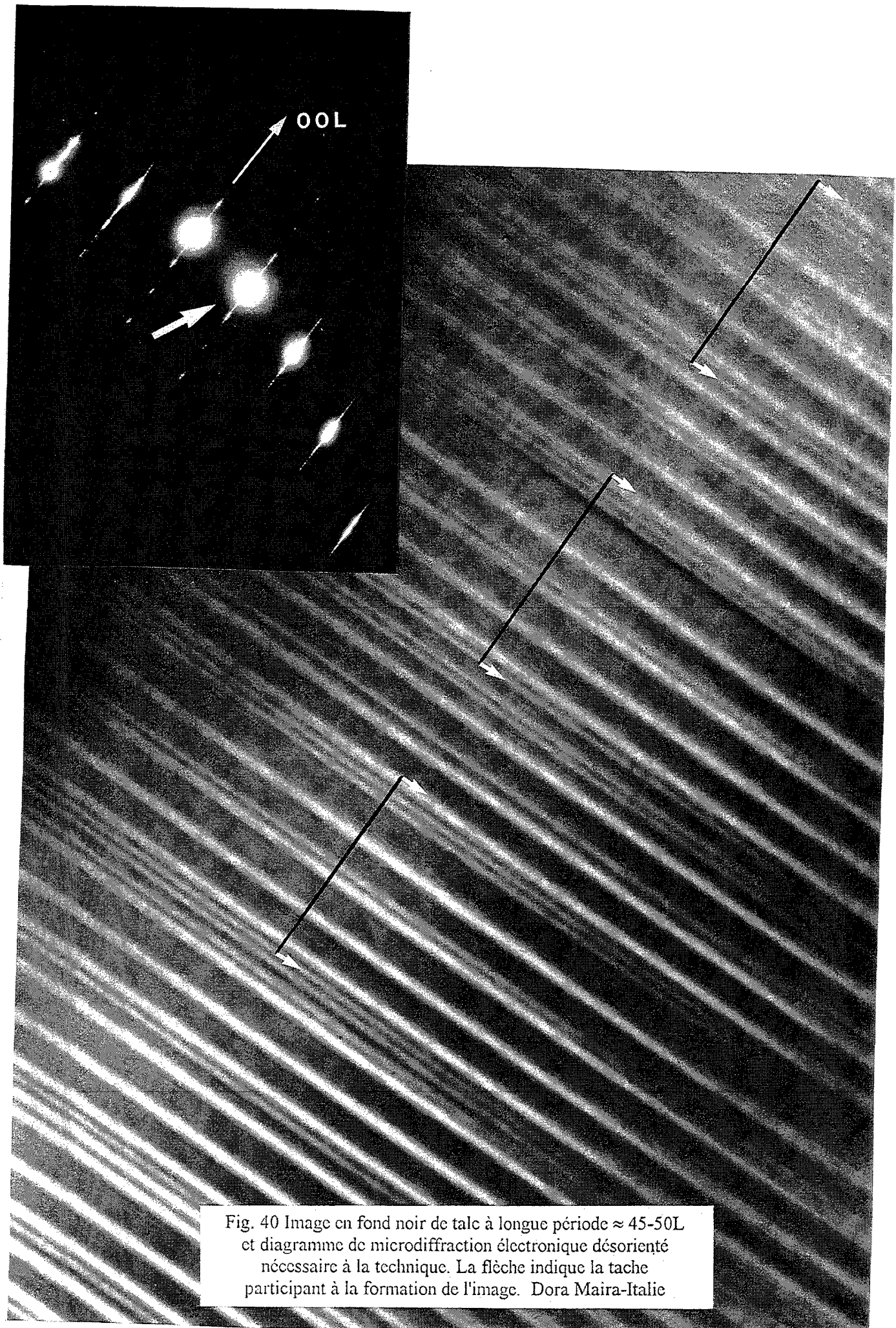


Fig. 40 Image en fond noir de talc à longue période $\approx 45-50L$ et diagramme de microdiffraction électronique désorienté nécessaire à la technique. La flèche indique la tache participant à la formation de l'image. Dora Maira-Italie

Chapitre VI

Bilan et résultats

Fig. 41 Bilan des résultats acquis sur la cookéite

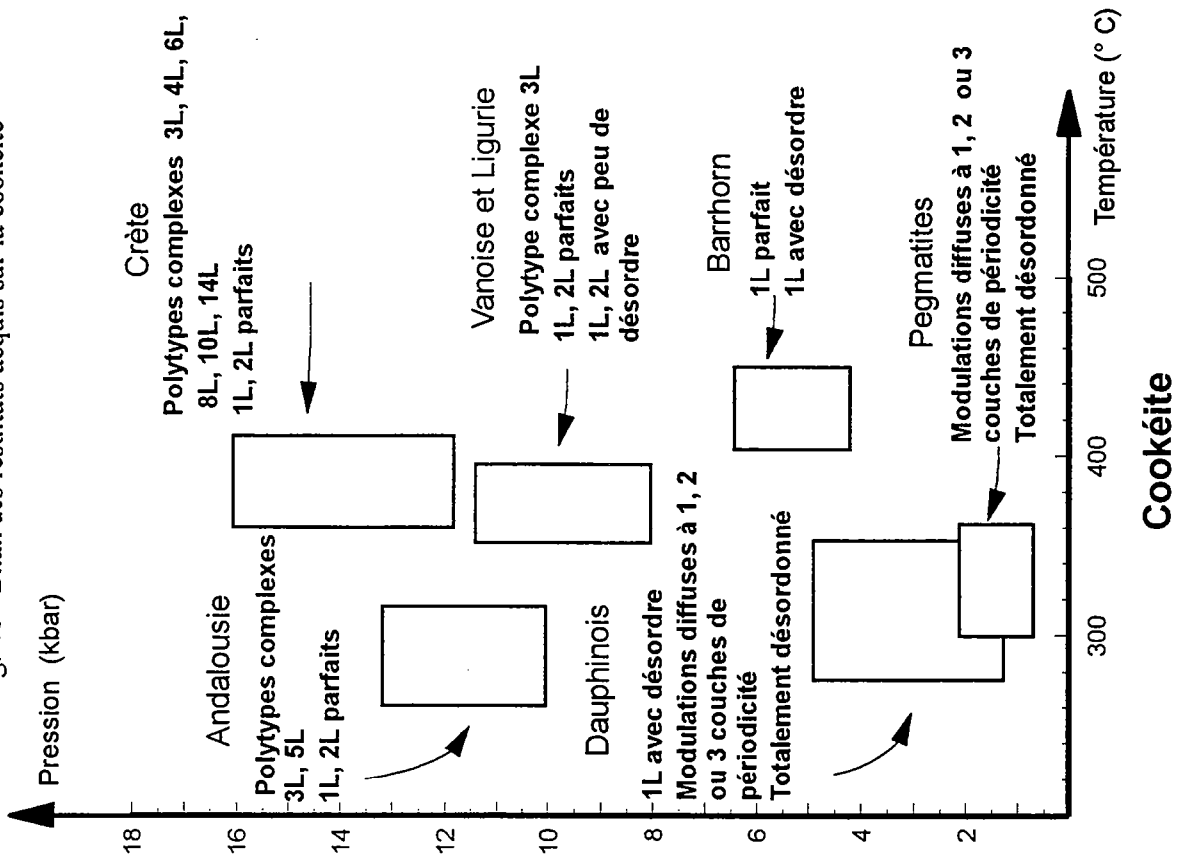
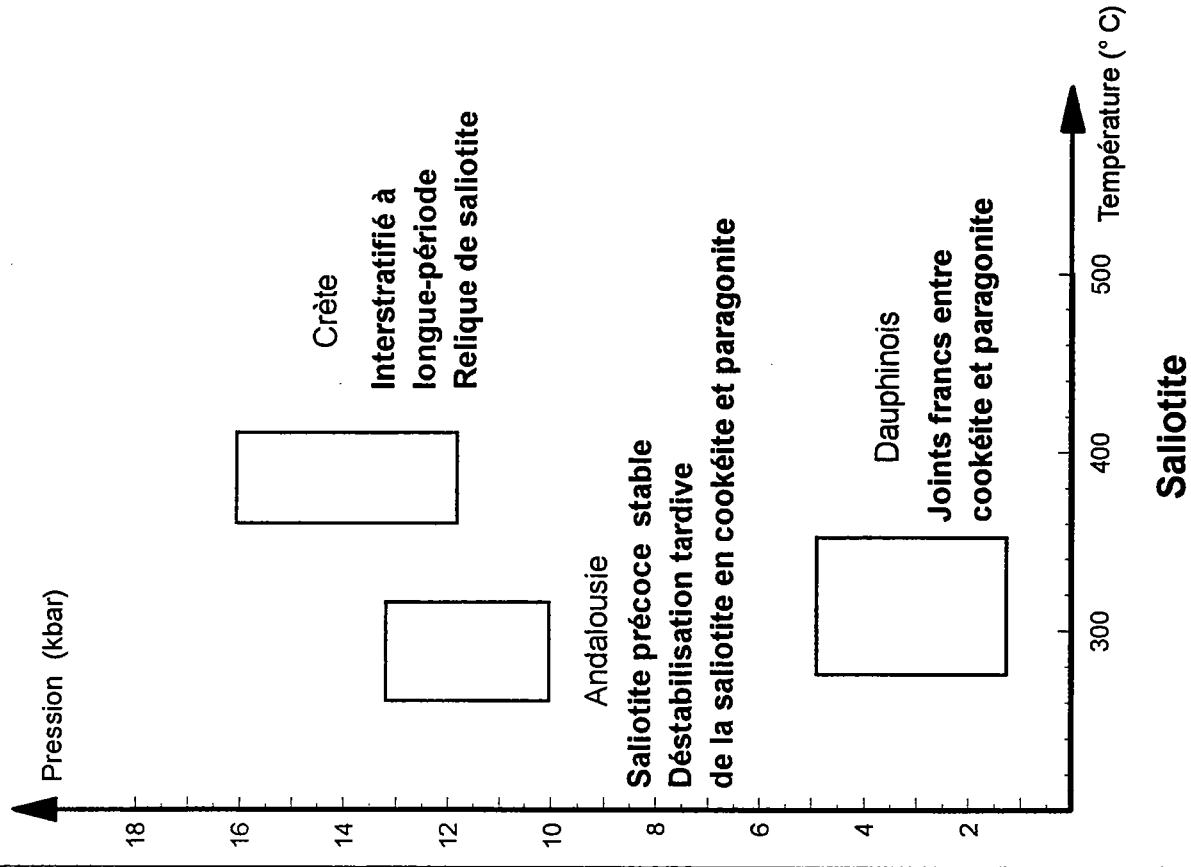


Fig. 42 Bilan des résultats acquis sur la saliotite



Les résultats obtenus au cours de cette étude comparative sont regroupés sur les figures 41, 42 et 43. Les microstructures cristallines ont été répertoriées pour chaque minéral et les échantillons sont classés en fonction de leurs conditions de formation.

L'influence des conditions de pression et de température apparaît nettement dans la fréquence et la répartition des microstructures qui caractérisent la séquence d'empilement des phyllosilicates étudiés.

Le cas le plus spectaculaire est celui de la cookéite (Fig. 41). Dans un domaine étroit en température (entre 280 et 440°C), l'augmentation de la pression de formation entraîne une mise en ordre de la séquence qui se dépouille progressivement de ses fautes d'empilement. Cette mise en ordre s'accompagne d'une augmentation considérable de la période des empilements avec l'apparition de polytypes complexes. Au cours de l'étude de détail présentée précédemment (Jullien et al., soumis, Ch. III.3.1), trois grands domaines de pression ont pu être définis. De 1 à 5 kbar, les séquences sont globalement désordonnées. Les domaines compris entre 5 et 10 kbar se caractérisent d'abord par l'apparition du polytype à une couche (Barrhorn) puis par l'apparition du polytype à 2 couches (Vanoise). L'apparition de polytypes à longue période caractérise des pressions supérieures à 10 kbar. L'étude du polytypisme des autres phyllosilicates : chlorites (Fig. 43a), sudoïte (Fig. 43b), talc (Fig. 43c) et pyrophyllite (Fig. 43d), révèle dans la plupart des cas une tendance similaire.

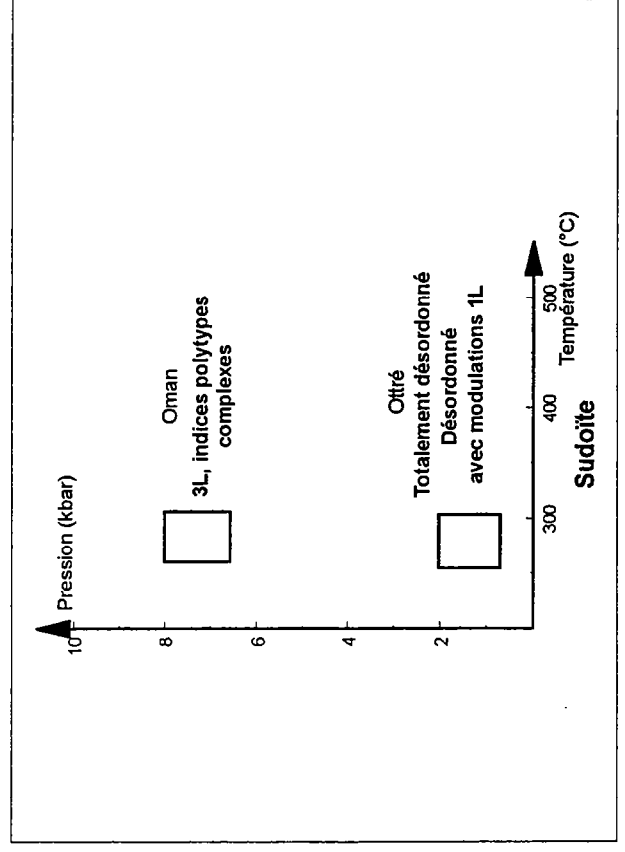
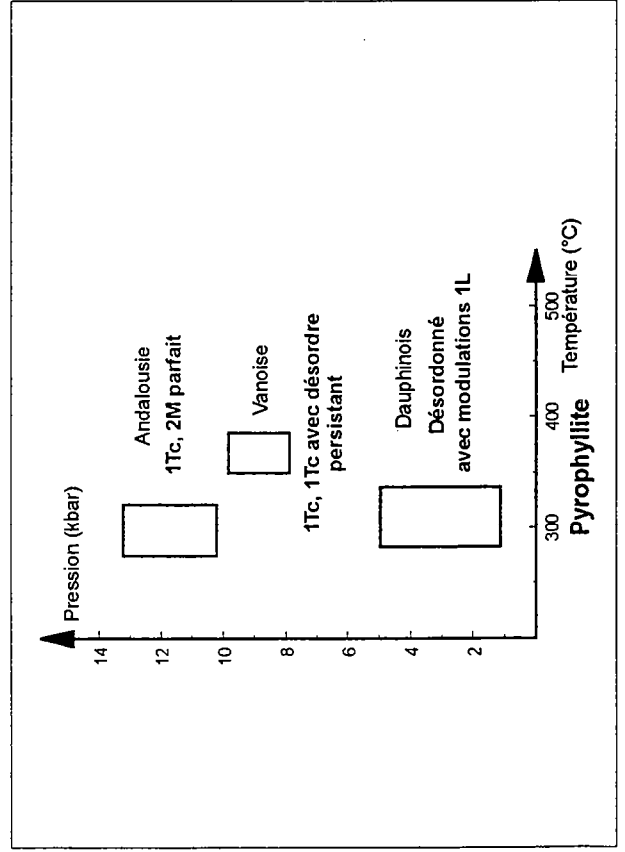
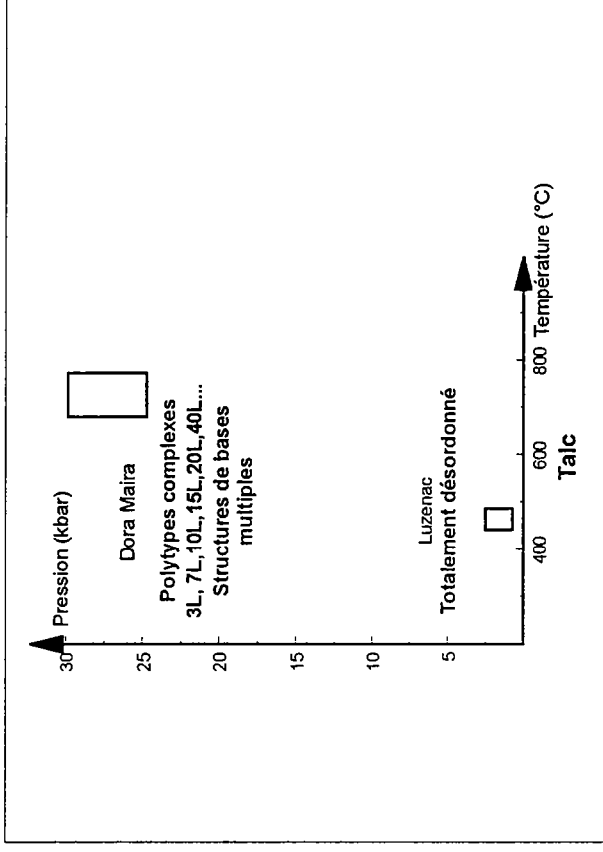
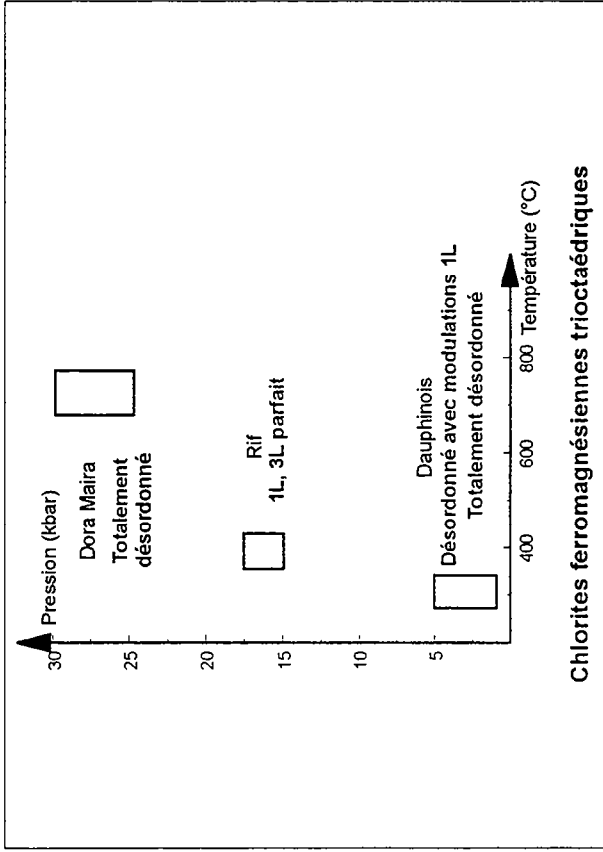
Pour des pressions de formation inférieures à 5 kbar et dans une gamme de température similaire (environ 260 à 470°C), les séquences d'empilement, tous minéraux confondus, sont globalement désordonnées. Les modulations, qui apparaissent parfois sur les rangées latérales des clichés de diffraction, sont liées à des zones partiellement ordonnées de petites tailles qui sont statistiquement significatives.

Dans un domaine de pression compris entre 5 et 10 kbar, pour des températures de 280 à 400 °C, les microstructures cristallines et le degré d'ordre observés dans la sudoïte et la pyrophyllite sont comparables à ceux décrits dans la cookéite pour des conditions de pression et température identiques. On remarque

Fig. 43 Bilan des résultats acquis sur les autres phyllosilicates

a : chlorites trioctaédriques ferromagnésiennes ;

b : sudoïte ; c : talc ; d : pyrophyllite



notamment l'apparition du polytype 1Tc parfait de la pyrophyllite. Dans tous les cas, un désordre persiste encore localement. Dans la sudoïte, la séquence d'empilement n'a pas pu être parfaitement décrite mais une surstructure 3L apparaît ainsi que des indices de polytypes complexes mal définis. Dans cette zone de pressions intermédiaires (5-10 kbar), une tendance progressive à la mise en ordre apparaît.

Pour les pressions supérieures à 10 kbar, et pour des températures inférieures à environ 450°C, les clinochlores du Rif (1L, 3L) et les pyrophyllites andalouses (1Tc, 2M) montrent des séquences d'empilement parfaitement ordonnées comparables à celles décrites dans la cookéite pour des conditions de pression et température similaires. Le degré d'ordre augmente nettement par rapport aux structures précédentes. Cette mise en ordre s'accompagne de l'apparition de polytypes complexes réguliers bien définis (3L dans le clinochlore; 3L, 4L, 5L, 6L, 8L, 10L, 14L dans la cookéite).

Dans le cas du massif de Dora Maira, le gradient géothermique faible (7-8°C/km) est comparable à ceux décrits en Crète et en Andalousie (8-10°C/km). Les pressions de formation sont considérables (25-30 kbar) et les températures atteintes sont très élevées (700-800°C). Nous sommes dans les conditions les plus extrêmes de cette étude et les comportements polytypiques du talc et du clinochlore sont contrastés. Les séquences d'empilement du talc présentent des microstructures à longue distance avec plusieurs niveaux de périodicité et des polytypes complexes 7L, 10L, 12L, 38L ou plus encore. Cette exceptionnelle complexité de la séquence d'empilement n'avait encore jamais été décrite dans les phyllosilicates. Dans le cas du talc, les très hautes conditions de pression et température atteintes à Dora Maira semblent avoir une influence spectaculaire sur l'empilement. Le comportement polytypique du clinochlore de Dora Maira est opposé à celui du talc. La séquence est totalement désordonnée. Un tel niveau de désordre n'avait été constaté que dans les cookéites de très basse pression des pegmatites. Si l'origine primaire de ces clinochlores n'est pas confirmée par les études en cours, ces séquences désordonnées seraient vraisemblablement tardives et de basse-pression.

Chapitre VII

Discussion

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que la pression peut avoir une influence considérable sur le polytypisme des phyllosilicates. L'augmentation de la pression s'accompagne d'une mise en ordre des séquences et d'une augmentation des périodes d'empilements. Cette tendance, découverte dans la cookéite, a été confirmée pour les chlorites trioctaédriques, la sudoïte, le talc et la pyrophyllite. Le cas des clinochlores de Dora Maira sera discuté plus loin.

L'influence de la pression a été mise en évidence à partir de l'observation d'échantillons naturels judicieusement choisis. Les résultats ont été acquis selon une approche purement descriptive, sans calcul ni interprétation. Une fois le rôle de la pression établi, on peut poser les problèmes concernant l'origine de la mise en ordre et des mécanismes qui la permettent. *L'objet de la discussion qui va suivre est de poser clairement les questions essentielles.* Si les résultats obtenus ne suffisent pas toujours à apporter des solutions aux nombreux problèmes posés, ils fournissent néanmoins plusieurs éléments de réflexion. La compréhension globale des phénomènes et des structures cristallines décrits dans cette thèse demande encore beaucoup de travaux complémentaires.

VII. 1. Polytypisme.

Si l'on considère qu'une augmentation de pression stabilise préférentiellement les phases les plus compactes, l'adaptation de la séquence s'accompagne-t-elle d'une compression de la structure ?

La définition du polytypisme stipule que l'intégrité des polyèdres de première coordination soit conservée. Les feuillets unitaires "talc", "pyrophyllite" et "brucite" sont individuellement très peu compressibles. Les liaisons ioniques qui solidarisent la charpente des phyllosilicates sont très fortes et la compression à l'intérieur des feuillets (selon a et b) n'affecte pas la taille des tétraèdres et très peu celle des octaèdres (Hazen & Finger, 1978; Mellini & Zanazzi, 1989).

Par contre, les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion interfoliaire des chlorites sont très faibles, n'excédant pas 0.5 eV par liaison. Dans ce cas, c'est donc entre les feuillets et selon l'axe C, que va intervenir la compression. Cette compressibilité des liaisons hydrogène avait été envisagée dans le cas de la cookéite (Jullien et al., soumis). La mesure des volumes unitaires par diffraction des rayons-X n'apporte malheureusement pas d'indice de cette compression, car il survient vraisemblablement une relaxation élastique des structures cristallines à pression ambiante. Les affinements de structure des chlorites ferromagnésiennes utilisant les rayons-X sous pression, jusqu'à 40 kbar (Hazen & Finger, 1978), ont permis de mettre clairement en évidence la compressibilité des liaisons hydrogène. La compression est maximale perpendiculairement au plan des feuillets, selon l'axe C. Cette compressibilité des liaisons hydrogène a été confirmée par diffraction des rayons-X sous pression dans le cas de la lizardite (Mellini & Zanazzi, 1989) et des neutrons pour la brucite (Parise et al., 1994).

La mise en ordre des séquences d'empilement du talc et de la pyrophyllite montre que les "liaisons" Van der Waals permettent elles aussi une adaptation de la structure à l'augmentation de la pression. Ces interactions électrostatiques dipolaires, dix fois plus faibles (0.01 à 0.05 eV par atome) que les liaisons hydrogène, ne sont pas un obstacle à la compression de l'espace interfoliaire qui, comme dans le cas des chlorites, ne contient pas de cation compensateur.

Les liaisons hydrogène et Van der Waals permettent donc une compression de la structure cristalline en réponse à l'augmentation de la pression.

L'absence d'empilement désordonné à haute-pression indique que la compression de la structure doit aussi s'accompagner d'une mise en ordre. Les séquences ordonnées sont probablement plus compactes et donc plus stables à haute-pression que les empilements désordonnés. Quelle est donc l'origine de cette mise en ordre ?

La compressibilité d'un phyllosilicate est, au moins en partie, limitée par les forces de répulsion intercationiques. La superposition des feuillets unitaires (dioctaédrique et/ou trioctaédrique) constitutifs des phyllosilicates se fait de telle sorte que ces forces soient minimisées tout en optimisant l'efficacité des interactions à longue distance, comme par exemple les liaisons hydrogène ou Van der Waals. Dans les chlorites en général, on constate que l'empilement le plus stable présentant le minimum de répulsion cationique est celui du polytype I1b (Bailey & Brown, 1962). Ce qui est valable pour une couche peut l'être aussi pour une séquence. Par exemple, l'empilement régulier de feuillets I1b ne crée pas de superposition cationique supplémentaire entre deux feuillets adjacents. Une faute d'empilement peut se représenter par l'intercalation d'une couche d'orientation différente dans une séquence régulière. La présence d'une faute d'empilement peut donc provoquer localement des superpositions cationiques qui vont limiter la compressibilité de la structure en augmentant les forces de répulsion. Une séquence très désordonnée contenant une grande quantité de fautes d'empilement sera donc moins compressible qu'un empilement régulier. A basse-pression, la différence énergétique entre les empilements ordonnés et désordonnés est vraisemblablement négligeable. Par contre, quand la pression augmente, cette différence va devenir significative. Une cristallisation à haute-pression et basse-température fabrique donc préférentiellement des empilements ordonnés qui sont plus compacts et donc de plus basse énergie que les empilements désordonnés. Il existe probablement d'autres explications à la mise en ordre des séquences.

Les polytypes à longue période sont une des expressions de cette mise en ordre. Ils se traduisent par une répartition régulière des fautes d'empilement dans la séquence. Quelle est donc l'influence de la pression sur leur formation ?

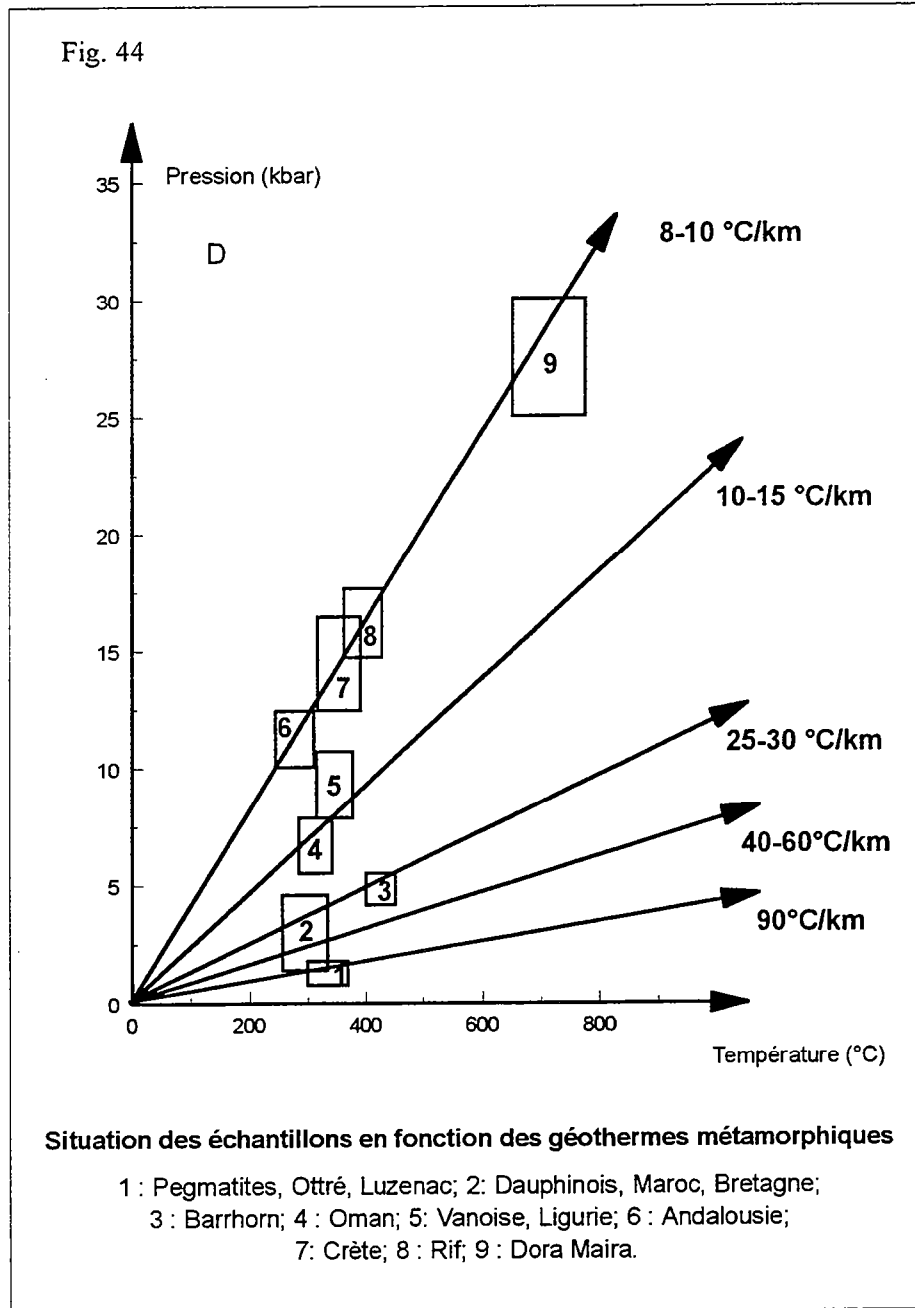
Les polytypes complexes sont des microstructures cristallines très communes dans les micas trioctaédriques comme la biotite, la lépidolite ou la zinnwaldite (Bigi & Brigatti, 1994) ainsi que dans des composés à empilement compact comme ZnS, SiC,

CdI_2 (Baronnet, 1989). Ils sont beaucoup plus rares dans les phyllosilicates non micacés. Le polytype 20L de chlorite trioctaédrique signalé par Farrow (1990) est mal défini et d'extension limitée. Seul un polytype 5L du clinochlore a été effectivement décrit (Schreyer et al., 1982). Les polytypes à longue période de la cookéite et du talc sont exceptionnels par leur nombre et leur variété, mais aussi par leur présence systématique dans les faciès métamorphiques de haute-pression. Il existe plusieurs théories sur l'origine des polytypes complexes qui sont détaillées par Baronnet (1992). Un processus d'expansion de fautes d'empilement autour de dislocation-vis (Mardix, 1968) a été retenu comme étant le plus probable dans le cas de la cookéite (Jullien et al, soumis, Ch.III.3.). Les polytypes à longue période sont généralement construits à partir de une, voire de deux structures de base simples (Pandey & Krishna, 1983). Ceci est vérifié dans le cas de la cookéite pour des périodes inférieures à 5 couches avec des structures de base 1L, 2L, 3L. Des structures de base déjà à longue période 4L et 6L peuvent être envisagées pour les polytypes à 5 couches (4L+1L) et à 8 couches (6L+2L) de la cookéite. Ces structures de base à longue période restent simples et peuvent être décomposées selon des multiples 1L ou 2L comme par exemple $8L=(6 \times 1L+2L)$.

Par contre, les empilements à très longue période des talcs de Dora Maira sont beaucoup plus compliqués. La séquence présente de multiples niveaux de périodicité (7L,10L,12L,38L,45L...) pouvant correspondre à autant de structures de base à longue période. De plus, ces structures de base potentielles ne sont pas simples, comme par exemple 7L (2L+3L+2L) ou bien encore 10L (2L+3L+2L)+(3L). La complexité de la séquence devient évidente et l'empilement est très difficile à décrire. Pour de telles structures à très "longue multi-période", les mécanismes de croissance cristalline par dislocation-vis sont peu probables pour ne pas dire impossibles. Un contrôle thermodynamique est plus vraisemblable, agissant de manière encore inconnue sur la formation de ces polytypes complexes, avec notamment une forte influence de la pression sur la répartition périodique des fautes d'empilement. Cependant, on ne peut pas considérer chaque polytype à longue période comme une phase ayant son propre

domaine de stabilité en pression car la présence simultanée de plusieurs formes polytypiques différentes en coalescence syntactique dans le même cristal constituerait une violation flagrante de la règle des phases de Gibbs. Si l'on estime qu'un contrôle thermodynamique de leur origine est l'hypothèse la plus probable, la diversité des polytypes à longue période pose un problème. La pression ne favorise pas un polytype complexe plutôt qu'un autre.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation de fautes d'empilement périodiques dans la séquence ne peut pas induire une compacité plus grande. Les polytypes complexes doivent donc être énergétiquement plus favorables que des empilements simples dans des environnements de haute-pression. Cela signifie que la formation et la répartition régulière des fautes d'empilement abaissent l'énergie de la structure cristalline et la stabilise. Le nombre et la variété des polytypes à longue période montrent qu'ils ne répondent pas individuellement à une contrainte globale du milieu qui stabiliserait préférentiellement une structure de périodicité unique. On peut envisager qu'une cristallisation sous haute-pression crée certaines tensions locales dans la structure cristalline qui pourraient se manifester par des contraintes élastiques ponctuelles. Dans cette hypothèse, on peut concevoir que la présence périodique de fautes d'empilement puisse résorber une partie de ces contraintes élastiques et/ou minimiser leur interactions. La périodicité de la structure serait alors proportionnelle à la portée de la contrainte agissant localement sur le minéral. Dans ce cas, le nombre n de fautes d'empilement de portée p présentes dans une structure de dimension finie D doit être inférieur ou égal à D/p . Par exemple, un cristal de micas de 1000\AA d'épaisseur (D), affecté par une contrainte de 100\AA de portée (p), ne pourra pas contenir plus de 10 fautes d'empilements (n) qui formeront une séquence 10L bâtie sur la structure de base à une couche ($\approx 10\text{\AA}$). Cette hypothèse expliquerait le rôle des polytypes complexes et leur variété dans les environnements de haute-pression en les reliant à des contraintes locales au cours d'une cristallisation sous pression. La stabilité qu'ils apportent en abaissant l'énergie du système plaide en faveur de leur origine thermodynamique. A ce stade de la réflexion, le débat reste largement ouvert.



Quel peut-être le rôle de la température sur les structures de haute-pression?

Nous avons vu précédemment (Ch.II) que le polytypisme était sensible à la température. L'agitation qu'entraîne une élévation de température a un effet antagoniste par rapport à la pression. La figure 44 présente la situation des échantillons étudiés dans le champ P-T, en fonction des gradients géothermiques. Les gradients géothermiques représentent bien les conditions du métamorphisme en les reliant aux phénomènes tectoniques. Ils sont illustrés par la succession des réactions métamorphiques qui sont les réponses directes du système chimique à l'évolution des conditions thermodynamiques. Pour mettre en évidence le rôle de la pression, j'ai choisi des échantillons les plus purs possibles provenant de domaines métamorphiques ayant des gradients géothermiques différents (fig.44). Au cours de cette étude, l'influence de la variabilité chimique et de la température a donc été volontairement minimisée pour pouvoir souligner l'effet de la pression. Mais la température et la chimie du milieu jouent nécessairement un rôle non négligeable. Connaître et quantifier l'influence de ces deux paramètres sur le polytypisme représente un travail important qui n'était pas le but de cette thèse.

Les résultats obtenus permettent néanmoins quelques réflexions. La figure 44 montre clairement que le gisement de Dora Maira est particulier. Il nous fournit la seule opportunité de suivre l'évolution des microstructures le long d'un gradient. Pour tous les autres gisements, l'influence de la pression peut être considérée comme dominante par rapport à la température qui varie dans une gamme étroite (280-440°C). Même si les pressions sont considérables, les températures atteintes à Dora Maira sont très élevées (700-800°C). Dans ces conditions, on ne peut raisonnablement pas négliger le rôle de la température. La présence de clinochlores totalement désordonnés dans les environnements de haute-pression de Dora Maira pose un problème. Il est important de préciser que cette étude des clinochlores n'est que préliminaire et qu'une origine secondaire rétrograde de ces chlorites est envisageable (Ch. V). Des observations complémentaires permettront de lever cette ambiguïté. Si leur origine

secondaire est effectivement confirmée, leur état désordonné ne pose plus aucun problème. Par contre, si on admet leur caractère primaire et donc de très haute-pression, le désordre observé est délicat à interpréter. Nous avons vu que les liaisons hydrogène des chlorites adaptent la structure à l'augmentation de pression en permettant une compression de l'espace interfoliaire. L'étude sous fortes pressions (jusqu'à 1000 kbar !) de la structure de la brucite (Parise et al., 1994) qui met clairement en évidence la compressibilité de ces liaisons hydrogène a malheureusement été réalisée à température ambiante (300K) de telle sorte qu'elle n'apporte aucune information sur le comportement à haute-pression *et* haute-température des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont des interactions faibles qui agissent entre les oxygènes et les hydrogènes des groupements OH de deux feuillets adjacents. Elles ont une longueur optimale d'efficacité. Quand cette distance (espacement interfoliaire) augmente, l'attraction devient logiquement plus faible. Mais si l'espacement diminue trop fortement, des forces de répulsion vont apparaître et déstabiliser la structure. Pour des températures généralement supérieures à 700 °C, l'agitation thermique rend les liaisons hydrogène très instables et leur compressibilité diminue vraisemblablement. On peut considérer que si la compressibilité des liaisons hydrogène diminue, l'espace interfoliaire est moins comprimé et donc la minimisation des répulsions intercationiques entre feuillets adjacents n'est plus indispensable. Dans ce cas, l'empilement régulier de feuillets de chlorite IIb n'est pas nécessaire et les séquences désordonnées peuvent être observées. Cette hypothèse demande à être confirmée si il s'avère que ces clinochlores sont effectivement primaires.

Si le désordre observé dans les clinochlores est lié à la déstabilisation thermique des liaisons hydrogène, les interactions Van der Waals sont apparemment beaucoup moins sensibles à la température puisque les talcs associés au clinochlore présentent une mise en ordre spectaculaire. Ce comportement est surprenant dans la mesure où les interactions Van der Waals sont beaucoup plus faibles que les liaisons hydrogène. Le comportement des liaisons hydrogène et Van der Waals en fonction de la pression et de la température est très peu documenté. Les résultats obtenus ici posent

donc beaucoup de problèmes très intéressants, mais sans solution évidente à ce stade de l'étude. Une étude complète des liaisons hydrogène en fonction des conditions pression et température, utilisant la spectrométrie infrarouge et Raman, et la diffraction des rayons-X et des neutrons devrait être capable de nous donner quelques éléments de réponse.

Les phyllosilicates étudiés présentent tous une variabilité chimique importante, liée à de nombreuses substitutions potentielles. Les minéraux ne sont jamais parfaitement purs. La chimie joue-t-elle un rôle significatif ?

Pour pouvoir mettre en évidence le rôle de la pression, j'ai essayé de limiter l'influence des variations chimiques internes des phases en choisissant des minéraux de composition simple et très proche des pôles purs. Mais le rôle des paramètres externes liés au milieu de cristallisation sur le polytypisme ne peut être négligé. Dans l'hypothèse de dissolutions-recristallisations successives au cours du chemin prograde, cette influence de la composition chimique du milieu doit être importante. Le polytypisme est très sensible à la cristalochimie. De très petites variations chimiques peuvent avoir une grande influence sur les balances de charge entre feuillets et sur les répulsions intercationiques. Les observations MET des cookéites altérées riches en fer et magnésium de Lujar en Andalousie (7-8 kbar, 300°C) indiquent des séquences ordonnées 3L et des empilements totalement désordonnés (Goffé et al., soumis, Ch. III 2). Dans ce cas, une trop grande variabilité chimique interne de la cookéite semble ne pas permettre à la structure de répondre clairement et de manière homogène à l'augmentation de la pression. Le rôle de la cristalochimie et des variations microchimiques locales du milieu sur la cristallisation des différents polytypes n'est apparemment pas simple et demande une étude à part entière.

Un autre problème concerne la stabilité relative des différentes structures polytypiques. Les empilements observés sont-ils thermodynamiquement stables ou bien constituent-ils des états transitoires métastables ?

Bailey & Brown (1962) et Bailey (1988) ont montré qu'il existe une relation entre le type de structure et l'énergie disponible dans le milieu de formation.

J'ai montré que les empilements ordonnés étaient probablement plus stables que les séquences désordonnées dans les environnements de haute-pression. Le désordre dans une séquence se matérialise par l'apparition de nombreuses fautes d'empilement. Chaque faute possède une énergie d'activation propre qu'il faut lui fournir pour la résorber (Tiwari, 1975; Baronnet, 1992). Dans les environnements métamorphiques basse-pression basse-température, on peut considérer que l'énergie disponible n'est pas suffisante pour résorber les fautes et les empilements sont alors métastables. Quand les conditions de pression et température augmentent, l'énergie du milieu de formation devient suffisante pour passer la barrière d'activation correspondant à la résorption de ces fautes et permet ainsi la mise en ordre. Cette hypothèse n'intervient que dans le cas de transformations à l'état solide qui sont probablement limitées comme nous l'avons vu précédemment. Dans le cas de mécanismes de dissolution et de recristallisation, il n'y a aucune raison de penser que la cristallisation se soit faite loin de l'équilibre thermodynamique. Elle produit dans ce cas des structures polytypiques stables.

Un problème important concerne l'origine de toutes ces structures polytypiques. Sont-elles issues de transformations à l'état solide ou résultent-elles de processus de dissolution-recristallisation en présence d'une phase fluide?

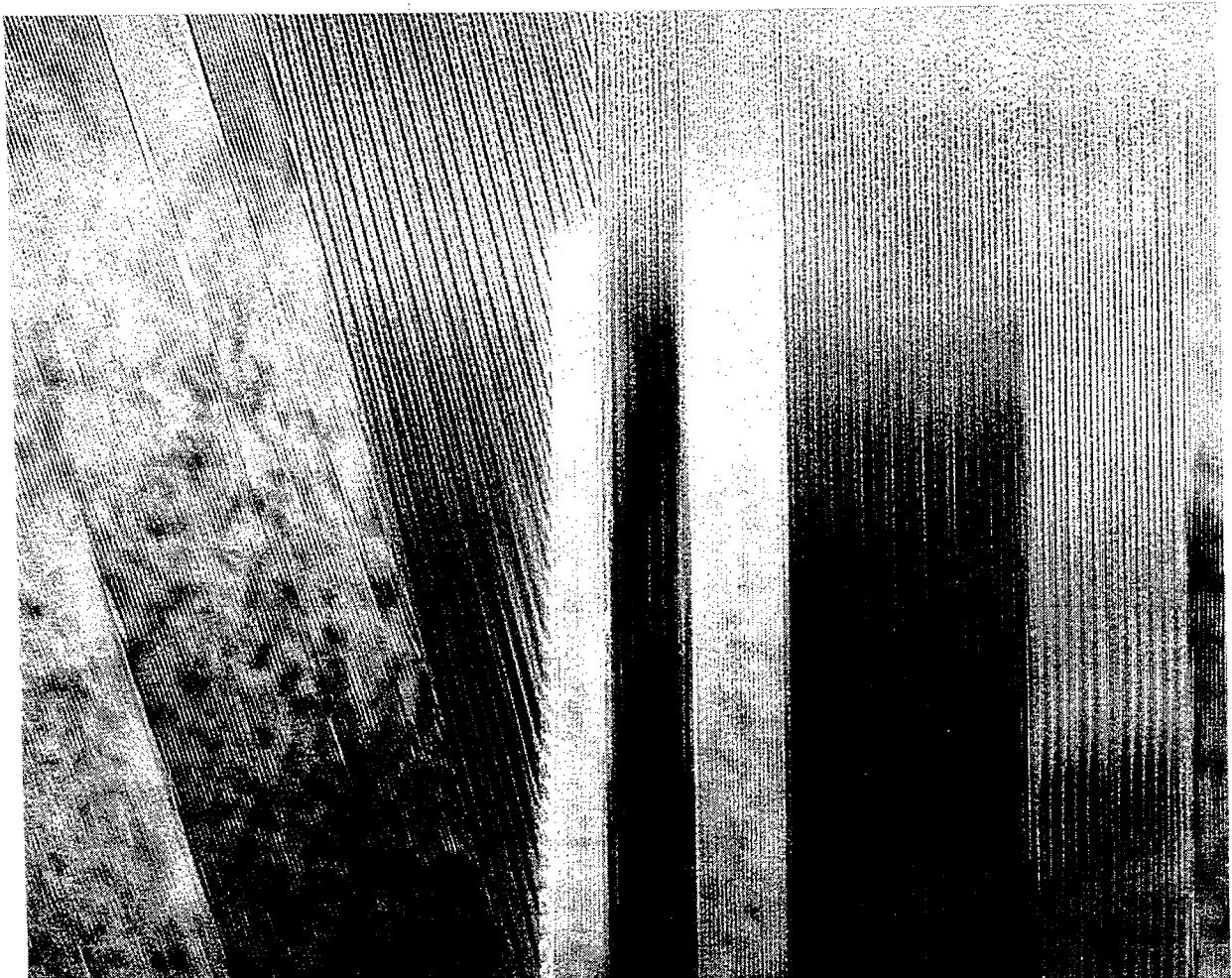
Quand deux phases ont suffisamment d'éléments de structure en commun, l'une d'elles peut se déstabiliser ou s'altérer dans l'autre par un mécanisme de transformation topotactique à l'état solide (Buseck, 1983). Les polytypes sont structurellement très semblables. Les zones de transitions désordonnées fréquemment (mais non systématiquement) observées entre différents polytypes complexes pourraient constituer un contact topotactique. De plus, une compression peut permettre une résorption des défauts selon un phénomène classique de frittage lors d'une transformation à l'état solide (Putnis, 1992). De telles transformations sont donc

envisageables. Cependant, ces réactions solide-solide impliquent des diffusions dans le cristal qui sont très difficiles à travers les feuillets des phyllosilicates. De plus, les textures équantes des assemblages de haute-pression (fig. 45 et 46) ainsi que l'absence de déformation (absence de "microkinks") et de structures héritées plaident plutôt en faveur d'un processus de dissolution-recristallisation qui entraîne une reconstruction complète des cristaux. On peut envisager que la longue évolution prograde du métamorphisme soit une succession d'étapes de dissolution-recristallisation. Ces transformations successives permettraient ainsi la cristallisation de phases stables, en équilibre avec un milieu de cristallisation influencé en permanence par la pression lithostatique, la pression de fluides, la température ainsi que la disponibilité et l'activité chimique des éléments présents. La conservation des structures polytypiques ordonnées et à longue période a probablement la même origine que la préservation des phases de haute-pression. Un refroidissement rapide et permanent au cours du chemin rétrograde "trempe" vraisemblablement les séquences d'empilement en ralentissant d'une manière considérable les cinétiques de dissolution-recristallisation. Un mécanisme de recristallisation complète au cours du métamorphisme est donc le plus plausible. Les paramètres thermodynamiques (pression, température, microchimie, activité des éléments) ont une influence beaucoup plus importante au cours d'un processus de dissolution-recristallisation que lors de transformations à l'état solide.

Finalement, je pense qu'un contrôle thermodynamique des transformations polytypiques via les conditions du milieu de cristallisation doit intervenir. Il est évident que le rôle de la pression peut devenir dominant comme le montre ce travail. Mais il est aussi très clair qu'une étude limitée à la pression ne peut permettre de comprendre la globalité des phénomènes. De plus, il faut faire très attention au problème d'échelle que pose l'étude des séquences d'empilement. La thermodynamique est définie macroscopiquement. Les tendances générales peuvent néanmoins être transposées avec beaucoup de précautions à plus petite échelle. Cependant, l'influence de la pression, la



Fig. 45↑ et 46↓ Joints de grains de cookéite de haute pression
Texture équante sans aucune déformation ni altération



température et la chimie à l'échelle d'une centaine d'angströms est très difficile à décrire. Mais c'est à cette échelle de la physique du solide que se trouve la réponse à toutes ces questions.

Si on admet que les empilements sont comprimés à haute-pression, nous ne sommes plus dans la stricte définition du polytypisme. Ce comportement polymorphique des structures polytypiques des phyllosilicates non-micacés réactualise donc la définition controversée de Schner (1955) qui qualifiait le polytypisme de polymorphisme unidimensionnel selon l'axe C.

VII. 2. Interstratification.

Nous venons de voir que les relations entre le polytypisme des phyllosilicates et les conditions du métamorphisme sont très complexes. *Cette étude préliminaire de l'influence de la pression sur l'interstratification de la cookéite et de la paragonite pose beaucoup de problèmes.* Pour simplifier mon propos, j'ai distingué le cas de la saliotite et de celui de l'interstratifié à longue période.

* La saliotite.

La saliotite est elle stable à basse pression et quels en sont les minéraux précurseurs ?

Dans les métapélites dauphinoises, la présence de cookéite et de paragonite en contacts systématiquement francs confirme que la saliotite n'est pas stable à basse pression en accord avec ce qu'avaient proposé Goffé et al. (1994). La juxtaposition cristallographique de ses deux espèces constitutives n'est donc pas suffisante pour que la saliotite puisse apparaître. Un mécanisme particulier de croissance cristalline

survenant localement et de manière aléatoire au cours de la cristallisation simultanée de la cookéite et de la paragonite est donc peu probable.

L'étude expérimentale de la cookéite (Ch. IV) a débuté alors que la saliotite venait d'être découverte par B. Goffé en Andalousie. J'ai essayé de synthétiser la saliotite à partir d'un gel stœchiométrique, dans les mêmes conditions de synthèse que la cookéite (350°C et 2, 3.5, 4 et 7 kbar). La saliotite n'a jamais pu cristalliser et les produits finals étaient toujours cookéite et paragonite. Ces synthèses ont été réalisées en dehors du champ de stabilité de la saliotite (fig. 10) estimé plus tard par Goffé et al. (1994). La non-cristallisation de la saliotite est donc logique et elle se comporte comme une phase minérale ayant son propre domaine de stabilité. La cookéite et la paragonite sont les minéraux précurseurs de la saliotite pour des pressions inférieures à 7-8 kbar. La réaction cookéite + paragonite \rightarrow saliotite intervient vraisemblablement à plus haute pression.

Qu'advient-il de la saliotite au cours de l'évolution rétrograde du métamorphisme et quels en sont les produits de rétro-morphose ?

Dans les structures métamorphiques rétrogrades d'Andalousie, Goffé et al. (1994) ont décrit des intercroissances de cookéite et de paragonite explicables par des exsolutions et qu'ils ont attribuées à des pseudomorphoses de saliotite. Ces exsolutions tardives cookéite-paragonite interviennent dans les proportions 1:1 de la saliotite. Un tel processus d'exsolution avait été supposé pour les interstratifiés dans le cas de la kulkéite (Schreyer et al., 1982) et confirmé pour la wonésite (Veblen, 1983). Ces exsolutions sont explicables par une décomposition de type spinodale. Dans ce genre de mécanisme, une lacune de miscibilité entre les deux phases polaires d'un système chimique est nécessaire pour expliquer une ségrégation (Putnis, 1992). L'immiscibilité structurale de la saliotite, vis-à-vis de la cookéite et de la paragonite, décrite en Andalousie (Goffé et al., 1994) plaide donc en faveur d'une décomposition spinodale au cours de laquelle la saliotite se déstabilise pour reformer cookéite et paragonite au-dessous de 7-8 kbar. Il n'existe pas d'interstratifié comme produit de rétro-morphose de

la saliotite. La réaction d'interstratification où la cookéite et la paragonite forment la saliotite est apparemment réversible.

Que devient la saliotite quand les conditions du métamorphisme s'élèvent au cours de l'évolution prograde et quels en sont les produits de déstabilisation ?

Pour des conditions pression et température plus élevées en Crète (14-16 kbar, $\approx 400^\circ\text{C}$) qu'en Andalousie (10-12 kbar, $\approx 300^\circ\text{C}$), la saliotite (1:1) semble se déstabiliser pour former des interstratifiés de plus longue période (1:10, 1:30...). La saliotite décrite à Platanos serait donc effectivement une relique comme l'avaient supposé Goffé et al. (1994). Les interstratifiés complexes de Téménia sont probablement issus d'un épisode prograde du métamorphisme et constituent vraisemblablement les produits de déstabilisation de la saliotite à haute-pression et haute-température. Dans cette hypothèse, une recristallisation complète est nécessaire pour passer de la saliotite 1:1 à l'interstratifié complexe 1:30 avec une partie importante du sodium qui repasserait dans la phase fluide pour expliquer la différence importante de stoechiométrie.

Quel est le mode de formation de la saliotite ?

Le mode de formation de la saliotite reste problématique. Un mécanisme de croissance spirale qui avait été déjà proposé pour les polytypes complexes ne peut pas être raisonnablement envisagé dans le cas des interstratifiés réguliers 1:1 comme la saliotite ou bien encore la kulkéite. La présence de polytypes complexes dans la cookéite et le clinochlore constitutifs de la saliotite et de la kulkéite est remarquable. Les empilements à longue période facilitent peut-être les mécanismes de l'interstratification. Dans des gradients thermiques faibles ($8-10^\circ\text{C}/\text{km}$), des pressions supérieures à 7-8 kbar permettent la formation de la saliotite en Andalousie. Pour des pressions inférieures (cas du Dauphinois), l'association cookéite et paragonite ne réagit

pas et la saliotite n'est probablement pas stable. Cela signifie que l'interstratification de la cookéite et de la paragonite dépend, au moins en partie, de la pression. Si le mécanisme de l'interstratification est thermodynamiquement contrôlée par les conditions du milieu, la formation de la saliotite est donc énergétiquement plus favorable que l'association cookéite et paragonite. Cela peut signifier que la saliotite est plus compacte que la cookéite et la paragonite prises séparément. Mais la mesure par diffraction des rayons-X de son volume molaire relaxé à pression ambiante (Goffé et al., 1994) n'a pas permis de confirmer cette hypothèse et des expériences de diffraction sous pression sont nécessaires.

*** L'interstratifié à longue période ou interstratifié complexe.**

De toutes les microstructures cristallines étudiées au cours de ce travail de thèse, les interstratifiés à longue période de Téménia sont assurément les plus inattendus et les plus spectaculaires. Mais cette découverte pose beaucoup de problèmes sur leur mode de formation et leur origine qui reste encore mystérieuse. Les résultats préliminaires acquis ici demandent d'autres études complémentaires pour être confirmés et pour apporter des solutions. Voici en tout cas quelques éléments de réflexion.

Sur un plan purement cristallographique, le contrôle de l'interstratification sur d'aussi grandes distances (plus de 20 couches !) pose problème. Des structures incommensurables de périodes variant entre 100 et 150 Å ont été déjà décrites par Buseck et Cowley (1983) dans des bronzes au tungstène et correspondent à des empilements d'une vingtaine de couches. Dans les biopyriboles, les structures modulaires décrites par Veblen & Buseck (1979) et Grobety (1992) ne dépassent pas une douzaine de couches correspondant à environ une centaine d'angströms. Les très longues quasi-périodes de 300 à 400 Å observées en Crète sont exceptionnelles.

Cet interstratifié complexe peut être décrit comme un polysome à très longue quasi-période. Les conditions nécessaires à la définition d'un polysome (Veblen, 1992), outre celle d'avoir deux composés de composition chimique différente, sont en effet réunies : la continuité structurale existe bien entre cookéite et paragonite dans le cas de la saliotite comme dans celui de l'interstratifié complexe et les surfaces entre les deux phases présentent le même groupe planaire de symétrie pseudo-hexagonale. Une réaction de type polysomatique est aussi possible dans le cas de la kulkéite et de la wonésite (Veblen, 1992). Dans ces deux cas, la période est parfaitement régulière et permet la formation d'un interstratifié 1:1. Mais des périodicités beaucoup plus importantes sont prévisibles (Veblen, 1992).

Pour la genèse de telles microstructures, les mécanismes de croissance spirale ne peuvent pas être invoqués ici car la fréquence d'interstratification n'est pas régulière et seulement une quasi-période a pu être définie. Une réaction à l'état solide peut difficilement être envisagée pour passer d'une saliotite 1:1 à un interstratifié 1:30, cette transformation solide-solide impliquant des diffusions à travers les feuillets et une variation énorme de stœchiométrie globale. Un processus de dissolution-recristallisation à haute pression et en présence de fluides semble beaucoup plus probable comme nous l'avons vu précédemment.

Nous avons vu que la pression conditionnait la formation de la saliotite en permettant l'interstratification de la cookéite et de la paragonite. Dans le cas de l'interstratifié complexe, une pression plus importante en Crète qu'en Andalousie semble entraîner une augmentation de la période d'interstratification qui se fait dans des proportions différentes de celles rencontrées pour la saliotite. L'absence d'interstratifiés de proportions intermédiaires entre l'interstratifié à longue période et la saliotite exclut la possibilité d'un solvus entre cookéite et paragonite dépendant de la pression. On ne peut pas envisager pour les interstratifiés complexes (1:10, 1:30) un processus de décomposition spinodale rétrograde à l'état solide à partir de la saliotite

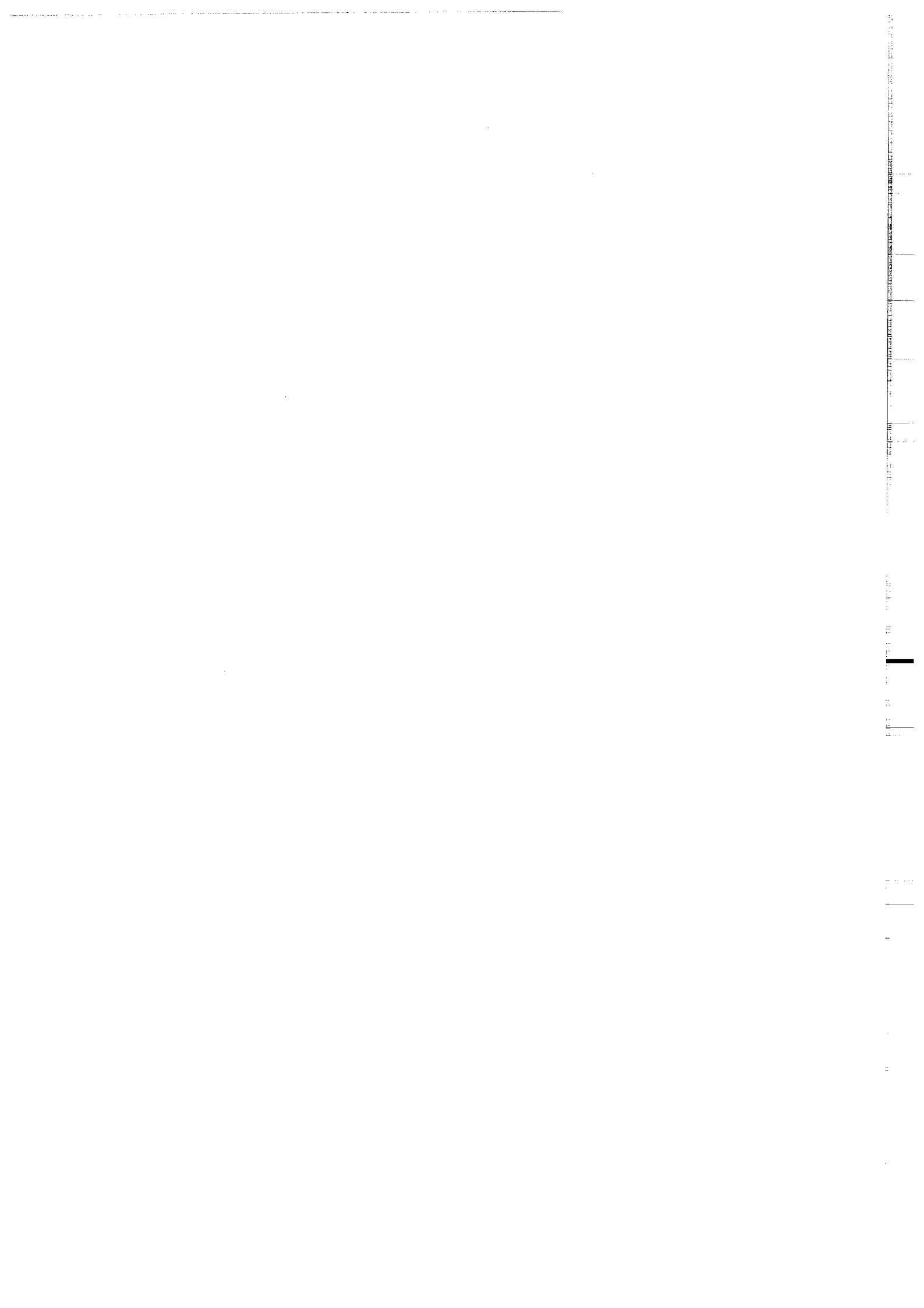
1:1. Un mécanisme de germination-croissance (Putnis, 1992) au cours d'une dissolution-recristallisation prograde pourrait peut-être être envisagé si une hypothétique "solution solide", évidemment non idéale, entre cookéite et paragonite était confirmée.

De manière plus vraisemblable, on doit rechercher l'origine de l'interstratifié complexe dans l'influence couplée des conditions microchimiques et des contraintes mécaniques sur la cristallisation. Considérons un domaine du milieu de cristallisation où les conditions microchimiques correspondent à un interstratifié 1:30 et non plus 1:1 comme dans le cas de la saliotite. Le lithium et le sodium n'occupent pas les mêmes sites cristallographiques et ont un comportement totalement différent en phase fluide. Deux minéraux cristallisent donc en incorporant l'un le Li (cookéite) et l'autre le Na (paragonite), dans les proportions définies par les conditions chimiques locales, la cookéite étant la phase majeure. On peut alors imaginer que la paragonite puisse cristalliser sous la forme de monocouches isolées sur la cookéite, en évitant ainsi de franchir le seuil d'énergie de nucléation nécessaire à la formation d'un seul monocristal incorporant tout le sodium. Dans cette hypothèse, la périodicité moyenne est liée, comme précédemment dans le cas des polytypes complexes, aux contraintes mécaniques agissant au cours de la cristallisation. Cela signifie que l'intercalation d'une monocouche de paragonite toutes les 27-30 couches de cookéite, outre le fait de correspondre aux proportions chimiques du milieu, pourrait permettre la résorption des contraintes élastiques au cours de la cristallisation. Dans cette hypothèse, les halos de contraintes élastiques développés sous le faisceau électronique, de part et d'autre de la paragonite correspondraient à la libération de ces contraintes dans le réseau de la cookéite.

Les macles systématiquement associées aux interstratifiés complexes de Téménia pourraient jouer le même rôle que l'intercalation périodique des monocouches de paragonite ou que l'empilement d'un feuillet désorienté dans le cas des cookéites de haute-pression. Dans cette hypothèse, la juxtaposition de blocs d'orientations différentes, de part et d'autre d'un plan de macle dont l'axe C serait la normale,

permettrait la résorption des contraintes élastiques agissant localement à l'intérieur de la structure cristalline. L'épaisseur des blocs maclés serait donc proportionnelle à la portée des contraintes. Dans le cas des interstratifiés complexes, cette épaisseur est un multiple de la période moyenne d'interstratification. Ainsi, à haute-pression, les deux mécanismes d'interstratification et de maclage semblent être liés à l'état de contrainte de la structure. Dans tous les cas, la résorption périodique de ces contraintes élastiques abaisse l'énergie globale de la structure.

Comme nous l'avons vu précédemment pour les polytypes complexes, un contrôle thermodynamique de la formation des interstratifiés à longue période semble s'imposer. D'autres observations et une étude particulière de l'origine et de la répartition des contraintes élastiques peuvent permettre de confirmer cette hypothèse.



Perspectives et Conclusion

Le rôle de la pression sur le polytypisme, l'ordre d'empilement et l'interstratification des phyllosilicates non micacés du métamorphisme a été clairement mis en évidence. L'objectif de cette thèse a donc été atteint et le bilan est positif. L'influence de la pression se manifeste par une mise en ordre des séquences et par une augmentation, parfois considérable, des périodes d'empilement. Cette étude ouvre de multiples voies de recherche, apporte de nombreux éléments de réflexion et propose quelques solutions aux différents problèmes cristallographiques posés.

Tout d'abord, il est évident que la structure des phyllosilicates non micacés permet un gain de compacité quand la pression augmente. Ainsi, les transformations polytypiques qu'entraîne une telle compression traduisent un comportement franchement polymorphique qui dépasse la stricte définition du polytypisme. Une étude plus complète, et dans des conditions extrêmes, des liaisons hydrogène et des interactions Van der Waals, en utilisant les techniques de diffraction sous pression des rayons-X et des neutrons ainsi que de spectrométrie Raman et infrarouge permettra de quantifier cette compression et vraisemblablement de lever toute ambiguïté.

L'hypothèse qui relie l'état de contrainte élastique des structures avec les périodes d'empilement, d'interstratification et de maclage, même si elle est satisfaisante par sa relative simplicité, soulève de nombreux problèmes et dévoile une voie de recherche qu'il sera nécessaire d'emprunter pour espérer les résoudre et la confirmer.

La grande variété des microstructures cristallines rencontrées et leur adaptation permanente aux conditions externes de leur milieu de formation indiquent que l'évolution prograde du métamorphisme est, selon toutes vraisemblances, une succession d'épisodes de dissolutions et de recristallisations.

Pour mettre en évidence le rôle de la pression, les différents échantillons ont été choisis en essayant de soustraire, du mieux possible, l'effet de la température et de la chimie. Mais ces deux paramètres thermodynamiques ont évidemment une influence sur la séquence d'empilement qui ne doit pas être négligée. Pour comprendre tous les phénomènes dans leur ensemble, une étude plus globale est indispensable, en tenant compte bien entendu de la pression, mais aussi de la température, de la chimie, de la

cinétique et de la déformation. Une approche divisée, identique à celle que j'ai entreprise sur la pression, me paraît plus judicieuse et beaucoup plus efficace qu'une étude générale conduite en parallèle. Quand un niveau de connaissance suffisant sera atteint dans l'étude de chacun de ces paramètres pris séparément, une généralisation sera possible. Voici en tout cas tout un vaste domaine de recherche à parcourir !

L'aspect expérimental, simplement abordé au cours de cette thèse, doit absolument être développé dans le futur. Certes, les résultats préliminaires sont plutôt décevants et j'ai dû abandonner cette partie de mon travail pour me consacrer exclusivement aux cas naturels. Mais c'est expérimentalement que doit être démontré le rôle des paramètres thermodynamiques sur le polytypisme et l'interstratification. Pour cela, le problème de la croissance en épaisseur des phyllosilicates synthétiques doit d'abord être résolu. Ceci pourrait constituer une étude à part entière qui sera longue du fait de la durée des synthèses et probablement assez ingrate de par la difficulté des observations en microscopie électronique. Peut-être qu'une approche différente de la quantification du désordre devrait être envisagée pour les synthèses.

Cette étude a confirmé la nature de la saliotite, son véritable statut de minéral et son instabilité à basse pression. Son devenir quand la pression et la température augmentent pose un problème. Les interstratifiés à très longue période de Crète, bien qu'impliquant les mêmes phases, sont apparemment indépendants de la saliotite. Ces microstructures spectaculaires résultent probablement d'une recristallisation complète dans des conditions différentes de celles permettant la formation de la saliotite au sens strict. Une étude particulière du rôle de la pression, de la température et de la microchimie sur les mécanismes de l'interstratification est indispensable.

Une origine thermodynamique de la mise en ordre, de la formation des interstratifiés et de la multiplication des macles semble évidente. Même si cette étude suggère quelques hypothèses, les modalités de ce contrôle thermodynamique restent encore à définir. Mais une redéfinition des lois générales de la thermodynamique à l'échelle de quelques angströms est nécessaire car je suis persuadé que les extrapolations sont souvent dangereuses.

Si il est aisé d'en dévoiler les perspectives, qu'il est difficile de conclure un travail exploratoire ! Le but de cette thèse était non seulement de déterminer le rôle que la pression pouvait avoir sur le polytypisme des phyllosilicates mais aussi de montrer qu'une étude conduite à la frontière de deux disciplines pouvait offrir de nombreux résultats. J'espère que ces travaux pourront stimuler la coopération entre les cristallographes et physiciens du solide et les minéralogistes et pétrographes du métamorphisme. Je suis convaincu qu'il reste encore beaucoup de choses à découvrir dans les limites communes des deux disciplines !

Au cours de cette thèse, j'ai rencontré le plaisir immense que procure le transport de l'angström au kilomètre, le survol du feuillet à celui des glaciers de la Meije, l'enthousiasme solitaire des courses en montagne et des nuits en tête à tête avec le microscope électronique, le plaisir d'avoir là, en permanence, au creux de son imagination, ce voyage fantastique, du cœur du minéral au cœur des Alpes, qu'il est si difficile de décrire en quelques mots trop simples et trop froids...

...la fréquentation assidue et prolongée de la nature, la contemplation des larges espaces et des libres horizons, sont une admirable préparation, la meilleure peut-être, aux patientes recherches de laboratoire et aux longs labeurs de la pensée.

Ernest Mallard, 1872



Références bibliographiques



- ABRAHAM, K. ; SHREYER, W. (1976) : A talc-phengite assemblage in piemontite schist from Brezovica, Serbia, Yugoslavia. *Journal of Petrology* 17, 421-439.
- AHN, J.H. ; BUSECK, P.R., (1989) : Microstructures and tetrahedral strip-width order and disorder in Fe-rich minnesotaites. *American Mineralogist* 74, 384-393.
- AHN, J.H. ; BUSECK, P.R., (1990) : Layer-stacking sequences and structural disorder in mixed-layer illite-smectite : image simulations and HRTEM imaging. *American Mineralogist* 75, 267-275.
- AHN, J.H. ; PEACOR, D.R. ; ESSSENE, E.J. (1985) : Coexisting paragonite-phengite in blueschist eclogite: a TEM study. *American Mineralogist* 70, 1193-1204.
- AKIZUKI, M. ; ZUSSMAN, J. (1978) : The unit cell of talc. *Mineralogical Magazine* 42, 107-110.
- AMOURIC, M. (1981) : Polytypisme et ordre-désordre dans les micas dioctaédriques. Apports de la microscopie électronique haute-résolution au rôle des conditions de germination. Thèse d'Etat Université d'Aix-Marseille III.
- AMOURIC, M. ; BARONNET, A. (1983) : Effects of early nucleation conditions on synthetic muscovite polytypism as seen by high resolution transmission electron microscopy. *Physic and Chemistry of Minerals* 9, 146-159.
- ANCEAU, A. (1992) : Sudoite in some visean (lower carboniferous) K-bentonites from Belgium. *Clay Minerals* 27, 283-292.
- ANGEL, R.J. (1986) : Polytypes and polytypism. *Zeitschrift für Kristallographie* 176, 193-204.
- APPLEMAN, D.E. ; EVANS, H.T. (1973) : Indexation and least-squares refinement of powder diffraction data. U.S. National Technical Information Service, Document PB216208.
- APRHAMIAN, J. (1988) : Cartographie du métamorphisme faible à très faible dans les Alpes françaises par l'utilisation de la cristallinité de l'illite. *Geodynamica Acta (Paris)* 2, 1, 25-32.
- ARSANDAUX, M. H. (1901) : Sur quelques minéraux des environs de Brassac (Tarn, France). *Bulletin Société française de Minéralogie* 24, 428-432.
- AZAÑÓN, J.M. (1994) : Metamorfismo de alta presión/baja temperatura, baja presión/alta temperatura y tectónica del complejo Alpujarride (Cordilleras bético-rifeñas) Thèse Université de Grenade, 332 p.
- BAILEY, S.W. ; FRANK-KAMENETSKII, V.A. ; GOLDSTAUB, S. ; KATO, A. ; PABST, A. ; SCHULTZ, H. ; TAYLOR, H.F.W. ; FLEISHER, M. ; WILSON, A.J.C. (1977) : Report of the International Mineralogic Association (IMA) - International Union of Crystallography (IUCr) Joint Committee on nomenclature. *Acta Crystallographica* A33, 681-684.

BAILEY, S.W. (1980a) : Structure of layer silicates. Ch 1 in: Crystal structures of Clay Minerals and their X-ray identification, G.W. Brindley and G. Brown, Editors, London, Mineralogical Society Monography 5, 1-123.

BAILEY, S.W. (1980b) : Summary and recommendations of the AIPEA nomenclature committee. Canadian Mineralogist 18, 143-150.

BAILEY, S.W. (1988a) Chlorites: structures and crystal chemistry. In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 19, 347-403.

BAILEY S.W. (1988b) : X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. Clays and Clay Minerals 36, 193-213.

BAILEY, S.W. ; BROWN, B.E. (1962) : Chlorite polytypism: I: regular and semi-random one-layer structures. American Mineralogist 47, 819-850.

BAILEY, S.W. ; LISTER, J.S. (1989) : Structure, composition and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. Clays and Clay Minerals 37, 193-202.

BARONNET, A. (1975) : Growth spirals and complex polytypism in micas.I. Polytypic structure generation. Acta Crystallographica A 31, 345-355.

BARONNET, A. (1976) : Polytypisme et polymormisme dans les micas. Contributions à l'étude du rôle de la croissance cristalline. Thèse d'état, Université Aix-Marseille III, 256p.

BARONNET, A. (1981) : Les transformations polytypiques. In : Les transformations de phases dans les solides minéraux. V. Gabis and M. Lagache, Editeurs, Société française de Minéralogie et Cristallographie 1, 2, 51-121.

BARONNET, A. (1989) : Polytypism and crystal growth of inorganic crystals. In: Crystal Growth in Science and Technology. H. Arend and J. Hulliger, Edit. Plenum NATO ASI Series: Series B, vol. 210, 197-204.

BARONNET, A. (1992) : Polytypism and stacking disorder. In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 27, 231-288.

BARONNET, A. ; KANG, Z.C. (1989) : About the origins of mica polytypes. Phase Transitions 16/17, 477-493.

BAUMHAUER, H. (1912) : Uber die kristalle des carborundums. Zeitschrift für Kristallographie 80, 33-39.

BAYLISS, P. (1975) : Nomenclature of the trioctahedral chlorites. Canadian Mineralogist 13, 178-180.

BERMAN, R.G. (1988) : Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Journal of Petrology 29, 445-522.

BERTRAND, M. (1883) : Rapport de structure des Alpes de Glaris et du bassin houiller du Nord. Bulletin Société géologique de France 12, 318-330.

- BESKIN, E.A. (1984) : Compositional variations of authigenic chlorites in the Tuscaloosa Formation, Upper Cretaceous, of the Gulf Coast Basin: programs and abstracts, 21st Annual Meeting of the Clay Mineral Society, Baton Rouge, Louisiana, 25.
- BIGI, S. ; BRIGATTI, M.F. (1994) : Crystal chemistry and microstructures of plutonic biotites. *American Mineralogist* 79, 63-72.
- BONS, A.J. ; SCHRYVERS, D. (1989) : High-resolution electron microscopy of stacking irregularities in chlorites from the Central Pyrenees. *American Mineralogist* 74, 1113-1123.
- BOUYBAOUENE, M.L. (1993) : Etude pétrologique des métapelites des Sebtides supérieures, Rif interne, Maroc : une évolution métamorphique de haute pression. Thèse Université Rabat, 150p.
- BRAMMAL, A. ; LEECH, J.G.C. ; BANNISTER, F.A. (1937) : The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofan, Carmathenshire. *Mineralogical Magazine* 24, 507.
- BRINDLEY, G.W. ; BAILEY, S.W. ; FAUST, G.T. ; FORMAN, S.A. ; RICH, C.I. (1968) : Report of the Nomenclature Committee (1966-67) of the Clay Minerals Society. *Clays and Clay Minerals* 16, 322-324.
- BROWN, B.E. ; BAILEY, S.W. (1963) : Chlorite polytypism: II: Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. *American Mineralogist* 48, 42-61.
- BROWN, T.H. ; BERMAN, R.G. ; PERKINS, E.H. (1988) : GEOCALC : software for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using IBM or compatible personal computer. *Computer and Geosciences* 14, 279-289.
- BRUSH (1866) : voir dans QUENSEL, P (1937) : Minerals of the Varutrask pegmatite. VI on the occurrence of cookeite. *Geology Foren. Forhandl.* 59, 262-268.
- BUSECK, P.R. (1983) : Electron microscopy of minerals. *American Scientist* 71, 175-185.
- BUSECK, P.R. (1992) : Minerals and reactions at the atomic scale: Transmission electron microscopy; *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 27, 508p.
- BUSECK, P.R. ; COWLEY, J.M. (1983) : Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study. *American Mineralogist* 68, 18-40.
- CERNY, P. (1970) : Compositional variation in cookeite. *Canadian Mineralogist* 10, 4, 636-647.
- CERNY, P. ; POVONDRA, P. ; STANEK, J. (1971) : Two cookeites from Czechoslovakia: A boron-rich variety and a Iib polytype. *Lithos* 4, 7-15.
- CHERNOVSKY, J.V. (1978) : The stability of chlinoclore + quartz at low pressure. *American Mineralogist* 63, 73-82

CHERNOVSKY, J.V. ; BERMAN, R.G. ; BRYNDZIA, L.T. (1988) : Stability, phase relations, and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 19, 295-346.

CHOPIN, C. (1981) : Talc-phengite: a widespread assemblage in high grade pelitic blueschists of the Western Alps. *Journal of Petrology* 14, 185-202.

CHOPIN, C. (1984) : Coesite and pyrope in high-grade pelitic blueschists in the Western Alps: a first record and some consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86, 107-118.

CHOPIN, C. (1986) : Phase relations of ellenbergite, a new high-pressure Mg-Al-Ti-silicate in pyrope-coesite-quartzite from the Western Alps. In B.W. Evans, and E.H. Brown, editors, blueschists and Eclogites. Geological Society of America, Memoir 164, 31-42.

CHOPIN, C. (1987) : Very-high-pressure metamorphism in the western Alps: implications for subduction of continental crust. *Phil. Trans. Royal Society. London* A321, 183-197

CHOPIN, C. ; SCHREYER, W. (1983) : Magnesio-carpholite and Magnesiochloritoid: two index minerals of pelitic blueschists and their preliminary phase relations in the model system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *American Journal of Sciences* 283-A, 72-96

CHOPIN, C. ; HENRY, C. ; MICHARD, A. (1991) : Geology and petrology of the coesite-bearing terrain, Dora Maira massif, Western Alps. *European Journal of Mineralogy* 3, 263-291.

CHRISTY, A.G. (1989) : The effect of composition, temperature and pressure on the stability of the 1Tc and 2M polytypes of sapphirine. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103, 203-215.

CHUKHROV, F.V. ; ZVYAGIN, B.B ; DRITS, V.A. ; GORSHOV, A.I. ; ERMILOVA, L.P. ; GOILO, E.A. ; RUDNITSKAYA, A.E. (1979) : The ferric analogue of pyrophyllite and related phases. In M.M. Mortland and V.C.Farmer, editors., *Proc.int'l.Clay Conference, Oxford 1978*, Elsevier, Amsterdam, 55-64

DE CARITAT, P. ; HUTCHEON, I. ; WALSH, J.L. (1993) : Chlorite geothermometry: a review. *Clays and Clay Minerals* 41, 219-239.

DE PARCEVAL, P. ; AMOURIC, M. ; BARONNET, A. ; FORTUNE, J.P ; MOINE, B. ; FERRET, J. (1994) : HRTEM study of the chloritization of micas in the talc-chlorite deposit at Trimouns (Pyrénées, France). *European Journal of Mineralogy* 6, 123-132.

DESHPANDE, M.L. (1978) : Lithium resources in India. *Indian Minerals* 32, 41-47.

DRITS, V.A. ; LAZARENKO, E.K. (1967) : Structural and mineralogical characteristics of dombassites. *Mineralog. Sbornik, L'vov Geol. Obsch.* 21, 40-48.

EBERHART, J.P. (1989) : Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, 641p

- EBERL, D. (1979) : Synthesis of pyrophyllite polytypes and mixed layers. *American Mineralogist* 64, 1091-1096.
- EGGLETON, R.A. ; BAILEY, S.W. (1967) : Structural aspects of dioctahedral chlorites. *American Mineralogist* 52, 673-689.
- EL-SHAZLY, A.K. ; LIOU, J.G. (1991) : Glaucofane chloritoid-bearing assemblages from NE Oman : petrologic significance and petrogenetic grid for high-P metapelites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 107, 180-201.
- EVANS, B.W. ; GUGGENHEIM, S. (1988) : Talc, pyrophyllite, and related minerals. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 19, 225-294.
- FERROW, E.A. ; LONDON, D. ; GOODMAN, K.S. ; VEBLEN, D.R. (1990) : Sheet silicates of the Lawler Peak granite, Arizona: chemistry, structural variation and exsolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 491-501.
- FISCHER, W. ; GIBERGY, P. ; GLASTRE, P. (1989) : Découverte de cookéite ($\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) dans un filon à carbonates et sulfures du Dôme de La Mure (Isère, France). *Géologie Alpine, Grenoble* 65, 39-44.
- FLEHMIG, P.D. ; MENSCHER, G. (1972) : Über die Lithiumgehalte und das Auftreten von cookeite (lithium chlorit) in permischen sandsteinen von Nordhessen. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 34, 211-223.
- FLEHMIG, P.D. ; FAWCETT, J.J. (1976) : Upper stability of chlorite + quartz in the system $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 2 kbar water pressure. *American Mineralogist* 61, 1175-1193.
- FORBES, W.C. (1969) : Unit-cell parameters and optical properties of talc on the join $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *American Mineralogist* 54, 1399-1400.
- FORTUNE, J.P. ; GAVOILLE, B. ; THIEBAUT, J. (1980) : Le gisement de talc de Trimouns près Luzenac (Ariège); 26ème Congrès Géologique International, Gisements Français, fascicule E10, 43p.
- FOSTER, M.D. (1962) : Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. U.S Geological Survey Professional Paper 414-A, 1-33.
- FRANSOLET, A-M. ; BOURGUIGNON, P.(1978) : Di/trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardennes, Belgium. *Canadian Mineralogist* 16, 365-373.
- FRANSOLET, A.M. ; SCHREYER, W. (1984) : Sudoite, di:trioctahedral chlorite: a stable low-temperature phase in the system $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86, 409-417.
- FREY, M. (1978) : Progressive low-grade metamorphism of a black shale formation, Central Swiss alps, with special reference to pyrophyllite and margarite bearing assemblages. *Journal of Petrology* 19, 95-135.

GELY, J.P. ; BASSIAS, Y. (1990) : Le front pennique : implications structurales d'un métamorphisme transporté (Savoie, France). *Comptes-Rendus Académie des Sciences Paris*, 310, Série II, 37-43.

GIESE, R.F. (1975) : Interlayer bonding in talc and pyrophyllite. *Clays and Clay Minerals* 23, 165-166.

GILLET, Ph. ; INGRIN, J. ; CHOPIN, C. (1984) : Coesite in subducted continental crust: P-T history deduced from elastic model. *Earth and Planetary Science Letters* 70, 426-436.

GILLET, Ph. ; GOFFE, B. (1988) : On the significance of aragonite in Western Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 70-81.

GOFFE, B. (1977) : Présence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bulletin Société française de Minéralogie et Cristallographie* 100, 254-257.

GOFFE, B. (1979) : La lawsonite et les associations à pyrophyllite-calcite dans les sédiments alumineux du Briançonnais. Premières occurrences. *Comptes Rendus Académie Sciences Paris série D*, 289, 813-816.

GOFFE, B. (1980) : Magnésiocarpholite, cookéite et euclase dans les niveaux continentaux métamorphiques de la zone briançonnaise. Données métamorphiques et nouvelles occurrences. *Bulletin Société française de Minéralogie et Cristallographie* 103, 297-302.

GOFFE, B. (1982) : Définition du faciès Fe-Mg carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux. Thèse d'Etat Université de Paris VI, 212 p.

GOFFE, B. (1984) : Le faciès à carpholite-chloritoïde dans la couverture briançonnaise des Alpes ligures : un témoin de l'évolution tectono-métamorphique régionale. *Memoria Società Geologica Italiana* 28, 461-479.

GOFFE, B. ; MURPHY, W.M. ; LAGACHE, M. (1987) : Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization during high-temperature-low pressure metamorphism in french Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 97, 438-450.

GOFFE, B. ; MICHARD A. ; KIENAST, J.R. ; LE MER, O. (1988) : A case of obduction-related high pressure, low temperature metamorphism in upper crustal nappes, Arabian continental margin, Oman: P-T paths and kinetic interpretation. *Tectonophysics* 151, 363-386.

GOFFE, B. ; BARONNET, A. ; MORIN, G. (1994) : La saliotite, interstratifié régulier 1:1 cookéite/paragonite. Un nouveau phyllosilicate du métamorphisme de haute pression et basse température. *European Journal of Mineralogy* 6, 897-911.

GOFFE, B. ; AZAÑON, J.M. ; BOUYBAOUENE, M.L. ; JULLIEN, M. : Metamorphic cookeites in Alpine metapelites from the Rif (Morocco) and Betic chain (Spain). *European Journal of Mineralogy*, submitted.

- GOUEDARD, V. ; GOFFE, B. (1984) : Synthèse de la cookéite, minéral lithinifère dans des milieux diagénétiques, hydrothermaux et métamorphiques de bas degré. 10è Réunion Annuelle des Sciences de la Terre, Bordeaux, Edition Société Géologique de France, Paris, 266 p.
- GROBETY, B. (1992) : Electron microscopy on mineral intergrowths in metamorphic rocks. Ph. D. Dissertation, ETH Zürich, Switzerland.
- GUGGENHEIM, S. ; BAILEY, S.W. (1982) : The superlattice of minesotaite. *Canadian Mineralogist* 20, 579-584.
- GUGGENHEIM, S. ; EGGLETON, R.A. (1986) : Structural modulations in iron-rich and magnesium-rich minnesotaites. *Canadian Mineralogist* 24, 479-497.
- GUGGENHEIM, S. ; EGGLETON, R.A. (1988) : Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 19, 675-725.
- GUINIER, A. ; BOKIJ, G.B. ; BOLL-DORNBERGER, K. ; COWLEY, J.M. ; DUROVIC, S. ; JAGODZINSKI, H. ; KRISHNA, P. ; de WOLFF, P.M. ; ZYAGIN, B.B. ; COX, D.E. ; GOODMAN, P. ; HAHN, T. ; KUCHITSU, K. ; ABRAHAMS, S.C. (1984) : Nomenclature of polytype structures, report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallographica A* 40, 399-404.
- GUITARD, G. (1971) : Sur la genèse des gisements métasomatiques de talc et de clinocllore des Pyrénées et sur les relations entre le talc et la magnésite. Colloque Scientifique E. Raguin : "Les roches plutoniques dans leurs rapports avec les gîtes minéraux", Paris.
- HAYES, J.B. (1970) : Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays and Clay Minerals* 18, 285-306.
- HAZEN, R.M. ; FINGER, L.W. (1978) : The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. II. Phlogopite and chlorite. *American Mineralogist* 63, 293-296.
- HECKROODT, R.O. ; ROERING, C. (1965) : A high-aluminous chlorite-swelling chlorite regular mixed-layer clay mineral. *Clay Minerals* 6, 83-89.
- HEINRICH, E.W. (1975) : Economic geology and mineralogy of petalite and spodumene pegmatites. *Indian Journal of Earth Sciences* 2, 18-29.
- HENRY, C. (1990) : L'unité à coésite du massif Dora-Maira dans son cadre pétrologique et structural (Alpes occidentales, Italie) Thèse Université Paris VI, 453p.
- HERMAN, P. ; VANDERSTAPPEN, R. ; HUBAUX, A. (1961) : Contribution à l'étude des minéraux congolais. *Annales de la Société géologique de Belgique* 84, 297-305.
- IWAO, S. ; UGAGAWA, S. (1969) : Pyrophyllite and "Roseki" clays. Part II section II in *The Clays of Japan*, Editorial Subcommittee, editors, 1969 International clay conference, 71-87.

JENKINS, D.M. ; CHERNOVSKY, J.V (1986) : Phase equilibria and crystallochemical properties of Mg-chlorites. *American Mineralogist* 71, 924-936.

JOLIVET, L. ; GOFFE, B. ; TRUFFERT, C. ; BONNEAU, M. : Miocene detachment in Crete and exhumation of high pressure metamorphics. *Tectonics*, submitted.

JULLIEN, M. ; GOFFE, B. (1993) : Cookeite and pyrophyllite in the Dauphinois black shales (Isère, France): implications for the conditions of metamorphism in the Alpines external zones. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 73, 357-363.

JULLIEN, M. ; BARONNET, A. ; GOFFE, B. : Ordering of the stacking sequence in cookeite with increasing pressure. A HRTEM study. *American Mineralogist*, submitted.

KAGER, P.C.A ; OEN, I.S. (1983) : Iron-rich talc-opal-minnesotaite spherulites and crystallochemical relations of talc and minnesotaite. *Mineralogical Magazine* 47, 229-231.

KONG, Y. ; PENG, X. ; TIAN, D. (1990) : Lunijianlaite - A new regular interstratified mineral. *Acta Mineralogica Sinica* 10(4), 289-298. Abstracted in *American Mineralogist* (1992) 77, 447-448.

KRAMM, U. (1980) : Sudoite in low-grade metamorphic manganese rich assemblages. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 138, 1-13.

LACROIX, A. (1915) : Manandonite et Cookéite. *Bulletin Société française de Minéralogie* 38, 142-146.

LACROIX, A. (1922) : *Minéralogie de Madagascar*. Challamel A. éditeur, Paris 3 volumes.

LAIRD, J.(1982) : Amphiboles in metamorphosed basaltic rocks: greenschists to amphibolite facies and blueschist-greenschist-eclogite relations. In D.R. Veblen and P.H. Ribbe Editors, *Amphiboles : Petrology and Experimental Phase Relations*. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 9B, 113-159.

LAIRD, J.(1988) : A reining to Wenlock age metamorphism in the Appalachians. In A.L. Harris, and D.J. Fettes, Editors, *The Caledonian-Appalachian Orogen*, 311-345.

LEE, J.H ; GUGGENHEIM, S. (1979) : Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite 1Tc. *American Mineralogist* 66, 350-357.

LEIKINE, M. ; KIENAST, J.R. ; ELTCHANINOFF-LANCELOT, C. ; TRIBOULET, S. (1983) : Le métamorphisme polyphasé des unités dauphinoises entre Belledonne et Mont-Blanc (Alpes occidentales). Relation avec les épisodes de déformation. *Bulletin Société géologique de France*, (7), t. XXV, n° 4, 575-587.

LIN, C ; BAILEY, S.W. (1985) : Structural data for sudoite. *Clays and Clay Minerals* 33, 410-414.

LISTER, J. ; BAILEY, S.W. (1967) : Chlorite polytypism : IV. Regular two-layer structures. *American Mineralogist* 52, 1614-1631.

- LONDON, D. ; BURT, D.M. (1982) : Lithium aluminosilicates occurrences in pegmatites and the lithium aluminosilicates phase diagram. *American Mineralogist* 67, 483-493.
- LONSDALE, P.F. ; BISCHOFF, J.L. ; BURNS, V.M. ; KASTNER, M. ; SWEENEY, R.E.(1980) : A high temperature hydrothermal deposit on the seabed at a Gulf of California spreading center. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 8-20.
- LOUGHNAN, F.C. ; STEGGLES, K.R. (1976) : Cookeite and diasporite in the Back Creek pyrophyllite deposit near Pambula N.S.W. *Mineralogical Magazine* 40, 765-772.
- LYELL, C. (1833) : *Principes de géologie*. Edition originale anglaise de 1833 traduite en 1873 par Ginestou, Paris Garnier éditeur.
- MARDIX, S. (1986): Crystallographic aspects of polytypism in ZnS. *Bulletin de Minéralogie* 109, 131-142.
- MARDIX, S. ; KALMAN, Z.H. ; STEINBERGER, I.T. (1968) : Periodic slip processes and the formation of polytypes in zinc sulfide crystals. *Acta Crystallographica A* 24, 464-469.
- MARESCH, W.V. ; MASSONE, H.J. ; CZANK, M. (1985) : Ordered and disordered chlorite/biotite interstratifications as alteration product of chlorite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 152, 79-100.
- MASSONE, H.J. (1989) : The upper thermal stability of chlorite + quartz : an experimental study in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O *Journal of metamorphic Geology* 7, 567-581.
- McLARNAN, T.J. (1981) : The number of polytypes in close-packings and related structures. *Zeitschrift für Kristallografie* 155, 269-291.
- MELLINI, M. ; ZANAZZI, P.R. (1989) : Effects of pressure on the structure of lizardite-1T. *European Journal of Mineralogy* 1, 13-19.
- MESSIGA, B. ; OXILIA, M. ; PICCARDO, G.B. ; VANOSSI, M. (1982) : Fasi metamorfiche e deformazioni alpine nel Brianzese e nel Pre-Piemontese - Piemontese esterno delle Alpi liguri: un possibile modello evolutivo. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 38 (1) 261-280.
- MISER, H.D. ; MILTON, C. (1964) : Quartz, rectorite and cookeite from the Jeffrey Quarry near North Little Rock, Pulaski County, Arkansas. *Arkansas Geol. Comm. Bull.*, 21, 29 p.
- MOINE, B. (1982) : Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France). II. Approche des conditions physico-chimiques de la métasomatose. *Bulletin Minéralogique* 105, 76-88.
- MOINE, B. ; GAVOILLE, B. ; THIEBAUT, J. (1982) : Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France). I. Mobilité des éléments et zonalités. *Bulletin Minéralogique* 105, 62-75.

NEWMAN, A.C. ; BROWN, G. (1987) : The chemical constitution of clays. Ch.1 in Chemistry of Clays and Clay Minerals, A.C.D.Newman, editor, Mineral Society Great Britain Monograph 6, London.

NISIO, P. ; LARDEAUX, J.-M. (1987) : Retromorphic Fe-rich talc in low-temperature eclogites : example from Monviso (Italian, Western Alps) Bulletin de Minéralogie 110, 427-437.

PANDEY, D. ; BARONNET, A. ; KRISHNA, P. (1982) : Influence of stacking faults on the spiral growth of polytype structures in micas. Physics and Chemistry of Minerals 8, 268-278.

PANDEY, D. ; KRISHNA, P. (1982) : Polytypism in close-packed structures. Current Topics in Materials. Science 9, 415-491.

PANDEY, D., ; KRISHNA, P. (1983) : The origin of polytypic structures. Prog. Crystal Growth Charact., 7, 213-257.

PARADIS, S. ; VELDE, B. ; NICOT, E. (1983) : Chloritoïde-pyrophyllite-rectorite facies rocks from Brittany, France. Contributions to Mineralogy and Petrology 83, 342-347.

PARISE, J.B. ; LEINENWEBER, K. ; WEIDNER, D.J. ; TAN, K., ; VON DREELE, R.B. (1994) : Pressure-induced H bonding: neutron diffraction study of brucite, $Mg(OD)_2$, to 9.3 GPa. American Mineralogist 79, 193-196.

PEACOR, D.R. (1992) : Analytical electron microscopy: X-ray analysis. In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 27, 113-180.

PENFIELD, S.L. (1894) : On cookeite from Paris and Hebron, Maine. Bulletin Société française de Minéralogie 17, 223-224.

PUTNIS, A (1992) : Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Press, 457p

PUTNIS, A. ; McCONNEL, J.D.C. (1980) : Principles of mineral behaviour. Elsevier, New-York, 257 p

QUENSEL, P. (1937) : Mineral from Varutrask pegmatite. VI. On the occurrence of cookeite. Geol. Foren. Forhandl. 59, 262-268.

RAYNER, J.H. ; BROWN, G. (1973) : The crystal structure of talc. Clays and Clay Minerals 21, 103-114.

REN, S.K. ; EGGLETON, R.A. ; WALSH, L.J. (1988) : The formation of hydrothermal cookeite in the breccia pipes of the Ardlethan tin field, New South Wales, Australia. Canadian Mineralogist 26, 407-412.

ROSENBERG, P.E. (1974) : Pyrophyllite solid solutions in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. American Mineralogist 59, 254-260.

ROSS, M. ; TAKEDA, H. ; WONES, D.R. (1966) : Mica polytypes: systematic description and identification. *Science* 151, 191-193.

RULE, A.C. ; BAILEY, S.W. (1987) : Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan chlorite. *Clays and Clay Minerals* 35, 129-138.

RULE, A.C. ; BAILEY, S.W. ; LIVI, K.J.T ; VEBLEN, D.R (1987) : Complex stacking sequences in a lepidolite from Tørdal, Norway. *American Mineralogist* 72, 1163-1169.

SALIOT, P. ; VELDE, B. (1982) : Phengite composition and post-nappe high-pressure metamorphism in the Pennine zone of the French Alps. *Earth and Planetary Sciences Letters* 57, 133-138.

SARTORI, M. (1988) : L'unité du Barrhorn (zone pennique, Valais, Suisse). Thèse Doctorat, Université de Lausanne, 150p.

SCHERTL, H.P. ; SCHREYER, W. ; CHOPIN, C. (1991) : The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira massif, Western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and metamorphic evolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*

SCHNEER, C.J. (1955) : Polymorphism in one dimension. *Acta Crystallographica* 8, 279-285.

SCHREYER, W. ; MEDENBACH, O. ; ABRAHAM, K. ; GEBERT, W. ; MULLER, W.F. (1982) : Kulkeite, a new metamorphic phyllosilicate mineral: Ordered 1:1 chlorite/ talc mixed-layer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 80, 103-109.

SCHREYER, W. ; FRANSOLET, A.M. ; ABRAHAM, K. (1986) : A miscibility gap in trioctahedral Mn-Mg-Fe chlorites: Evidence from the Lienne Valley manganese deposit, Ardennes, Belgium. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 94, 333-342.

SHAU, Y.H. ; PEACOR, D.R. ; ESSENE, E.J. (1990) : Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan: TEM/AEM, EPMA/XRD, and optical studies. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 123-142.

SHIROZU, H. (1955) : Iron-rich chlorite from Shogase, Kochi Prefecture. *Japan. Mineral J. (Japan)* 1, 224-232.

SHIROZU, H. (1960) : Ionic substitution in iron-magnesium chlorites. *Memoir Faculty of Sciences, Kyushu University, D, Geol* 9, 183-186.

SHIROZU, H. (1980) : Cation distribution, sheet thickness, and O--OH space in trioctahedral chlorites - an X-ray and infrared study. *Mineral J. (Japan)* 10, 14-34.

SHIROZU, H. ; BAILEY, S.W. (1965) : Chlorite polytypism: III: Crystal structure of an orthohexagonal Iron chlorite. *American Mineralogist* 50, 869-885.

SHIROZU, H. ; HIGASHI (1976) : Structural investigations of sudoite and regularly interstratified sericite/sudoite. *Mineral J. (Japan)* 8, 158-170.

SPEAR F.S. ; FRANZ G. (1986) : P-T evolution of metasediment from the Eclogite Zone, A south-central Tauern Window, Austria. *Lithos* 19, 219-234.

SPINNLER, G.E. ; SELF, P.G. ; IJIMA, S. ; BUSECK, P.R. (1984) : Stacking disorder in clinocllore chlorite. *American Mineralogist* 69, 252-263.

STANTON, R.L. (1984) : The direct deviation of cordierite from clay-mineral precursor: Evidence from the Greco mine, Manitouwadge, Ontario. *Economic Geology* 79, 1245-1264.

STÖCKHERT, B. (1985) : Compositionnal control on the polymorphism (2M₁-3T) of phengitic white mica from high pressure parageneses of Sesia Zone (lower Aosta Valley, Western Alps ; Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 52-58.

STONE, C.G. ; MILTON, C. (1976) : Lithium mineralization in Arkansas. U.S Geological Survey Professional Paper 1005, 137-142.

TAKEDA, H. AND ROSS, M. (1979) Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M₁ biotite. *American Mineralogist* 60, 1030-1040.

THEYE, T. (1988) : Aufsteigende Hochdruckmetamorphose in Sedimenten der Phyllit-Quartzit-Einheit Kretas und Peloponnes. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 68 fig, 224p.

THEYE, T. ; SEIDEL, E. (1991) : Petrology of low-grade high-pressure metapelites from the External Hellenides (Crete, Peloponnese). A case study with attention to sodic minerals. *European Journal of Mineralogy* 3, 343-366.

THEYE, T. ; SEIDEL, E. ; VIDAL, O. (1992) : Carpholite, sudoite, and chloritoid in low-grade high-pressure metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece. *European Journal of Mineralogy*, 4, 487-507.

THEYE, T. ; SEIDEL, E. (1993) : Uplift-related retrogression history of aragonite marbles in Western Crete (Greece). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 349-356.

TIWARI, R.S. ; RAI, A.K. ; SRIVASTAVA, O.N. (1975) : Evaluation of the stacking fault energy of polytype structures. Its relevance en stabilization of polytypes. *Phys. Stat. Sol* 31, 419-430.

TUTTLE, F. (1949) : Two pressure vessels for silicate-water studies. *Bulletin Geological Society of America* 60, 1727-1729.

VEBLEN, D.R. (1983) : Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite and kaolinite. *American Mineralogist* 68, 566-580.

VEBLEN, D.R. (1992) : Electron microscopy applied to nonstoichiometry, polysomatism, and replacement reactions in minerals. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 27, 181-229.

VEBLEN, D.R. ; BUSECK, P.R. (1979) : Chain-width order and disorder in biopyriboles. *American Mineralogist* 64, 687-700.

VEBLEN, D.R. ; BUSECK, P.R. (1980) : Microstructures and reaction mechanisms in biopyriboles. *American Mineralogist* 65, 599-623.

VEBLEN, D.R. ; FERRY, J.M. (1983) : A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. *American Mineralogist* 68, 1160-1168.

VERMA, A.R. ; KHRISHNA, P. (1966) : polymorphism and polytypism en Crystals. Wiley, New-York.

VIDAL, O. (1991) : Etude expérimentale des relations de phase des chlorites di/trioctaédriques dans les systèmes $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ Application aux métapélites et metabauxites de haute pression-basse température. Thèse, Université de Paris 6, 224 p.

VIDAL, O. ; GOFFE, B. (1991) : Cookeite experimental study and thermodynamical analysis of its compatibility relations in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108, 72-81.

VIDAL, O. ; GOFFE, B. ; THEYE, T. (1992) : Experimental study of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a new petrogenetic grid for the system $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Journal of metamorphic Geology* 10, 603-614.

VRUBLEVSKAJA, Z. U. ; DELITSIN, I.S. ; ZVYAGIN, B.B. ; SOBOLEVA, S.U. (1975) : Cookeite with a perfect regular structure formed by bauxite alteration. *American Mineralogist* 60, 1041-1045.

WALKER, J.R. (1989) : Polytypism of chlorite in very low grade metamorphic rocks. *American Mineralogist* 74, 738-743.

WALKER, J.R. (1993) : Chlorite polytype geothermometry. *Clays and Clay Minerals*, 41, n°2, 260-267.

WARDLE, R. ; BRINDLEY, G.W. (1972) : The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc , and of its dehydroxylate. *American Mineralogist* 57, 732-750.

WILLAIME, C. (1987) : Initiation à la microscopie électronique par transmission. Publication de la Société française de Minéralogie et Cristallographie. Ouvrage collectif sous la direction de C. Willaime, 437 p.

ZHOU, T. ; PHILIPS, G.N. (1994) : Sudoite in the Archaean Witwatersrand Basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 116, 352-359.

ZVYAGIN, B.B. (1963) : Theory of the polytypism of chlorites. *Soviet Physical Crystallography* 8, 23-27.

ZVYAGIN, B.B. (1967) : Electron diffraction analysis of clay mineral structures; Plenum, New-York.

ZVYAGIN, B.B. (1988) : Polytypism of crystal structures. *Computer Mathematic Applications* 16, 5, 569-591.

ZVYAGIN, B.B ; MISHCHENKO, K.S.(1966) : Identification of single-packet semidisordered polymorphic modifications of chlorite. Soviet Physical Crystallography 10, 463-465.

ZVYAGIN, B.B ; MISHCHENKO, K.S. ; SOBOLEVA, S.V. (1969) : Structure of pyrophyllite and talc in relation to the polytypes of mica-type minerals. Soviet Physical Crystallography 13, 511-515.

MEMOIRES DE GEOSCIENCES-RENNES
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cedex tel : 99.28.60.80

Dans la même collection :

- N°1 - H. MARTIN** - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). **Epuisé**
- N°2 - G. QUERRE** - Palingénèse de la croûte continentale à l'Archéen : Les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl. (1985). **Epuisé**
- N°3 - J. DURAND** - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985). **Epuisé**
- N°4 - D. PRIOUR** - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl., (1985). **55F.**
- N°5 - V. NGAKO** - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli", segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986). **Epuisé**
- N°6 - J. DE POULPIQUET** - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). **55F.**
- N°7 - P. BARBEY** - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). **Epuisé**
- N°8 - Ph. DAVY** - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). **Epuisé**
- N°9 - Y. GEORGET** - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemple des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl., (1986). **Epuisé**
- N°10 - D. MARQUER** - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes Centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). **120 F.**

N°11 - J.S. SALIS -Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000-70.000 BP dans la Chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., I carte hors-texte (1987). 90F.

N°12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). 75F.

N°13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., I tabl., 13 pl. (1987). 95F.

N°14 - J.L. PAQUETTE - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne Hercynienne et Chaîne Alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987). 95F.

N°15 - B. VENDEVILLE - Champs de failles et tectonique en extension; modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., I tabl., 82 pl. (1987). Epuisé

N°16 - E. TAILLEBOIS - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). 110F

N°17 - J.P. COGNE - Contribution a l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl., (1987). 90F.

N°18 - E. DENIS - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). 140F.

N°19 - M. BALLEVRE - Collision continentale et chemins P-T : l'Unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). Epuisé

N°20 - J.P. GRATIER - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). 85F.

N°21 - R.P. MENOT - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). 200F

- N°22 - S. BLAIS** - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). 160F
- N°23 - A. CHAUVIN** - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du Quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100F.
- N°24 - J.P. VUICHARD** - La marge austroalpine durant la collision alpine; évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170F.
- N°25 - C. GUERROT** - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989) 90F.
- N°26 - J.L. LAGARDE** - Granites tardi-carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méseta marocaine. 353 p., 244 fig., 15pl. (1989) 210F.
- N°27 - Ph. BARDY** - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricain et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175F.
- N°28 - D. GAPAIS** - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab., (1989). 275F.
- N°29 - E. LE GOFF** - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150F.
- N°30 - D. KHATTACH** - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100F.
- N°31 - A. HAIDER** - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F.
- N°32 - T. DANIEL** - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab., (1989). 210 F.
- N°33 - C. LECUYER** - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab., (1989). 200 F.

- N°34 - P. RICHARD** - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig., (1989). 400 F.
- N°35 - J. de BREMOND d'ARS** - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl., (1989). 180 F.
- N°36 - A. LE CLEAC'H** - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl., (1989). 100 F.
- N°37 - O. MERLE** - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl., (1990). 160F.
- N°38 - P. ALLEMAND** - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl., (1990). 160F.
- N°39 - Ch. BASILE** - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl., (1990). 130F.
- N°40 - M. AUDIBERT** - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). 150F.
- N°41 - G. RUFFET** - Paléomagnétisme et ⁴⁰Ar/³⁹Ar : étude combinée sur des intrusions précambriennes et paléozoïques du Trégor (Massif Armoricain) . 261 p., 80 fig., 19 tabl., (1991). 120F.
- N°42 - P. SUZANNE** - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl., (1991). 210F.
- N°43 - G. FIQUET** - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl., (1991). 130F.
- N°44 - J. MARTINOD** - Instabilités périodiques de la lithosphère (Flambage, Boudinage en compression et en extension). 283 p., 117 fig., 3 tabl., 2 pl. couleur., (1991). 170F.
- N°45 - M.O. BESLIER** - Formation des marges passives et remontée du manteau: Modélisation expérimentale et exemple de la marge de la Galice. 257 p., 86 fig., 5 tab., 2 pl. noir/blanc, 2 Pl. couleur., (1991). 180F.

- N°46 - J.B.L. FRANCOLIN - Analyse structurale du Bassin du Rio Do Peixe. (Brésil) : 250 p., 83 fig., 3 tab., 9 pl. couleur, (1992). 300F.
- N° 47 - S. TOURPIN - Perte des mémoires isotopiques (Nd, Sr, O) et géochimiques (REE) primaires des komatiites au cours du métamorphisme : exemple de la Finlande Orientale. 185 p., 53 fig., 23 tabl., (1992). 100F.
- N° 48 - J.A. BARRAT - Genèse des magmas associés à l'ouverture d'un domaine océanique : Géochimie des laves du Nord-Est de l'Afrique (Mer Rouge - Afar) et d'Arabie. 175 p., 47 fig., 23 tab., (1992). 100F.
- N° 49 - E. HALLOT - Injection dans les réservoirs magmatiques. Contraintes pétrologiques (Massifs de Fort La Latte et de Saint Briec, Bretagne Nord) et modélisation analogique. 331 p., 101 fig., 30 tabl., (1993). 180F.
- N°50 - T. SOURIOT - Cinématique de l'extension post-pliocène en Afar. Imagerie SPOT et modélisation analogique. 225 p., 2 pl. coul., 1 tabl., 91 fig., 16 pl. photo., 1 carte H.Texte, (1993). 190F.
- N° 51 - T. EUZEN - Pétrogenèse des granites de collision post-épaississement. Le cas des granites crustaux et mantelliques du Complexe de Pontivy-Rostrenen (Massif Armoricaïn, France). 350 p., 2 pl. coul., 34 tabl. en annexe, (1993). 190F.
- N° 52 - J. LE GALL - Reconstitution des dynamismes éruptifs d'une province paléovolcanique : l'exemple du graben cambrien du Maine (Est du Massif Armoricaïn). Pétrogenèse des magmas andésitiques et ignimbritiques et leur signification dans l'évolution géodynamique cadomienne. 370 p., 30pl. photo., 1 pl. coul. (1993). 350 F.
- N° 53 - J. C. THOMAS - Cinématique tertiaire et rotations de blocs dans l'ouest de l'Asie Centrale (Tien Shan Kirghiz et dépression Tadjik). Etude structurale et paléomagnétique. 330 p., 107 fig., 2 pl. coul., 18 tabl., 1 carte, annexes. (1993). 220 F.
- N°54 - F. LAFONT - Influences relatives de la subsidence et de l'eustatisme sur la localisation et la géométrie des réservoirs d'un système deltaïque. Exemple de l'Eocène du bassin de Jaca, Pyrénées Orientales., 270 p., 115 fig., dont 17 pl. couleur. (1994). 150 F.
- N° 55 - C. BIELLMANN - Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du Carbone dans le manteau terrestre., 230 p., 74 fig., 11 tabl., 1 pl. couleur (1993). 175 F.

- N° 56 - A. POTREL - Evolution tectono-métamorphique d'un segment de croûte continentale archéenne. Exemple de l'Amsaga (R.I. Mauritanie), dorsale Réguibat (Craton Ouest Africain). 400 p., (dont annexes) 125 fig., 21 tabl., 1 pl. couleur, 43 Pl. photo (1994). 270 F.**
- N° 57 - M. KUNTZ - Approche expérimentale de la déformation dans les systèmes préfracturés : Contribution à l'étude de l'inversion tectonique des bassins sédimentaires. 220 p., 19 pl., 87 fig., 3 tabl. (1994). 155 F.**
- N° 58 - D. ROUBY - Restauration en carte des domaines faillés en extension. Méthode et applications. 266 p., 98 fig. dont annexes (1994). 180 F.**
- N° 59 - J.J. TONDJI-BIYO - Chevauchements et bassins compressifs. Influence de l'érosion et de la sédimentation. Modélisation analogique et exemples naturels. 426 p., 141 fig., 4 pl. couleur, 21 tableaux, dont annexes (1995). 270 F.**
- N° 60 - H. BOUHALLIER - Evolution structurale et métamorphique de la croûte continentale archéenne (Craton de Dharwar, Inde du Sud). 277 p., 100 fig., dont 5 pl. coul., 7 tab., dont annexes (1995). 150 F.**
- N° 61 - P. GAUTIER - Géométrie crustale et cinématique de l'extension tardi-orogénique dans la domaine centre-égéen (îles des Cyclades et d'Eubée, Grèce). 430 p., 89 fig., dont 4 pl. coul., 1 tabl., dont annexes (1995). 220F.**
- N° 62 - M.T. ROMAN BERDIEL - Mécanismes d'intrusion des granites supracrustaux. Modèles analogiques et exemples naturels. 270 p., 75 fig., 5 pl. laser, 9 tabl. (1995). 160F.**
- N° 63 - M. JULLIEN - Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. 226 p., 61 fig., 8 tabl., (1995). 150 F.**

BON DE COMMANDE

à retourner à : Arlette FALAISE

GEOSCIENCES-RENNES I

Université de Rennes

35042 - RENNES Cédex (France)

Tél : (33) 99.28.60.80 Fax : (33) 99.28.60.80

NOM

ORGANISME

ADRESSE

Veuillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

N°	Auteur	Nb exemplaires	P.U.	Total
Frais d'envoi : 20,00F par volume			Total	
par volume supplémentaire : 5,00 F			Frais d'envoi	
			Montant total	

Nous acceptons les bons de commandes.

Si vous réglez par chèque veuillez établir votre chèque au nom de :
Monsieur l'Agent Comptable de l'Université de Rennes I.



Résumé

De tous les paramètres du métamorphisme, la pression est celui dont l'influence sur les microstructures cristallines est la plus mal connue. Pour mettre en évidence ce rôle de la pression de formation, une étude de la séquence d'empilement des phyllosilicates a été entreprise en microscopie électronique (HRTEM). Les phyllosilicates présentent la particularité d'avoir des structures bidimensionnelles dont l'adaptation à des variations de leur environnement se fait préférentiellement selon l'axe C d'empilement des feuillets. Pour souligner une influence de la pression, les échantillons ont été choisis les plus proches possibles de pôles purs et ils proviennent de domaines très variés de pression, entre 1 et 30 kbar, mais de températures similaires autour de 300-400°C, exceptionnellement 750°C. L'essentiel de ce travail de thèse a concerné tout d'abord la cookéite, qui est une chlorite ditrioctaédrique lithinifère, avant d'être étendu aux autres phyllosilicates non micacés du métamorphisme, sudoïte, clinochlore, pyrophyllite et talc.

L'augmentation de pression entraîne une mise en ordre remarquable des séquences qui se dépouillent progressivement de leurs fautes d'empilement. Cette mise en ordre s'accompagne d'une augmentation considérable des périodes d'empilement et un grand nombre de polytypes complexes ont pu être décrits. Le cas du talc est spectaculaire. Des empilements multipériodiques ont été observés à 38, 45, 50 couches, comportant des sous-périodes complexes à 7, 10, 12 couches. La pression conditionne la formation de l'interstratifié 1 cookéite/1 paragonite (saliotite) et permet l'apparition exceptionnelle d'un interstratifié à très longue-période 1:30.

Outre la mise en évidence de l'influence de la pression sur le polytypisme et l'interstratification, cette thèse décrit, pour la première fois en grand nombre, des polytypes à longue-période dans les chlorites et le talc. Le métamorphisme apparaît comme une succession d'étapes de dissolution-recristallisation. Les périodes des polytypes complexes et des interstratifiés, ainsi que la fréquence et la répartition des macles dans les structures phyllosilicatées, sont probablement liées à l'état des contraintes élastiques agissant localement dans le cristal.

Mots Clés :

Phyllosilicates non micacés, Polytypisme, Ordre d'empilement, Interstratification, Métamorphisme, Pression.