



**HAL**  
open science

# Définition du faciès A Fe Mg carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux

Bruno Goffé

► **To cite this version:**

Bruno Goffé. Définition du faciès A Fe Mg carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux. *Pétrographie*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1982. Français. NNT: . tel-00819845

**HAL Id: tel-00819845**

**<https://theses.hal.science/tel-00819845>**

Submitted on 2 May 2013

**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.



GOFFE (B.)

B1

Etat

## Mémoires des Sciences de la Terre

N° 82 - 04

19 AVR. 1986

GOFFE Bruno

*J*

DEFINITION DU FACIES A Fe Mg CARPHOLITE  
 CHLORITOIDE, UN MARQUEUR DU METAMORPHISME  
 DE HP-BT DANS LES METASEDIMENTS ALUMINEUX

1er volume

19 AVR. 1986



UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
 INSTITUT DE GEOLOGIE  
 DOCUMENTATION  
 RUE MAURICE-GIGNOUX  
 F 38031 GRENOBLE CEDEX  
 TEL. (76) 87.46.43

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES NATURELLES

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

par

N° 82 - 04

GOFFE Bruno



DEFINITION DU FACIES A Fe Mg CARPHOLITE -  
CHLORITOIDE, UN MARQUEUR DU METAMORPHISME  
DE HP-BT DANS LES METASEDIMENTS ALUMINEUX

1er volume

Soutenue le 19 Avril 1982

devant le Jury composé de

M. A. JAUZEIN	Président
Mme M. LAGACHE	} Rapporteurs
M. B. VELDE	
M.A. WEISBROD	
M. B. DURAND	} Invités
M. F. ELLENBERGER	
M. G. GUITARD	
M. W. SCHREYER	

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
INSTITUT DE GEOLOGIE  
DOCUMENTATION  
RUE MAURICE-GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TEL. (76) 87.46.43

10448520

UNIVERSITE DE GRENOBLE  
 INSTITUT DE MINÉRALOGIE  
 LABORATOIRE DE MINÉRALOGIE  
 RIVE MAULGÈRE-GIGNOUX  
 F 38041 CEDEX  
 TEL. (76) 57.43.43

SOMMAIRE

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GEOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 B.P. 53  
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail : plabour@ujf.grenoble.fr

	Page
INTRODUCTION .....	1
<u>1ère PARTIE</u> : LA MAGNESIOCARPHOLITE DANS LE MILIEU NATUREL. ETUDE DES BAUXITES DE LA ZONE BRIANCONNAISE ET DE L'AUTOCHTONE TOSCAN .....	7
<u>Chapitre I</u> : LES GISEMENTS DE BAUXITES, OCCURRENCES, CADRE GEOLOGIQUE, GENERALITES .....	8
1) Situation des principaux gisements étudiés .....	9
2) Evolution tectonométamorphique des bauxites .....	10
<u>Chapitre II</u> : RELATIONS GEOCHIMIQUES DANS LES ROCHES ALUMINEU- SES DE LA ZONE BRIANCONNAISE ET DES ALPES APUANES. NATURE ET ORIGINE DES SEDIMENTS .....	15
1) Relations géochimiques .....	16
2) Comparaison des compositions des roches dans les diffé- rentes régions étudiées .....	21
3) Nature et origine des roches alumineuses du Dogger Briançonnais et des Alpes Apuanes avant métamorphisme...	22
Conclusion .....	25
<u>Chapitre III</u> : MINERALOGIE .....	28
Généralités .....	28
Les minéraux majeurs .....	30
Les minéraux mineurs .....	50
Conclusion .....	51

<u>Chapitre IV</u> : ETUDE DES PARAGENESES : LES RELATIONS DES PHASES FERRO-MAGNESIENNES .....	54
I - Définition du système .....	54
II - Le sous-système Si-Al .....	55
III - Le système Si-Al-Fe-Mg .....	59
IV - Conclusion .....	90
 <u>Chapitre V</u> : LES FLUIDES .....	92
I - Le bilan en eau des réactions .....	92
II - La minéralogie et la structure des fentes .....	94
III - Les inclusions fluides .....	97
IV - Conclusion : le comportement de l'eau au cours des transformations métamorphiques .....	104
 <u>Chapitre VI</u> : LA MATIERE ORGANIQUE .....	110
I - Avant-propos .....	110
II - Description du gisement et des roches .....	111
III - Description des différentes formes de la matière organique .....	114
 <u>Chapitre VII</u> : ESTIMATION DES CONDITIONS METAMORPHIQUES DU FACIES A Fe,Mg CARPHOLITE-CHLORITOIDE D'APRES LES PHASES ASSOCIEES ET LES DONNEES EXPERIMENTALES .....	136
I - La grille pétrogénétique des phases minérales .....	137
II - Les inclusions fluides .....	145
III - Les conditions de stabilité de la matière organique ..	149

<u>2ème PARTIE</u> : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE DE LA MAGNESIOPHOLITE EN CONDITIONS HYDROTHERMALES .....	152
I - OBJECTIF ET DEMARCHE SUIVIE .....	153
II - LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE .....	154
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES DE SYNTHESE ....	157
IV - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES EFFECTUEES SUR LA Fe,MgCARPHOLITE NATURELLE DANS LE SYSTEME HYDROTHERMAL .....	170
V - CONCLUSION GENERALE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA Fe,Mg-CARPHOLITE .....	187

<u>3ème PARTIE ET CONCLUSIONS</u> : LES CONDITIONS DE STABILITE DU FACIES A Fe,MgCARPHOLITE-CHLORITOIDE. IMPLICATIONS .....	189
I - LES RELATIONS DE PHASES DE LA Fe,MgCARPHOLITE DANS LE CHAMP P-T .....	190
A - Construction de la grille pétrogénétique .....	190
B - Discussion des limites proposées .....	191
C - Confrontation entre les données thermobarométriques expérimentales et celles estimées dans le milieu naturel contenant la Fe,Mgcarpholite .....	194
1) Estimation des conditions de formation de la Fe,Mg-carpholite .....	194
2) Estimation de la substitution Fe-Mg en fonction de la pression .....	195
3) Estimation des limites d'apparition du chloritoïde ferreux .....	195

<u>2ème PARTIE</u> : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE DE LA MAGNESIOCARPHOLITE EN CONDITIONS HYDROTHERMALES .....	152
I - OBJECTIF ET DEMARCHE SUIVIE .....	153
II - LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE .....	154
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES DE SYNTHESE ....	157
IV - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES EFFECTUEES SUR LA Fe,MgCARPHOLITE NATURELLE DANS LE SYSTEME HYDROTHERMAL .....	170
V - CONCLUSION GENERALE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA Fe,Mg-CARPHOLITE .....	187

<u>3ème PARTIE ET CONCLUSIONS</u> : LES CONDITIONS DE STABILITE DU FACIES A Fe,MgCARPHOLITE-CHLORITOIDE. IMPLICATIONS .....	189
I - LES RELATIONS DE PHASES DE LA Fe,MgCARPHOLITE DANS LE CHAMP P-T .....	190
A - Construction de la grille pétrogénétique .....	190
B - Discussion des limites proposées .....	191
C - Confrontation entre les données thermobarométriques expérimentales et celles estimées dans le milieu naturel contenant la Fe,Mgcarpholite .....	194
1) Estimation des conditions de formation de la Fe,Mg-carpholite .....	194
2) Estimation de la substitution Fe-Mg en fonction de la pression .....	195
3) Estimation des limites d'apparition du chloritoïde ferreux .....	195

II - IMPLICATIONS .....	196
A - Les conditions du métamorphisme dans les métasédiments alumineux des diverses régions étudiées .....	196
1) Le faciès à Pyrophyllite-chlorite .....	196
2) Le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde .....	196
3) Le faciès à chloritoïde-pyrophyllite-chlorite ...	196
B - Conséquences sur l'évolution du matériel organique ..	197
C - Les cheminements métamorphiques .....	197
1) en Vanoise .....	198
2) en Ligurie .....	200
3) dans les Alpes Apuanes .....	201
D - Conséquences structurales .....	201
1) pour la Vanoise .....	201
2) pour la Ligurie .....	204
E - Chronologie des phénomènes en Vanoise .....	204
F - Les mécanismes générateurs du métamorphisme de haute pression en Vanoise .....	205
1) les éléments constitutifs du modèle .....	206
2) les grands modèles proposés .....	207
3) modèles tectonométamorphiques dans la région de la Vanoise .....	208
III - CONCLUSIONS .....	211

FIGURES, PLANCHES, TABLEAUX ..... volume II



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe de Recherche 224 du CNRS au Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, rue d'Ulm, à Paris.

C'est à Pierre SALIOT que je dois mon sujet de recherche. Avec lui, j'ai appris à aborder la recherche avec l'esprit ouvert, sans a priori et sans crainte des techniques les plus complexes. Ses idées, ses intuitions m'ont grandement guidé. Je lui dois également le plaisir du travail en commun sur le terrain et au laboratoire, dans une ambiance sans égale dans laquelle les idées les plus fructueuses ont pu voir le jour. Je le remercie pour tout.

Martine LAGACHE a bien voulu accepter la direction de mon travail de recherche ; elle m'a soutenu au cours d'une étude expérimentale parfois décourageante. Avec gentillesse, elle a su m'obliger à éclaircir l'expression de mes idées et de mes observations, je lui en suis reconnaissant.

B. VELDE a parrainé ma recherche ce dont je lui suis reconnaissant.

A. WEISBROD m'a toujours apporté son appui et a accepté de juger et critiquer mon travail. Je le remercie.

Je dois à F. ELLENBERGER la découverte de la géologie alpine et en particulier celle de la Vanoise. Avec lui j'ai appris que seuls les faits demeurent, les hypothèses et théories n'étant que "feuilles mortes". Je le remercie d'avoir bien voulu juger, encore une fois, mon travail.

A. JAUZEIN m'a fait bénéficier du confort et des moyens de son laboratoire, je l'en remercie.

W. SCHREYER a accepté de juger ce mémoire écrit en français. Il m'a permis, par l'intermédiaire de C. Chopin, de réaliser dans son laboratoire des expériences à très hautes pressions. Je le remercie.

G. GUITARD et B. DURAND ont bien voulu participer à mon jury, je leur en suis reconnaissant.

Je remercie également tous ceux qui ont permis ce travail :

M. VILLEY, A. OBERLIN, B. DURAND, A.V. HUC, J. ESPITALIE, C. ROLANDO et B. ALPERN pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans l'étude de la matière organique.

A. BAUD, H. MASSON, R. COMPAGNONI qui m'ont guidé dans les Alpes suisses et italiennes.

Mes compagnons de laboratoire : C. CHOPIN dont j'ai pu apprécier la gentillesse, la passion des minéraux et de la découverte, les connaissances sans limite et le bon appétit ; S. du CHAFFAUT, S.C. DUJON et C. SABOURAUD avec qui j'ai collaboré et discuté et qui ont toujours accepté avec bonne humeur mon expansionnisme.

E. LE BRUN-LABROUSSE qui a réalisé la frappe et les figures de cet ouvrage. Son stoïcisme devant l'épreuve restera dans toutes les mémoires. Je la remercie tout particulièrement.

N. PICOT à qui je dois les excellentes analyses de roches qu'elle a effectuées sans se décourager, toujours prête, avec sa gentillesse quotidienne, à les reprendre pour calmer mes incertitudes. Je lui en suis très reconnaissant.

C. SAINT-RAYMOND qui m'a beaucoup aidé dans les recherches bibliographiques.

J. GAUDIN pour sa présence indispensable.

N. GUILHAUMOU qui a réalisé les fastidieuses mesures microthermométriques.

J. CASSAREUIL et L. DOMI qui ont été les artisans de centaines de lames minces.

L. MAMOU qui a été la réalisatrice des très nombreux enregistrements diffractométriques.

H. COURATIER et le personnel de son laboratoire qui ont effectué les travaux photographiques qu'ils ont toujours acceptés, avec le sourire, in extremis.

B. LACASSE qui a réalisé le montage de la chaîne d'autoclaves à joint froid.

A tous merci.

Je tiens également à remercier mes amis qui, par leur présence, ont su me rendre agréable la réalisation de ce travail :

Y. SOURZAT qui, à Pralognan la Vanoise, m'a toujours accueilli amicalement ;

F. GONOD et R. HAICOURT pour les bons moments passés ensemble ;

F. CHEVALIER pour avoir su attendre au cours de cette longue rédaction.

## INTRODUCTION

Le nom de la carpholite, découverte en 1817 (Werner) est devenu le terme générique d'une famille de minéraux à symétrie orthorhombique et à structure semblables à celles des pyroxènes.

A la suite des conventions prises tacitement dans la littérature ces dernières années, il convient de distinguer dans le groupe des carpholites s.l., trois termes majeurs :

- la carpholite s.s.  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{MnO}_6\text{OH}_4$
- la ferrocapholite  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{FeO}_6\text{OH}_4$
- la magnésiocarpholite  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{MgO}_6\text{OH}_4$

Les substitutions entre Mn-Fe-Mg sont possibles et la représentation dans un diagramme ternaire, des différentes carpholites s.l. connues, met clairement en évidence les trois domaines de substitution que couvrent ces termes (Fig. I 1).

La substitution de Mn par Fe et Mg dans les carpholites s.s. peut être importante mais ne paraît pas dépasser 50% (carpholite du Harz, Kramm, 1980). La substitution entre les pôles ferro et magnésiocarpholite apparaît par contre comme continue (voir Mottana et Schreyer, 1977 ; Viswanathan et Seidel, 1980 ; Goffé, 1980), tandis que celle vers le pôle carpholite est très limitée (maximum 2,2%, Viswanathan et Seidel, 1980).

La répartition géologique de ces trois termes est très différente. La carpholite s.s. a des occurrences relativement fréquentes dans les systèmes métamorphiques de basse pression-basse température (type Ardennes) ou dans des systèmes hydrothermaux riches en manganèse (voir Mottana et Schreyer, 1977 ; Kramm, 1980).

Les ferro-magnésiocarpholites ne sont actuellement connues que dans les chaînes orogéniques de type alpin et ceci dans des zones de métamorphisme de basse température et haute pression (voir Tableau ci-dessous).

La répartition de la magnésiocarpholite apparaît moins large que celle de la ferrocapholite et elle semble plus strictement limitée aux transformations métamorphiques des sédiments alumineux de type bauxite.

Ces observations permettent de poser les questions suivantes :

\* Peut-on utiliser la série des ferro-magnésiocarpholites comme un marqueur des conditions du métamorphisme de haute pression-basse température ?

\* Peut-on aussi utiliser la pétrographie des métasédiments alumineux comme moyen de quantification de ce type de métamorphisme ?

Des réponses positives à ces questions permettraient :

\* de compléter la grille pétrogénétique qui est particulièrement lâche dans ce domaine (200-400°C, 2-10 kb)

\* d'apporter de nouvelles informations sur les conditions du métamorphisme des zones de couvertures carbonatées ou pélitiques dans lesquelles on ne dispose actuellement que de peu de moyens de quantification.

Les travaux de recherche dont les résultats sont présentés ici ont pour but de répondre à ces questions.

Ils ont été abordés sous deux aspects :

\* d'une part, une étude analytique des sédiments alumineux (bauxites) transformés au cours des événements métamorphiques alpins dans les Alpes occidentales (1ère Partie)

\* d'autre part, une étude expérimentale en condition hydrothermale du domaine de stabilité de la magnésiocarpholite (2ème Partie).

#### Remarques sur les travaux antérieurs

Découvertes très récemment, essentiellement au cours des années 1970-1980, les ferro-magnésiocarpholites ont fait l'objet de peu de travaux d'ordre pétrographique.

Dans le domaine naturel, les relations de phase de ces minéraux sont peu connues. Seules quelques hypothèses déduites de l'observation du milieu naturel ont été émises. Ainsi, par exemple : Dubois (1976) et Dubois-Kienast (1977) proposent pour le système ferro-magnésiocarpholite + quartz, des relations de phases de ces minéraux avec pyrophyllite-chlorite-cordiérite-chloritoïde.

Goffé-Salot (1977) discutent de l'équilibre d'une magnésiocarpholite dans des paragénèses à chlorite-diaspore-pyrophyllite-chloritoïde.

De Roever (1977) et Seidel et Okrusch (1977) équilibrent des réactions entre Fe-Mgcarpholite Fe-Mgchloritoïde et Fe-Mgchlorite par le partage de Fe et Mg entre ces minéraux.

Cependant, l'absence de données précises à la fois sur l'extension du domaine des ferro-magnésiocarpholites dans le champ pression-température

et sur la nature et la composition des phases réactives, grève fortement la validité des études théoriques sur les relations de phases de ces minéraux. La pétrographie des métasédiments alumineux des zones métamorphiques de haute pression-basse température est encore moins bien connue. Hormis une publication préliminaire liée au présent travail (Goffé-Saliot, 1977), il n'existe pas dans la littérature de travaux traitant du sujet dans son intégralité.

Dans le domaine expérimental, la magnésiocarpholite n'a pas été l'objet d'étude particulière. Sa présence dans les relations de phases du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$  n'a jamais été signalée. Ce système a pourtant fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux, soit globalement (Yoder, 1952 ; Roy et Roy, 1955 ; Schreyer, 1968 ; Schreyer et Seifert, 1969 ; Velde, 1973), soit partiellement, pour des compositions bien définies correspondant aux chlorites (Nelson et Roy, 1958 ; Fawcett et Yoder, 1966 ; Shirozu et Momoi, 1972 ; Chernosky, 1974, 1976) ou aux cordiérites (Schreyer et Yoder, 1964 ; Seifert et Schreyer, 1970 ; Seifert, 1973).

Des travaux expérimentaux récents ont cependant abordé les compositions ferromagnésiennes et manganésifères des carpholites s.l. Ils n'ont pu aboutir à la synthèse des ferromagnéiocarpholites (Beunk, Maresch, communication orale) et seule une limite maximale de la stabilité de la carpholite s.s. a été proposée (Mottana et Schreyer, 1977).

Le sujet de ce travail est donc en grande partie inexploré et les résultats qui sont présentés ici seront très souvent nouveaux.

## Principales occurrences mondiales des ferrocapholites

Lieu	Association	Domaine Métamorphique	% Mg	Auteurs
Célèbes (Indonésie)	.Veines de quartz + Micas blancs, hématite, rutile... .Métaconglomérats et quartzites phylliteuses	faciès des schistes à glaucophane	17à38	W.P.De Roever (1951), W.P. De Roever et Kieft (1971)
Calabre	Veines à calcite-quartz dans des schistes permiers	zone à glaucophane- lawsonite et lawso- nite-albite	40	W.P.De Roever et al (1967) E.W.F.De Roever et Beunk (1971)
Alpes Cottiennes	Lentilles à calcite-quartz dans des schistes permiers	zone à jadéite-quartz	45	Scaini et al. (1976)
Crète	.Métapélites à chloritoïde- chlorite-phengite-quartz .Schistes à pyrophyllite-quartz chloritoïde-muscovite-hématite	faciès à lawsonite- albite et lawsonite- glaucophane	30 à 45	Seidel et Okrusch (1977), Seidel (1978), Viswanathan et Seidel (1979)
Haute Ubaye Basses Alpes	Veines quartzitiques dans Les Schistes lustrés	faciès à glaucophane- lawsonite	38	Steen et Bertrand (1977)
Nouvelle Calédonie	Veines à quartz dans des tufs rhyolitiques métamorphiques et gangues de minéralisation à Cu-Pb-Zn	zone à lawsonite + pumpellyite	30 à 50	Briggs (1978)



## Principales occurrences mondiales des Magnésiocarpholites

Lieu	Association	Domaine Métamorphique	% Mg	Auteurs
Vanoise	.Métabauxites à chloritoïde-pyrophyllite-diaspore-muscovite-paragonite .Schistes noirs à pyrophyllite-quartz .Fentes et roches à quartz-calcite	zone à lawsonite-albite et lawsonite-glaucophane	55 à 80	Goffé et al.(1973) Goffé-Saliot(1977) Goffé(1979-1980)
Calabre	Quartzite à chloritoïde-calcite	faciès schistes verts	77	Dubois (1976)
Ligurie	Métabauxites à chloritoïde-pyrophyllite-diaspore-muscovite-paragonite	zone à lawsonite	56à68	Goffé (1979-1980)
Crète	.Veines à quartz dans quartzites .Métabauxites à muscovite-pyrophyllite-diaspore-chloritoïde	zone à lawsonite-albite et glaucophane-lawsonite	65à95	Viswanathan et Seidel (1979)

***PREMIERE PARTIE***

1ère Partie

LA MAGNESIOPHOLITE DANS LE MILIEU NATUREL.

ETUDE DES BAUXITES DE LA ZONE BRIANCONNAISE ET DE L'AUTOCHTONE TOSCAN.

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
INSTITUT DE GEOLOGIE  
DOCUMENTATION  
RUE MAURICE GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TEL. (76) 87.46.43

## Chapître I

### LES GISEMENTS DE BAUXITE, OCCURRENCES, CADRE GEOLOGIQUE, GENERALITES.

#### Remarque

Le terme "bauxite" sera pris, dans ce travail, dans son acception la plus large. Il recouvrira toutes les formations sédimentaires alumineuses d'origine continentale, qu'elles aient ou non subi une évolution aérienne.

Dans ce chapitre, on sera donc amené à parler de bauxites s.s., d'argilites, de schistes alumineux, de sidérolithique... Les compositions chimiques pourront s'éloigner notablement des compositions habituelles des bauxites, avec des teneurs en silicium, magnésium, calcium, potassium et sodium relativement fortes.

Les dépôts de bauxites susceptibles d'avoir subi un métamorphisme de type alpin sont au nombre de quatre dans la chaîne franco-italienne. Trois appartiennent au domaine pennique et se localisent dans les séries de couverture de type Briançonnais. Ce sont les gisements des Préalpes du Chablais, de la Vanoise et des Alpes Ligures. Le quatrième se situe dans les séries autochtones de l'Apennin septentrional qui affleurent dans les Alpes apuanes, en Toscane (Fig. I<sub>2</sub>).

Chacun de ces gisements a été échantillonné et étudié. Cependant, c'est en Vanoise que les niveaux alumineux sont les plus abondants ; c'est aussi là où leur situation, dans des domaines structuraux et métamorphiques bien connus, est la meilleure pour la compréhension des phénomènes. C'est donc sur cette région que la plus grosse partie de ce chapitre va porter.

#### 1) SITUATION DES PRINCIPAUX GISEMENTS ETUDIÉS.

- Dans les Préalpes, ce sont dans les Médiannes Rigides, classiquement rattachées à la couverture du domaine Briançonnais et plus particulièrement à celle de la Vanoise (Lugeon et Gagnebin, 1941 ; Ellenberger, 1952 ; Mégard-Galli et Baud, 1977), que se situent les gisements de bauxites de la Grange de Chavan (Vernet, 1964) et de la Pointe de Devreneuse (Badoux et Weisse, 1959) (Fig. I<sub>3</sub>).

- En Vanoise, les gisements alumineux se répartissent dans les trois grands domaines structuraux qui se partagent la couverture Briançonnaise : la Vanoise septentrionale, la Vanoise occidentale et la Vanoise méridionale (Ellenberger, 1958). On y compte huit principaux groupes d'affleurements distribués dans les massifs calco-dolomitiques entre Courchevel et Pralognan la Vanoise (Fig. I<sub>4</sub>, I<sub>5</sub>, I<sub>6</sub>).

Il faut noter que dans le massif du Grand Paradis, situé à l'Est de la Vanoise, existent des niveaux alumineux et magnésiens d'origine mal définie. Leur pétrographie a été étudiée en détail par C. Chopin (1979). Ses résultats seront utilisés en comparaison avec les données des autres régions.

- En Ligurie, c'est dans le Briançonnais externe (Vanossi, 1980) que se rencontrent les niveaux alumineux dénommés sidérolithique par Bloch (1963) et Vanossi (1965). Trois groupes de gisements répartis dans les chaînons calco-dolomitiques des unités du Mont Antoroto et de Bossea ont été échantillonnés (Fig. I<sub>7</sub>).

- Dans les Alpes Apuanes, les roches alumineuses ont été récoltées à 15 et 20 km à l'Est de Carrare sur les flancs du Mont Altissimo et du Mont Corchia dans les séries de couverture du socle autochtone toscan (Carmignani et Giglia, 1976) (Fig. I<sub>8</sub>, I<sub>9</sub>).

Ces dépôts, bien que géographiquement éloignés, ont en commun leur situation stratigraphique au sommet du Trias carbonaté. Ils sont liés à l'émergence et l'érosion, en régime karstique, des séries triasiques au cours du Jurassique (Lias, Dogger ou Malm, selon les secteurs). Ils sont conservés en poches sur cette surface triasique ou infiltrés dans le karst (Vanoise, Ligurie). Des structures bréchiques à éléments de dolomie ou de calcaire sont fréquentes au sein de ces dépôts (Vanoise, Ligurie et Toscane). La transgression jurassique les submerge au Lias en Toscane, au Dogger et au Malm, ailleurs (Fig. I<sub>10</sub>, I<sub>11</sub>, I<sub>12</sub>).

## 2) EVOLUTION TECTONO-METAMORPHIQUE DES BAUXITES.

Les différentes régions citées vont connaître lors de l'orogénèse alpine des évolutions diverses :

Les Médiannes Rigides des Préalpes du Chablais, charriées précocement vers les domaines externes de la chaîne, échappent aux effets du métamorphisme. Les transformations induites dans les bauxites ne dépassent pas celles développées dans la diagénèse. La kaolinite, la boehmite, le diaspore, la chlorite, l'illite, l'hématite, la goethite et le rutile en sont les seules phases constituantes majeures (Badoux et Weisse, 1959 ; Vernet, 1964). La magnésiocarpholite, le chloritoïde, la pyrophyllite en sont absents.

La Vanoise et le Briançonnais ligure vont par contre être placés au coeur des phénomènes métamorphiques alpins de basse température et haute pression.

La Vanoise, exemple type avec le Queyras, du métamorphisme alpin, a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis d'élucider avec une relative précision, bien que beaucoup de problèmes subsistent, les phénomènes tectono-métamorphiques de mise en place des structures de la chaîne (Ellenberger, 1958 ; Bocquet, 1974 ; Goffé, 1975, 1977 ; Saliot, 1978 ; Chopin, 1979).

Les structures alpines au niveau de la Vanoise sont schématisées d'Ouest en Est dans la Figure I<sub>4</sub> où l'on distingue les principales zones structurales suivantes :

- la Zone Houillère
- la Vanoise occidentale : massifs calco-dolomitiques d'âge secondaire et tertiaire, charriés avec la nappe de gypse sur la Zone Houillère.
- la Vanoise méridionale : socle de micaschistes injecté de roches basiques et acides, couvert par des lambeaux de la couverture mésozoïque.
- la Vanoise septentrionale : séries paléozoïques de schistes, micaschistes et roches basiques portant également des lambeaux de couverture.
- la zone prépiémontaise : séries grésocarbonatées de la Grande Motte.
- la Zone Piémontaise : séries des Schistes lustrés et de leurs ophiolites charriées sur les zones externes précédentes et sur le massif du Grand Paradis.

Les zones métamorphiques se succèdent d'Ouest en Est et du Sud au Nord. Elles traduisent à la fois un gradient transversal de HP et BT, avec l'apparition vers l'Est successivement de la lawsonite, du glaucophane, de la jadéite et des associations éclogitiques, et un gradient longitudinal de plus haute température qui, en Vanoise occidentale, fait succéder la zone des schistes verts au Nord à la zone de la lawsonite au Sud.

Ces structures s'intègrent dans le modèle tectogénétique de la chaîne alpine occidentale proposé par Caby et al. (1978) et Saliot (1978). Dans ce modèle (Fig. I<sub>13</sub>), le moteur principal de la formation de la chaîne alpine est le rapprochement puis la collision des plaques paléoafricaine et paléoeuropéenne. Les mécanismes mis en jeu seraient les suivants :

La migration de la plaque sud alpine vers le paléocontinent européen amène l'obduction sur les zones externes (B) (la marge continentale européenne) d'un matériel océanique, précédemment (A) (Crétacé) subducté et métamorphisé dans des domaines HP. Cette obduction migre vers l'Ouest jusqu'à l'Eocène, elle est alors relayée toujours vers l'Ouest par des déplacements de nappes et l'encapuchonnement (C et D) (ou la subduction à pendage Ouest) d'écaillés sialiques. Les dernières phases du métamorphisme de haute pression en sont contemporaines. L'Oligocène est marqué par l'arrêt des dernières nappes dans les zones externes.

Les niveaux alumineux de Vanoise (Fig. I<sub>4</sub>, I<sub>5</sub>, I<sub>6</sub>) se localisent aux limites des domaines internes (Vanoise méridionale et septentrionale) et externes de la Zone Briançonnaise (Vanoise occidentale).

Il en est de même pour la situation métamorphique de ces roches que l'on rencontre dans une zone de métamorphisme de haute pression typique (Vanoise méridionale) ou dans des zones de métamorphisme intermédiaire :

- zone à lawsonite-albite (Vanoise occidentale)
- zone assimilable au faciès des schistes verts (Vanoise septentrionale).

Au sein des bauxites, ces métamorphismes développent des associations à magnésiocarpholite, chloritoïde, pyrophyllite, diaspore, lawsonite, micas blancs, cookéite, chlorite ... (Goffé-Saliot, 1977 ; Goffé, 1977, 1979, 1980).



Les niveaux alumineux (chloritite à chloritoïde) du massif du Grand Paradis se localisent en plein coeur de la zone à glaucophane-zoïsite-grenat et éclogite (Caby et al., 1978). Dans ces roches se rencontrent en plus du chloritoïde et de la chlorite : le talc, le glaucophane, la paragonite, la margarite, le grenat, le corindon, la zoïsite (Chopin, 1979). Les conditions thermodynamiques du métamorphisme dans cette région sont, d'après les différents auteurs cités, et selon les zones structurales, estimées entre 300-400°C et 5-10 kb.

En Ligurie, l'état des connaissances sur la structure de la chaîne est moins avancé qu'en Vanoise. Les controverses sur la signification des différentes structures existent entre les auteurs (Royant, 1978 ; Vanossi, 1980).

Les données sur les conditions générales du métamorphisme sont partielles et disparates. Selon Vanossi (1980) et à la suite des modèles proposés par Saliot (1978) et Caby et al. (1978), le rapprochement des marges continentales paléoeuropéenne et insubrienne amène, en cinq phases majeures, entre l'Albien et le Miocène, la superposition des séries internes (croûte océanique, séries piémontaise et prépiémontaise, briançonnais interne et flysch à Helminoïdes) sur le domaine externe avec le développement d'un métamorphisme de haute pression, tout d'abord dans les séries océaniques, puis sur la marge continentale européenne (massifs cristallins briançonnais, permo-carbonifère intermédiaire et interne et sa couverture carbonatée). Le briançonnais externe, où se localise le sidérolithique, resterait en bordure de ces événements et ne serait surchargé que par le flysch à Helminoïdes et une partie des séries prépiémontaise et piémontaise (Fig. I<sub>14</sub>).

Si aucune autre donnée de la littérature ne permet de préciser les conditions du métamorphisme de ce secteur, les transformations induites dans les niveaux alumineux, avec des associations à lawsonite, chloritoïde, magnésiocarpholite, pyrophyllite, diaspore, situent ces unités briançonnaises externes de l'Antoroto et de Bossea au sein d'un gradient métamorphique de type haute pression dans la zone de la lawsonite (Goffé, 1980).

Les Alpes Apuanes, ensemble métamorphique formé d'un socle paléozoïque cristallophyllien et d'une couverture carbonatée mésozoïque, représentent l'autochtone du domaine toscan (écaillés métamorphiques de Massa et de Sazzema) et de la nappe toscane (série sédimentaire non métamorphique s'étageant du Trias à l'Eocène). Le domaine toscan avec le domaine ombrien composent les parties externes du bâti de l'Apennin septentrional sur lequel sont charriées les zones internes ligures (P. Elter, 1976) (Fig. I<sub>15</sub>).

Dans l'autochtone des Apuanes, les événements tectoniques et métamorphiques datés entre 11 et 14 MA sont actuellement attribués à la rotation de la microplaque corso-sarde et à sa collision avec la croûte continentale italienne. Le socle toscan affleurant dans les Alpes Apuanes représenterait la bordure de cette croûte (Carmignani et al., 1978). Affectées par plusieurs phases de tectonique cisailante, les séries paléozoïque et mésozoïque des Alpes Apuanes sont fortement déformées (Fig. I<sub>9</sub>). La première phase symmétamorphique est liée à la mise en place de la nappe toscane (Carmignani et al., 1978). Les conditions de ce métamorphisme, caractérisé par des associations à quartz-albite-micas blancs-chlorite-chloritoïde-épidote dans les séries alumineuses bauxitiques, sont très variables selon les auteurs (300-400°C à 3-4 kb pour Carmignani, 1978 ; 450°C à 6-8 kb et 350-370°C à 7-9 kb selon les unités pour Di Sabatino et Negretti, 1980).

EN CONCLUSION, les quatre grands gisements de bauxites envisagés se localisent dans trois grands domaines métamorphiques :

- un domaine pas ou peu métamorphique : les Préalpes,
- un domaine métamorphisé dans un gradient de haute pression-basse température : la Vanoise et la Ligurie,
- un domaine métamorphique de plus haute température avec des conditions de pression moyenne à haute.

Il faut noter qu'en Vanoise, dans une même zone de gradient de haute pression, les gisements de bauxites étudiés se répartissent entre des domaines structuraux différents (Vanoise septentrionale, occidentale et méridionale). Dans chacun de ces domaines, les données thermodynamiques apparaissent différentes. La Vanoise méridionale est à l'évidence le domaine le plus transformé (Ellenberger, 1958 ; Goffé, 1977 ; Saliot, 1978).

## Chapitre II

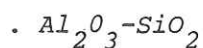
### RELATIONS GEOCHIMIQUES

#### DANS LES ROCHES ALUMINEUSES DE LA ZONE BRIANCONNAISE ET DES ALPES APUANES. NATURE ET ORIGINE DES SEDIMENTS.

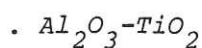
Ce chapitre a pour objectif :

- de situer les roches étudiées par rapport aux lignées bauxitiques y compris pour celles dont les compositions semblent les plus éloignées,
- de comparer les compositions entre les différentes régions,
- de définir, si possible, l'origine des sédiments et leur composition pétrographique avant métamorphisme.

Deux types de paramètres apparaissent comme significatifs, il s'agit des rapports  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  et des teneurs en éléments mineurs.

1) RELATIONS GEOCHIMIQUESa) éléments majeurs

Le report des différentes teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  des roches alumineuses dans un diagramme  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  montre une relation à peu près linéaire entre les valeurs. Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  varient en sens inverse de celles en  $\text{SiO}_2$  (Fig. I<sub>16</sub>). Ce comportement est typique des lignées bauxitiques issues de l'évolution d'un matériel argileux déposé dans une structure karstique (Maurel, 1969 ; Combes, 1973); ces matériaux argileux pouvant provenir de la remobilisation des produits d'altération d'un socle. La lignée des bauxites alpines peut ainsi être rigoureusement comparée à celle des bauxites du fossé de Bédarieux (Combes, 1973). L'étalement des compositions s'effectue depuis celle des bauxites s.s. jusqu'à celles des schistes ou pélites. La plupart des échantillons analysés se regroupent dans le domaine des argilites et des bauxites argileuses (d'après la classification de Combes, Fig. I<sub>16</sub>).



De la même façon, les relations du titane et de l'aluminium dans les roches étudiées sont typiques des lignées bauxitiques (Goldschmidt, 1954 ; Maurel, 1969 ; Combes, 1973 ; Sinkovec, 1973 ; Valeton, 1973 ; Schellmann-Jepsen, 1973) avec une étroite relation entre Ti et Al dont les teneurs augmentent corrélativement (Fig. I<sub>17</sub>).

b) les éléments mineurs

C'est sur la base des observations minéralogiques qu'a pu être mise en évidence la présence d'un cortège d'éléments mineurs inattendu dans ce type de roches. Ces éléments sont en effet plus caractéristiques des lignées granitiques ou périgranitiques que des lignées bauxitiques.

Il s'agit, d'une part, d'éléments légers comme Li, Be, B, F, et d'autre part, d'éléments lourds comme La, U, Zn ...

Seuls, les éléments Li et F ont été systématiquement analysés. Leurs teneurs peuvent être importantes (0,87% des masses atomiques pour Li et 1,3% pour F) (Tableau I<sub>1</sub>).

. *le lithium*

L'existence du lithium dans les bauxites de la Vanoise peut être due à deux phénomènes :

- soit à une fixation préférentielle du lithium dans les niveaux hyperalumineux au cours d'un phénomène hydrothermal mettant en jeu, au cours du métamorphisme, des solutions riches en lithium de source inconnue,
- soit la présence originelle du lithium dans le sédiment.

Si l'on considère les phénomènes hydrothermaux ayant accompagné le métamorphisme dans les Alpes, on remarque un processus de migration des alcalins susceptible de modifier la composition de certaines roches. Ce processus est en général interprété comme un départ de solutions alcalines issues des évaporites en cours de déshydratation (Goffé-Saliot, 1977 ; Saliot, 1978 ; Grappin et al., 1979).

Les teneurs en lithium des évaporites d'origine marine sont faibles. Seules les évaporites des bassins non marins comme ceux des lacs salés californiens ou ceux de la Cordillère des Andes en contiennent des teneurs significatives (Vine, 1976 ; Ericksen et al., 1976 ; Whelan, 1976 ; Smith, 1976 ; Bohannon, 1976). Dans ces roches et les solutions qui les baignent, les teneurs en lithium sont très bien corrélées avec les teneurs en Na et K (Ericksen et al., 1976). Dans les roches bauxitiques des Alpes, ce n'est pas le cas. Il n'existe pas de relation entre Li et les autres alcalins (Na et K). D'autre part, des teneurs anormales en lithium n'ont jamais été mises en évidence dans d'autres roches que dans les bauxites. A cela il faut ajouter qu'en Ligurie, les niveaux évaporitiques n'existent pas, les teneurs en lithium dans les bauxites y sont cependant comparables à celles de la Vanoise.

L'origine du lithium dans les bauxites semble donc indépendante de ces mécanismes de concentration évaporitique. Il faut en rechercher l'origine dans le sédiment.

Dans les bauxites, le lithium est un élément peu connu ou du moins peu recherché.

Quels sont donc les minéraux sédimentaires pouvant être le piège du lithium dans ces séries ?

Le seul groupe minéral qui puisse contenir du lithium en quantité appréciable est celui des argiles.

Les stevensites, sépiolites et les interstratifiés réguliers chlorite-montmorillonite de type corrensite peuvent parfois être riches en lithium (> 1000 ppm), tandis que les illites, chlorites Fe-Mg, attapulgite, montmorillonite, glauconite en sont toujours pauvres (< 200 ppm) (Tardy et al., 1972 ; Trauth, 1977). Dans les kaolinites, les teneurs relevées sont diverses et semblent dépendre du milieu de sédimentation :

- dans les domaines d'altération continentale et quel que soit le type d'altération, les teneurs en Li de la kaolinite in situ dans la zone d'altération sont faibles et ne dépassent pas 50 ppm (Tardy et al., 1972 ; Mosser, 1980). Dans ces profils d'altération, le lithium est étroitement corrélé à la kaolinite et la teneur observée est fonction de la nature de la roche mère. C'est sur les séries granitiques acides qu'elle est la plus importante (Mosser, 1980). Des teneurs fortes (800 ppm) sont cependant connues dans des kaolinites d'altération in situ sur des séries granitiques riches en Li (voir Pampera et Trufanova, 1968).

- C'est cependant étrangement dans les dépôts de kaolinite provenant de la remobilisation et du transport du matériel d'altération de socle que les teneurs en Li dans les kaolinites sont les plus grandes. C'est le cas des bauxites lithinifères de l'Oural : les kaolinites y ont des teneurs en Li de l'ordre de 1 700 à 2 000 ppm. Elles proviennent de la remobilisation des zones d'altération de séries andésitiques ayant des teneurs moyennes en Li de 60 à 70 ppm. Ces dépôts de kaolinite se situent entre 20 et 30 km des lieux de l'altération (Gutkin, 1971). C'est aussi le cas des kaolinites du sidérolithique des Charentes dont les teneurs atteignent 600 ppm. Ces kaolinites proviennent de l'altération de séries acides du Massif Central (Mosser, 1980). Mosser attribue ces teneurs à l'héritage direct dans la kaolinite, lors de l'altération, de la teneur en Li de la roche mère (leucogranite).

Il est donc possible qu'il existe dans l'évolution des produits d'altération, après transport, des processus susceptibles de concentrer le lithium dans la kaolinite. Il semble d'ailleurs que les argiles, et les kaolinites en particulier, soient plus riches en Li dans les milieux de sédimentation marin ou périmarin (Horstann, 1957 ; Tardy et al., 1972). Le caractère néoformé du minéral est en outre un facteur favorable à l'incorporation du Li dans une argile.

Qu'en est-il dans les bauxites des Alpes ?

Dans les Alpes, le lithium est strictement localisé dans les niveaux alumineux du Jurassique. Dans les roches les plus transformées de Vanoise et Ligurie, le lithium est incorporé dans la cookéite (Goffé, 1977, 1980). Les teneurs en lithium les plus fréquentes sont comprises entre 1500 et 2000 ppm. Localement, elles peuvent atteindre 9000 ppm. Dans ces roches, la kaolinite est à l'origine de la plupart des phases silico-alumineuses métamorphiques (Goffé-Saliot, 1977) : Cette kaolinite est encore présente dans les roches non métamorphiques des Préalpes où les teneurs en Li sont voisines de 2500 ppm (échantillons décarbonatés). Les teneurs en kaolinite (calculées dans le système Si, Al, Fe<sup>2</sup>, Mg, Na, K) sont de l'ordre de 40%. Il faudrait donc admettre, dans l'hypothèse où la kaolinite serait la seule phase lithinifère, des teneurs de 0,5 à 1% de Li dans la kaolinite. Ceci paraît improbable ; il est plus vraisemblable qu'il existe dans ces roches une autre phase lithinifère. Quelle est cette phase ?

Il semble ici, dans un tel milieu riche en aluminium et pauvre en magnésium, que l'on puisse d'emblée exclure la présence d'une smectite lithinifère. La teneur en lithium dans la série des smectites est, en effet, une fonction inverse de la teneur en aluminium (Li varie de 30 à 5000 ppm entre le pôle alumineux : smectite, et le pôle magnésien : stevensite) (Trauth, 1977).

Il est probable, à l'image de ce qui existe dans les bauxites métamorphiques alpines, que le minéral principal qui incorpore du lithium dans ces roches sédimentaires alumineuses, appartienne à la famille des chlorites alumineuses du type de la corrensite ou mieux (parce que plus riche en Li > 1%) à ses isotopes dioctaédriques alumineux : la sudoïte, la tosudite ou

à l'extrême la cookéite (cf. chapitre sur les chlorites). Ces minéraux sont connus dans quelques cas dans le domaine diagénétique et en particulier dans des bauxites (Caillère et al., 1962 ; Bardossy et al., 1970).

En conclusion, le lithium des sédiments alumineux alpins peut se partager entre deux minéraux hôtes : la kaolinite (1000-2000 ppm) et les chlorites alumineuses (1000 ppm à plusieurs %). Dans les bauxites les moins transformées (Préalpes), ces chlorites, si elles existent, sont associées à des chlorites trioctaédriques Fe-Mg. Ces chlorites les masquent dans la méthode de détermination aux RX utilisée ici et il n'a pas été possible de les mettre en évidence. La recherche de ces chlorites reste à faire et permettrait de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de leur existence.

#### . *Le Fluor*

Relativement abondant (200 à 700 ppm) c'est avec le lithium le deuxième élément qui permet de relier les bauxites alpines à un socle de composition granitique ou périgranitique. Il présente, avec quelques dispersions que l'on peut lier au métamorphisme, les mêmes corrélations avec Si que celles rencontrées dans les lignées plutoniques (Kokubu, 1956 ; Taborszky, 1962) (Fig. I<sub>18</sub>). Dans les roches granitiques et les roches qui leur sont liées (pegmatites, skarns), le fluor est corrélé avec le béryllium et le lithium (Kostetskaya et Mordinova, 1968 ; Kostetskaya et al., 1969).

Si la corrélation de ces trois éléments n'existe plus dans les bauxites, leur présence dans une même unité stratigraphique semble suffisamment significative. Il faut noter que le lithium est encore lié au fluor dans les fluorures de terres rares mis en évidence dans les bauxites.

Sous quelle forme se trouvait le fluor dans le sédiment ?

Des teneurs de 1000 à 3000 ppm sont connues dans les illites (Koritnig, 1963). Des teneurs en fluor de 600 à 700 ppm sont notées dans les roches bauxitiques des Préalpes pour des quantités de 6 à 7% d'illite, soit 1% de fluor, la kaolinite et la montmorillonite en contiennent peu (Koritnig, 1978). Il faut donc rechercher d'autres phases fluorées. Dans



Les roches étudiées, il existe une relation nette entre F et Ca (hors calcite) (Fig. I<sub>19</sub>) et aucune relation entre P et F. L'apatite est à éliminer, reste la fluorine. Ce minéral n'a pas été rencontré, sa disparition au cours des phénomènes métamorphiques avec libération de F et Ca devra être considérée lors de l'étude pétrographique.

. *Les autres éléments : Be, B, Zn, Terres Rares, U...*

Localement abondants (Be = 0,5% dans une chloritite à chloritoïde de Vanoise), ces éléments appuient les hypothèses précédemment présentées sur l'origine des sédiments alumineux à partir d'un lessivage d'un socle granitoïdique. Il s'agit du béryllium localisé dans l'eucrase (Goffé, 1980), du bore dans la tourmaline, du zinc dans la gahnite et de terres rares dans des fluorures. Ces derniers minéraux semblent, en partie, détritiques. Une analyse de ces terres rares a été effectuée (J-L. Joron). La distribution de ces éléments normalisés aux chondrites ou aux shales (Fig. I<sub>20</sub>) se caractérise par une décroissance des valeurs obtenues pour chacun des éléments depuis le lanthane jusqu'au lutetium et par une légère anomalie négative en cerium et europium. Ces caractéristiques peuvent être comparées à celles que l'on observe dans certaines séries granitiques. Les granites hercyniens du SW de la Forêt Noire en Allemagne (Emmerman et al., 1975) et les granites, gneiss et migmatites du SE de l'Australie (Price et Taylor, 1977) en sont des exemples.

## 2) COMPARAISON DES COMPOSITIONS DES ROCHES DANS LES DIFFERENTES REGIONS ETUDIEES

On peut comparer les analyses chimiques des roches des différents domaines d'après leurs valeurs moyennes (Tableau I<sub>2</sub>),

- La Vanoise se distingue par la plus basse valeur d'oxydation du fer (4,8% contre 9-10% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tandis que ce sont les Alpes Apuanes qui ont les plus fortes teneurs en potassium (4,8% contre 1,2 à 2%).

- les écarts entre les teneurs moyennes en eau (19% Préalpes, 11% Vanoise et Ligurie, 8% dans les Alpes Apuanes) peuvent être reliés à deux phénomènes :

. le principal résulte des conditions métamorphiques différentes existant entre ces régions : les roches les moins transformées sont les plus riches en eau.

. l'autre, moins important, tient aux différences des teneurs en Al, la quantité d'eau étant en effet corrélée positivement à la teneur en Al (cf. Fig. I<sub>21</sub>).

Compte tenu des dispersions évoquées, les compositions chimiques des roches des différents secteurs sont assez comparables. Il faut toutefois noter que les roches des Préalpes se distinguent des autres par leur richesse en Al, Fe et leur pauvreté en alcalins. D'autre part, ce sont les roches de Vanoise qui présentent les variations de composition les plus importantes.

### 3) NATURE ET ORIGINE DES ROCHES ALUMINEUSES DU DOGGER BRIANCONNAIS ET DES ALPES APUANES AVANT METAMORPHISME

#### a) Origine et conditions de dépôt des roches hyperalumineuses alpines

Les structures de leurs dépôts dans ou en bordure de karst (Badoux et Weisse, 1953 ; Ellenberger, 1958 ; Bloch, 1963 ; Vanossi, 1965 ; Carmignani et al., 1975 ; Baud et al., 1977) et leurs caractéristiques géochimiques permettent de définir les roches hyperalumineuses étudiées comme des sédiments allochtones provenant du remaniement de l'altération d'un socle granitique ou périgranitique émergé après le Trias et situé à quelques dizaines de km des lieux de dépôt.

Au Lias et au Dogger, après et/ou au cours de leurs dépôts, la transformation de ces niveaux, dans la zone briançonnaise, va différer selon leur position sur la plateforme (Fig. I<sub>22</sub>). Les niveaux les plus bas, déposés en bordure du bassin marin vont être submergés précocement par la transgression du Dogger à Mytilus. C'est là que se rencontrent les roches les plus réduites et les plus riches en matière organique. L'origine de

cette matière organique peut être liée à la présence d'une flore continentale à Fougères et Conifères, semblable à celle des dépôts palustres à plantes et charbons situés à la base du Dogger à Mytilus des Préalpes médianes (Baud et al., 1977). Les niveaux localisés dans les parties les plus hautes et piégés dans les cavités proprement dites du karst vont subir une évolution aérienne ou subaérienne plus longue (localement jusqu'au Malm). C'est là que l'on trouve les roches les plus oxydées et les plus évoluées vers le pôle bauxitique (Fig. I<sub>22</sub>).

*b) Nature et composition minéralogique probable des sédiments bauxitiques avant les évènements métamorphiques alpins*

Deux gisements de bauxites non métamorphiques peuvent être pris comme modèle pour définir la composition minéralogique des sédiments alumineux alpins avant l'orogénèse. Il s'agit : des bauxites ariégeoises et des bauxites languedociennes.

Dans ces deux régions, les bauxites ont des caractéristiques comparables à celles des Alpes (Combes, 1969, 1973), elles ont pour origine l'évolution des sédiments alumineux allochtones déposés sur une bordure littorale transgressive. Les transformations bauxitiques y sont très variables selon les conditions locales et l'époque de la submersion. Dans les secteurs les plus tardivement ennoyés, l'évolution vers le pôle bauxitique est la plus poussée. C'est le cas dans le fossé de Bédarieux où la bauxite est associée à une structure karstique. La composition de ces sédiments y est très hétérogène et s'étale des bauxites aux pélites ou même aux marnes. Entre ces deux grands domaines, les conditions d'enfouissement (< 400 m en Vanoise, < 200 m à Bédarieux) et de durée d'évolution sédimentaire (100 MA du Crétacé inférieur à nos jours à Bédarieux, 100 MA du Dogger à l'Eocène en Vanoise) sont également comparables.

A partir des compositions chimiques de la roche, on peut calculer le pourcentage de minéraux représentatifs (Goffé, 1977). Un tel calcul effectué dans le système Si, Ti, Al, Fe<sup>3</sup>, Fe<sup>2</sup>, Mg, Na, K avec les principaux minéraux constituant les roches alumineuses sédimentaires (kaolinite,

boehmite, diaspore, gibbsite, hématite, rutile, chlorite, illite) permet d'obtenir, pour chacune des roches étudiées dans les Alpes, une composition minéralogique. On peut supposer alors que cette composition minéralogique était celle des roches avant le métamorphisme.

Ces compositions minéralogiques calculées peuvent alors être comparées à celles que l'on observe dans les sédiments alumineux du Languedoc et de l'Ariège (Tableau I<sub>3</sub>).

- Dans une première approche, vis à vis de ces roches, les sédiments alumineux alpins se caractérisent par des teneurs en kaolinite, diaspore et hématite plus faibles et des teneurs en quartz, illite et chlorite nettement plus élevées. Les fourchettes de valeurs sont dans chaque cas très larges et se recouvrent en forte proportion.

- Afin d'affiner ces résultats, les faits suivants doivent être pris en compte :

\* L'état d'oxydation du fer utilisé dans ce calcul est celui de la roche après métamorphisme, or il est évident que dans les roches sédimentaires, ce degré d'oxydation est nettement plus fort. Dans les bauxites ariégeoises et de Bédarieux, les teneurs moyennes en hématite sont de 15 et 18%, dans les Préalpes, cette teneur est de 7% et elle diminue à 6% dans les régions les plus transformées. En Vanoise, où semble-t'il la matière organique était, du fait des conditions de dépôt, la plus abondante, les teneurs descendent à 2%. L'évolution de ces roches au cours des événements orogéniques alpins provoque donc une réduction notable du fer.

Ce processus peut cependant apparaître précocement au cours de l'évolution métamorphique. Ainsi, par exemple, Laroche (1973) décrit des phénomènes d'incorporation du fer dans les réseaux de phases silico-alumineuses par réduction de l'hématite (goethite) au cours de l'évolution des roches des dépôts résiduels argilobauxitiques des Pyrénées occidentales dans les conditions de la diagénèse poussée et du métamorphisme débutant. La chlorite et localement la pyrophyllite s'y développent à partir d'association contenant kaolinite-diaspore-hématite(goethite)-chlorite détritique.

\* La composition des chlorites utilisée dans le calcul est celle de chlorites analysées en Vanoise. Ces chlorites métamorphiques sont relativement alumineuses. Or, dans les roches sédimentaires dont l'évolution se déroule dans les domaines de basse température, les chlorites ou les minéraux argileux proches de celles-ci, sont sensiblement plus siliceux (Velde, 1977).

En conséquence, le calcul, tel qu'il a été mené, a tendance, par rapport à la minéralogie de la roche sédimentaire existant avant le métamorphisme alpin, à surestimer les taux de chlorite et de quartz et à sous estimer les taux de kaolinite et hématite.

En ce qui concerne les teneurs en alcalins élevées pour de telles roches, il est difficile de définir avec exactitude l'origine de cette contamination. Il faut remarquer que les gisements de bauxites ne sont pas nécessairement dépourvus d'alcalins. Certains niveaux situés le plus souvent aux murs et aux toits des gisements de bauxites karstiques, peuvent contenir des teneurs appréciables en  $K_2O$  (3,30% Caillère et Sarc-Lahodny, 1966 ; Bardossy, 1973). Ces teneurs témoignent des conditions de bauxitisation particulières soit semblables à celles des bauxites ariégeoises, soit liées à la karstification (Bardossy, 1973). Dans le cas présent, si l'on exclut les minéralisations alcalines en fente liées aux événements métamorphiques alpins, les teneurs en Na et K peuvent être attribuées à la présence dans le sédiment de micas détritiques. Ces phases proviendraient alors, avec la kaolinite, de l'érosion des zones d'altération continentale.

#### CONCLUSION

Les sédiments alumineux à l'origine des roches métamorphiques alumineuses étudiées se placent dans le domaine des bauxites argileuses ou des argiles bauxitiques. Certaines des compositions peuvent être celles de pélite ou de bauxite s.s.

Ces roches résultent de l'évolution d'un sédiment détritique alumineux déposé sur une surface continentale carbonatée, en bordure d'un domaine marin transgressif. Le degré d'évolution aérienne de ces roches et le déplacement de la composition vers le pôle bauxitique vont être fonction de la position de départ sur la surface et de l'époque de la submersion.

Le sédiment alumineux détritique, essentiellement formé de kaolinite, provient de l'érosion des zones d'altération continentale d'un socle acide de composition granitique ou périgranitique. Cette altération, outre le matériel silico-alumineux, libère des éléments légers comme le lithium, le béryllium, le bore et le fluor. Ces éléments se retrouvent dans le sédiment. Les mécanismes de leur lessivage et de leur transport restent cependant à élucider.

Tous les gisements alumineux étudiés, aussi bien ceux de la Zone Briançonnaise (Préalpes, Vanoise, Ligurie) que ceux de l'autochtone toscan qui se situe sur l'autre marge continentale, s'intègrent dans ce processus sédimentaire. Les compositions chimiques, en particulier celles en éléments légers, y sont comparables.

Du point de vue de la réflexion pétrographique, les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- le système est essentiellement silico-alumineux ; la kaolinite y est une phase prépondérante.
- le lithium appartient au système et n'est pas un élément apporté au cours des phénomènes métamorphiques. Les migrations du lithium qui pourront être observées seront donc locales.
- l'évolution diagénétique ou métamorphique de ces roches réduit le degré d'oxydation et introduit le fer dans le système silico-alumineux. Le rôle de ce phénomène devra donc être considéré dans les relations des phases silico-alumineuses et ferro-magnésiennes.
- les fluorures de calcium disparaissent au cours de l'évolution métamorphique. Leur rôle dans la signification des équilibres du système Si-Al-Ca devra donc être discuté.

Il convient de clore ce chapitre en présentant les nouvelles conséquences paléogéographiques sur la structure de la chaîne alpine dans la zone briançonnaise à la fin du Trias qu'impliquent les conclusions précédentes.

En effet, le processus sédimentaire évoqué plus haut nécessite la présence d'un socle émergé et en voie d'érosion à proximité des zones de dépôts des sédiments alumineux. Or, dans aucune des régions considérées (Préalpes, Vanoise, Ligurie) l'existence d'un tel socle n'a pu être prouvée jusqu'alors. Les reconstitutions paléogéographiques proposées (cf. la revue bibliographique de Mégard-Galli et Baud, 1977) ne font pas descendre l'érosion jurassique des séries triasiques briançonnaises au-delà du sommet des quartzites werfeniens, excepté dans la zone d'Acceglio où elle atteint les séries paléozoïques.

Cette érosion a donc nécessairement dépassé cette limite et atteint le socle. S'il est difficile ici d'apporter de nouvelles données sur la position possible de ce socle à la fin du Trias, il faut noter que l'exemple de la zone d'Acceglio, qui possède un socle érodé constitué en partie de gneiss muscoviteux riches en Li (500-700 ppm, Lefèvre et Michard, 1965), pourrait être un modèle pour la reconstitution de structure de la chaîne.

Il faut également noter que Vanossi (1969) propose l'existence d'une "cordillère briançonnaise" émergée, en bordure du bassin du Trias supérieur, au Malm et qui s'étendrait de la Ligurie à la Vanoise.

## Chapitre III

## MINERALOGIE

GENERALITES

L'analyse minéralogique d'environ 350 échantillons prélevés sur l'ensemble du domaine étudié a permis de mettre en évidence une minéralogie exceptionnellement riche. On y distingue :

- Les minéraux majeurs  
quartz-diaspore-boehmite-kaolinite-pyrophyllite-muscovite-paragonite-cookéite-illite et interstratifié-chlorite-chloritoïde-ferro-magnésiocarpholite-lawsonite-épidote-hématite-calcite-dolomite.
- Les minéraux accessoires
  - . toujours présents : rutilé, tourmaline
  - . occasionnels : allanite-apatite-euclase-gahnite-pyrite-fluorures de terres rares, minéraux d'uranium, ilménite.

A cet ensemble minéral, s'ajoutent les phases originaires de la matière organique ; on y distinguera :

- le kérogène, les bitumes, les huiles, les gaz.



La répartition des minéraux entre les différents secteurs étudiés n'est pas homogène (Tableau I<sub>4</sub>). On peut séparer :

- les minéraux du domaine alpin non métamorphique : les Préalpes. Dans cette région, la kaolinite et la boehmite prédominent. Les phases métamorphiques sont absentes. La pétrographie des roches est tout à fait comparable à celle des bauxites sédimentaires classiques (cf. chapitre précédent).

- les minéraux du domaine métamorphique, du Briançonnais interne, en Vanoise et Ligurie, et du socle toscan dans les Alpes Apuanes. Ces trois régions ont en commun les minéraux suivants : chloritoïde-chlorite-muscovite-paragonite-pyrophyllite-quartz-calcite-hématite.

La Vanoise et la Ligurie possèdent comme minéraux spécifiques : diaspore-magnésiocarpholite-cookéite-lawsonite-interstratifié illite-montmorillonite.

Les Alpes Apuanes se distinguent par l'absence de ces minéraux et la présence généralisée de l'épidote.

### Remarques

Avant d'entamer la description minéralogique, il paraît important de donner une idée de l'échelle d'observation. En effet, si à leur énoncé ces minéraux apparaissent comme des entités bien exprimées, ils ne le sont plus au niveau de l'observation. Excepté dans les Alpes Apuanes où le degré de transformation et de recristallisation est le plus grand, la taille des minéraux en Vanoise, en Ligurie et a fortiori dans les Préalpes, est toujours très petite.

Des baguettes minérales de plusieurs millimètres de long peuvent être considérées comme "gigantesques". Selon les groupes minéraux et leur situation en roche ou en fente, les dimensions des minéraux varient considérablement. Le tableau suivant donne une idée des dimensions moyennes observées en Vanoise.

	<u>Roches</u>	<u>Fentes</u>
chloritoïde	0,01 à quelques mm	plurimillimétriques
magnésiocarpholite	0,01 à 1 cm	pluricentimétriques
phyllites	du $\mu\text{m}$ à 0,5 mm	plurimillimétriques
diaspore	du $\mu\text{m}$ à 0,2 mm	plurimillimétriques
quartz	du $\mu\text{m}$ à plusieurs mm	plurimillimétriques
carbonates	du $\mu\text{m}$ à plusieurs mm	pluricentimétriques

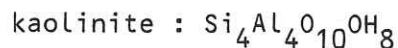
En outre, dans de nombreuses roches, la minéralogie des silicates est masquée par une forte proportion d'opaques (oxydes et matière organique). Dans de telles conditions, les déterminations minéralogiques ne peuvent être effectuées que par l'utilisation de plusieurs techniques (microscopie, diffraction X, microanalyse électronique ou ionique, dans certains cas). Ceci est particulièrement vrai dans le cas des phyllites. On ne dénombre, en effet, pas moins de 4 phyllites blanches (muscovite, paragonite, cookéite, pyrophyllite) très proches par leurs propriétés optiques et, parmi elles, la cookéite qui peut, aux RX, être confondue avec les chlorites classiques.

Les difficultés ne disparaissent pas au niveau de l'analyse à la microsonde. Les petites tailles minérales, l'abondance d'oxydes ou de matière organique en particules minuscules dispersées dans les minéraux, "polluent" très souvent les analyses. En bref, cette minéralogie qui, sur le papier peut paraître claire, ne l'est pas toujours au niveau de l'observation.

#### LES MINÉRAUX MAJEURS

##### - La kaolinite et la boehmite

Elles sont exclusivement présentes dans les Préalpes. Ces deux phases n'ont fait l'objet que d'une détermination radiocristallographique. On considérera que leurs compositions sont celles des termes idéaux avec :



##### - Le quartz

A la différence des systèmes étudiés habituellement dans le métamorphisme, c'est une phase qui n'est pas toujours présente. Elle a néanmoins été rencontrée en association avec toutes les autres phases du système, y compris le diaspore. Largement recristallisé, le quartz a perdu toute trace d'habitus sédimentaire. Le grand intérêt du quartz dans notre étude résidera dans ses facilités de piégeage des phases solides et fluides. Il inclut, en effet, quasiment toutes les phases minérales décrites (excepté peut-être le diaspore) et les fluides que l'on y rencontre appartiennent aux systèmes aqueux et hydrocarbonés.

- Le diaspore

C'est une phase abondante. Hormis dans les Préalpes où il n'a été déterminé que par la radiocristallographie, le diaspore est toujours bien reconnaissable au microscope.

Il se présente le plus couramment sous trois aspects :

- en granules rougeâtres, microcristallisés,
- en prismes pseudolosangiques, très souvent maclés en croix,
- en plaquettes ou baguettes, finement clivées, disposées normalement aux épontes dans les fentes. Dans ce cas, il peut présenter des structures poecilites autour des minéraux (muscovite, paragonite, coo-kéite, chloritoïde) et contient fréquemment des inclusions fluides.

Sa composition est proche du terme idéal :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les quelques analyses suivantes en donnent un exemple (analyse à la microsonde électronique) :

. grand diaspore de Vanoise occidentale :  $\text{Al}_{0,992}\text{Fe}_{0,008}^3\text{O}(\text{OH})$

. diaspore en granules rougeâtres de Vanoise septentrionale :



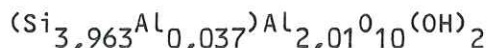
La substitution avec la goethite y est très limitée.

- La pyrophyllite

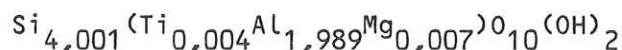
C'est avec la magnésiocarpholite et le chloritoïde une phase importante du système. Elle se présente le plus fréquemment en petites rosettes, mais localement elle peut apparaître sous l'aspect de baguettes aciculaires. Son abondance peut être très grande, en particulier dans les fentes. Des masses de pyrophyllite très pure pouvant atteindre des volumes d'un demi-mètre cube ont ainsi pu être observées en Vanoise. Elle a toujours été rencontrée sous sa forme monoclinique. Sur les diffractogrammes de RX, aucune des raies du polymorphe triclinique n'a jamais pu être mise en évidence (Brindley et Wardle, 1970).

La composition des pyrophyllites analysées est proche du terme théorique :  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Les compositions sont les suivantes :

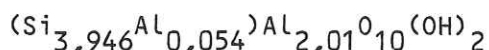
- pyrophyllite (schistes noirs à magnésiocarpholite de Vanoise)



- pyrophyllite (schistes à diaspore de Vanoise)



- pyrophyllite (bauxite ligure)



Une certaine solution solide existe entre Si et Al. Une telle substitution a été relevée et étudiée expérimentalement par Rosenberg (1974, 1980). Elle implique une substitution du type  $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ = \text{Si}^{4+}$ . Cette substitution devrait avoir pour conséquence une modification du champ de stabilité du minéral.

#### - Les micas

Ce sont les minéraux qui ont, à l'analyse, présenté le plus de difficultés. Toujours intimement associés aux autres phyllites (cookéite, chlorite, pyrophyllite), il a été difficile d'en obtenir des analyses correctes.

#### \* *Muscovite et phengite*

• Les teneurs atomiques en Si, qui représentent la *substitution phengitique*, varient de 3,05 à 3,30 au maximum. Ce sont, avec ceux des schistes alumineux du Grand Paradis (Chopin, 1979), les micas alpins les moins systématiquement substitués de la chaîne alpine. Corollairement, les teneurs en  $\text{Fe}^2$  et Mg sont faibles (valeurs maximales de  $\text{Mg} + \text{Fe}^2$  : 0,15 atomes). Les teneurs en  $\text{Fe}^3$ , autant qu'il est possible de les calculer à partir de la substitution phengitique (Saliot, 1978 ; Chopin, 1979) sont également faibles. On n'observe pas de différence de composition entre les diverses régions. Les muscovites les moins substituées (Si : 3,05) se rencontrent dans les fentes, tandis que les plus substituées (Si : 3,10-3,30) sont dans les roches.

. Les taux de *substitution paragonitique* sont forts (13 à 19%). Les valeurs maximales observées (18-19%) sont atteintes en présence de paragonite. Il ne faut pas exclure la possibilité de l'existence de lamelles de paragonite incluses dans les muscovites analysées. En l'absence de paragonite, les substitutions varient de 3 à 15%. Ces observations confirment celles de Lattard (1974), de Saliot (1978), de Chopin (1979), qui ont montré que les teneurs maximales de substitution paragonitique dans la série muscovite-phengite étaient une fonction inverse du taux de substitution phengitique.

L'homogénéité (18-20%) du taux de substitution paragonitique maximum observé dans les muscovites des niveaux alumineux situés dans des régions de métamorphismes différents (Vanoise-Ligurie, Alpes Apuanes, Grand Paradis) semble montrer que le contrôle structural dans les muscovites l'emporte sur le contrôle physique (température) (cf. Chopin, 1979).

\* *la paragonite*

C'est une phase abondante. Elle est couramment associée aux autres minéraux dans les roches, c'est cependant dans les fentes et les fractures que son expression est la plus grande. Elle apparaît en particulier comme une phase de déstabilisation du chloritoïde dans des fractures de cisaillement et d'écrasement. Elle est, dans ce cas, typiquement une phase métasomatique (Goffé et Saliot, 1977).

Le taux de substitution potassique moyen en Vanoise est de 12% (Tableau I<sub>5</sub>). Dans les Alpes Apuanes, les teneurs en potassium sont plus élevées (22%). Elles traduisent une interstratification de lamelles de muscovite dans la paragonite.

\* *les interstratifiés illite-montmorillonite*

Les cristallinités des phases micacées mesurées dans les roches bauxitiques du Dogger en Vanoise sont identiques à celles publiées par Dunoyer de Segonzac (1969) dans les marbres chloriteux du Crétacé en Vanoise et leurs valeurs sont proches du maximum (2,5, indice d'Esquevin, 1969).

Néanmoins, l'analyse systématique par diffractométrie X de ces roches, en Vanoise et Ligurie, a mis en évidence la présence fréquente d'un minéral interstratifié en association avec les autres phases métamorphiques. C'est dans les roches les plus riches en matière organique que leur abondance est la plus grande.

Au traitement des argiles, ces phases se caractérisent par une raie à 9,97-10,03 Å couplée à une raie à 11,04-11,62 Å. Au chauffage, ces deux raies se rassemblent et se rétractent à 9,79-9,92 Å. Au glycolage, elles se disjoignent l'une à 9,81-9,92 Å, l'autre à 13,06-13,30 Å. Une surstructure à 24 Å est en outre visible sur l'échantillon non traité (Fig. I<sub>23</sub>).

Ces caractéristiques sont celles d'interstratifiés réguliers illite-montmorillonite dont le taux d'interstratification est de l'ordre de 30% de montmorillonite (Reynolds, 1970). L'empilement des feuillets est du type allevardite (Velde, 1981).

Les analyses à la microsonde des micas dans ces roches à minéraux interstratifiés n'ont pas permis de détecter la présence des phases montmorillonitiques. La composition des micas est celle d'une muscovite peu substituée (Si : 3,15) (Tableau I<sub>5</sub>, An, Ch 762 à 764).

Remarque :

*Il faut noter que le remplissage interfoliaire des micas blancs analysés est faible (0,84-0,97). Ceci semble être un cas général dans les phengites alpines. Dans Goffé 1977, Saliot 1978 et Chopin 1979, la plupart des remplissages sont compris entre 0,85 et 0,95 ; les valeurs supérieures sont rares.*

*Trois hypothèses peuvent être avancées sans que l'on puisse apporter une réponse franche :*

- les phengites alpines sont encore partiellement des illites,
- les alcalins dans les micas sont systématiquement sous-dosés dans les analyses à la microsonde,
- existence d'une substitution, par exemple  $\text{Si}^{\text{IV}} \square \rightleftharpoons \text{Al}^{\text{IV}} \text{K}$

- Les chlorites

C'est dans ce groupe minéral pourtant largement connu que se trouve, après la découverte de la magnésiocarpholite, la principale nouveauté minéralogique de ce travail sur les metabauxites de la chaîne alpine.

C'est en effet la première fois que l'on peut, dans le métamorphisme alpin, mettre en évidence deux groupes de chlorites :

- l'un, celui des chlorites trioctaédriques, est classiquement connu,
- l'autre, celui des chlorites di-trioctaédriques, est nouveau (Goffé, 1977).

\* *Les chlorites à feuillets dioctaédriques*

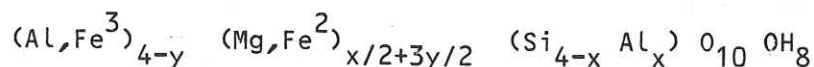
. *Généralités*

C'est à partir des années 60 que le groupe des chlorites possédant au moins un feuillet dioctaédrique s'est étendu à d'autres compositions que celle de la cookéite qui, depuis sa découverte (Brush, 1866), avait toujours été considérée comme le seul représentant de ce type de minéral.

Actuellement, le groupe des chlorites à feuillets dioctaédriques n'est pas encore parfaitement défini, en particulier dans sa nomenclature. Il semble cependant, d'après les derniers travaux, que l'on puisse distinguer :

- les chlorites dioctaédriques possédant deux feuillets de nature dioctaédrique et de composition purement alumineuse,
- les chlorites di-trioctaédriques possédant un feuillet de nature dioctaédrique et l'autre trioctaédrique et de composition alumineuse et ferromagnésienne ou lithinifère (Müller, 1963 ; Sudo et Sato, 1966 ; Eggleston et Bailey, 1967),
- les chlorites di-trioctaédriques moins bien agencées et possédant un feuillet gonflant de composition intermédiaire (Eggleston et Bailey, 1967).

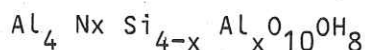
La formule générale des termes purement alumineux ou à cations divalents ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg) peut s'écrire (Müller, 1963 ; Sudo et Sato, 1966) :



avec  $0 < x + y < 2$  et  $4 < n$  (nombre de cations octaédriques)  $< 5$

Dans le groupe des chlorites trioctaédriques, les valeurs de ces paramètres sont  $5 < n < 6$  et  $2 < x + y < 4$

Pour les termes alumineux ou à cations monovalents (Li), la formule peut s'écrire (Müller, 1963) :



La nomenclature des différents termes décrits dans ce groupe de chlorites a été largement controversée (cf. Müller, 1963 ; Sudo et Sato, 1966 ; Eggleston et Bailey, 1967 ; Fransolet et Bourguignon, 1978).

Seule, la cookéite définie dès 1937 (Brammal et al.), avec pour formule  $(\text{LiAl}_4)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{OH}_8$ , échappe à ces discussions.

Pour les autres, il semblerait, d'après les dernières publications sur ce sujet (Bailey et al., 1977 ; Fransolet et Bourguignon, 1978 ; Kramm, 1980 ; Brindley et Brown, 1980), que l'on s'oriente vers la définition de deux termes :

- Les donbassites pour le sous-groupe des chlorites purement alumineuses, constituées de deux feuillets dioctaédriques (di-dioctaédriques),
- Les sudoïtes pour le sous-groupe des chlorites alumineuses et magnésiennes, possédant un feuillet dioctaédrique et un feuillet trioctaédrique (di-trioctaédriques ou tri-dioctaédriques).

Le nom de tosudite employé (Frank-Kamenetsky et al., 1965) pour les termes possédant un feuillet gonflant semble être abandonné (Eggleston et Bailey, 1967).

Les rapports de la manandonite, découverte en 1922 par Lacroix, classée par Frank-Kamenetsky (1960) dans les chlorites di-trioctaédriques, avec le reste du groupe, ne sont pas clairs. La manandonite est un minéral de formule  $\text{LiAl}_4(\text{Si}_2\text{BAl})\text{O}_{10}\text{OH}_8$ , qui offre la particularité de posséder une substitution borée dans le site tétraédrique. Il semble qu'il n'existe pas de solution solide de ce minéral avec la cookéite, bien que dans celle-ci la possibilité de remplacement de Si par B existe (Cerny et al., 1971).

Les sudoïtes et donbassites se rencontrent principalement dans les zones d'altération hydrothermale (horizon de sol : Brydon et al., 1961 ; tufs acides altérés : Müller, 1961, 1963 ; niveaux argileux périminiers : Tsukahara, 1964 ; Hayashi et Oinuma, 1964 ; Bailey et Tyler, 1960 ;



arkose altérée : Frenzel et Schembra, 1965 ; avec pyrophyllite, kaolinite, diaspore : Henmi et Yamamoto, 1965 ; Sudo et Sato, 1966), dans des gisements sédimentaires (Trias : Schultz, 1963 ; Engelhard et al., 1962 ; dans les bauxites : Caillère et al., 1962 ; Bardossy et al., 1970), dans le métamorphisme de bas degré (en fente avec pyrophyllite, ottrélite, andalousite : Fransolet et Bourguignon, 1978 ; en fente avec carpholite et quartz : Kramm, 1980).

La cookéite est beaucoup plus répandue et son occurrence la plus typique est dans les pegmatites (cf. par exemple, Penfield, 1894 ; Lacroix, 1922 ; Brammall et al., 1937 ; Quensel, 1937 ; Pecora et al., 1950 ; Quensel, 1955 ; Herman et al., 1961 ; Hensen, 1967 ; Sahama, 1968 ; Cerny, 1970 ; Cerny et al., 1971 ; Orliac et al., 1971). Elle est également connue dans des veines hydrothermales à pyrophyllite-diaspore (Loughnan et Steggle, 1976), dans des bauxites à pyrophyllite-corindon (Vrublevskaja et al., 1975) et dans le domaine sédimentaire (grès permien : Flehmig et Menschel, 1972).

La présence de la cookéite dans les metabauxites de Vanoise et de Ligurie (Goffé, 1977, 1980) et de la sudoïte en Vanoise représente de nouvelles occurrences de ces minéraux.

#### *. Les chlorites di-trioctaédriques des metabauxites alpines*

##### *La Cookéite*

C'est dans les fentes, seule ou associée à la pyrophyllite, à la paragonite ou à des chlorites trioctaédriques, qu'elle est le plus facilement reconnaissable. Elle a pu être mise en évidence dans toutes les roches où la teneur en lithium était suffisante (600-1000ppm de  $Li_2O$ ) pour permettre un développement minimum autorisant sa détection (2-4% de cookéite dans la roche). Dans les roches des Alpes Apuanes, la cookéite n'a pu être décelée bien que la teneur en  $Li_2O$  des roches puisse atteindre 1600 à 1700 ppm.

La cookéite peut être en contact avec tous les autres minéraux, mais ses associations les plus fréquentes se font avec le diaspore et la pyrophyllite dans les petites pisolithes des roches. Son association avec les phases de destruction de la magnésiocarpholite, c'est-à-dire pyrophyllite ou quartz, et une chlorite magnésienne, est également remarquable. Elle se dispose dans ce cas, dans la pseudomorphose du prisme de la magnésiocarpholite.

La composition obtenue lors d'une analyse par voie humide sur une cookéite de fente, est très proche du terme théorique :  $(\text{Si}_3\text{Al})\text{Al}_4\text{Li}_{10}\text{OH}_8$  (Tableau I<sub>6</sub>). Les compositions, obtenues par analyse à la microsonde sur des cookéites en roches, sont légèrement plus siliceuses et moins alumineuses : cet excès de silice et, localement, de Na et K dans l'analyse est la conséquence d'une interpénétration dans la cookéite, de lamelles de pyrophyllite ou de phengite. Ceci est bien visible dans le cas où ces phyllites sont abondantes dans la roche comme, par exemple, dans les échantillons Boch 760 et Cdm 1141 (Tableau I<sub>6</sub>).

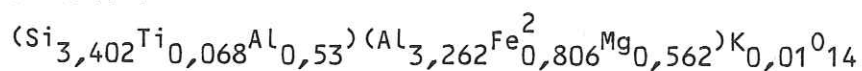
Dans le cas où la cookéite se situe dans les pseudomorphoses de la magnésiocarpholite, les teneurs en Fe et Mg des cookéites sont 5 à 10 fois supérieures à celles généralement observées. L'échantillon Arc 776 en est un exemple (Fe + Mg = 0,346 atomes, Tableau I<sub>6</sub>). La cristallisation de la cookéite y est donc contemporaine de la destruction de la magnésiocarpholite et, dans les milieux riches en Li, elle pourrait être une des phases participant à cette destruction.

Remarque sur les teneurs en  $\text{Li}_2\text{O}$  des cookéites :

Les calculs des formules structurales des analyses à la microsonde ont été établis en fixant la teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$ , qui ne peut être détectée, à 2,67%. Les écarts à 5 (4,90 à 5,33) des remplissages octaédriques dans les formules structurales ainsi calculées, peuvent se traduire, si tous les autres éléments sont correctement analysés, par des teneurs en  $\text{Li}_2\text{O}$  différentes. Les teneurs en  $\text{Li}_2\text{O}$  de la cookéite relevées dans la littérature, varient de 1,40% (Flehmig et Menschel, 1972) à 4,33% (Quensel, 1937). Le calcul à 5 atomes octaédriques de l'analyse de cookéite Boch 760 dont le déficit (0,1) est le plus grand, donne, par exemple, 3,10% de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

### *La Sudoïte*

Une chlorite de ce type n'a été rencontrée qu'une seule fois en Vanoise. Elle est présente dans une association à quartz-diaspore-chloritoïde-pyrophyllite-muscovite-paragonite (éch. Cdm 113). Au sein de cette paragenèse, la diffractométrie de rayons X montre la présence en faible quantité d'une chlorite à 14 Å. Cette chlorite a pu être retrouvée et analysée à la microsonde électronique. Sa composition s'écrit :



(total des oxydes sans H<sub>2</sub>O : 85,48%).

C'est typiquement la composition d'une sudoïte. Malheureusement, sa faible abondance, sa petite taille, n'ont pas permis de mieux définir ses paramètres. Au microscope, elle apparaît comme une phyllite incolore, aux teintes de polarisation basses. Le cristal analysé se trouvait encadré par des baguettes de chloritoïde.

#### \* *Les chlorites trioctaédriques (Tableau I<sub>7</sub>)*

A l'inverse des chlorites dioctaédriques, c'est un groupe minéral largement répandu. Il n'est pas nécessaire ici d'en reprendre la classification et on se reportera à la récente monographie de Brindley et Brown (1980).

Vis-à-vis de la chronologie des événements métamorphiques, on peut distinguer deux types de chlorites (Figure I<sub>24</sub>) :

- *les chlorites primaires*, c'est à dire les chlorites ne résultant pas de la destruction d'une phase ferromagnésienne préexistante : il s'agit, en Vanoise et en Ligurie, des chlorites riches en fer du type daphnite, ripidolite ferrifère ou brunsvigite, localisées dans les chloritites à chloritoïde localement présentes à la base des niveaux alumineux, dans les nodules pisolithiques verts ou jaunes que l'on rencontre dans certains niveaux ou dans les fentes minéralisées.

Dans les Alpes Apuanes, il s'agit de chlorites magnésiennes du type ripidolite. Ces chlorites sont largement distribuées dans la plupart des roches en association avec les autres phases minérales.

- *Les chlorites secondaires* : en Vanoise et en Ligurie, il s'agit de chlorites magnésiennes de type ripidolite ou pycnochlorite, toujours associées à des magnésiocarpholites en voie de destruction ou à des pseudomorphoses de ce minéral. Dans les Alpes Apuanes, il s'agit de ripidolite intermédiaire apparaissant comme phase de déstabilisation du chloritoïde ou de l'épidote dans les zones d'écrasement.

Les teneurs en aluminium (28-32% du nombre d'atomes) de ces chlorites ne sont pas anormales. Elles se situent sur la partie haute de la fourchette (25-32%) des teneurs en Al que l'on peut observer dans la plupart des chlorites naturelles coesistant avec un mica potassique (Velde et Rumble, 1977).

Les rapports Si/Al sont par contre remarquables et sur la base de ce rapport on peut distinguer deux principaux groupes de chlorites :

- un groupe où le rapport Si/Al est proche de 0,83 (0,83-0,9), c'est à dire des chlorites ayant la composition typique des chlorites présentes dans les assemblages à muscovite-chlorite :  $(\text{Fe,Mg})_9\text{Al}_6\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$  (Velde et Rumble, 1977). Il s'agit ici de la plupart des chlorites primaires.

- un groupe où le rapport Si/Al est proche de 1 (0,96-1). Il s'agit de certaines chlorites primaires et de toutes les chlorites secondaires issues de la magnésiocarpholite.

Dans ce dernier groupe, il est intéressant de comparer la valeur du rapport Si + Al/Fe + Mg avec l'absence ou la présence de la magnésiocarpholite et l'état d'avancement de la réaction de déstabilisation :

Si + Al/Fe + Mg = 1,22-1,30 dans les roches sans magnésiocarpholite (AF 762)  
 1,30-1,40 dans les roches à pseudomorphoses et rares restes de prismes (Arc 774, Arc 771, Nav 771)  
 1,48-1,64 dans les roches où la magnésiocarpholite est encore présente en abondance, mais partiellement détruite (Arc 776)

Ce même phénomène peut être exprimé sur un diagramme triangulaire Si-AL-Fe + Mg (Figure I<sub>25</sub>). Dans ce diagramme, les compositions de ces chlorites se déplacent sur la droite de rapport Si/AL = 1 depuis le domaine des chlorites trioctaédriques (clinochlore - amésite) vers celui des chlorites di-trioctaédriques (súdoïte).

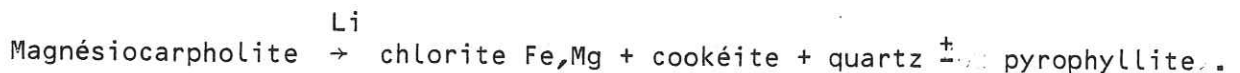
Il existe donc, lors de la disparition de la magnésiocarpholite, un contrôle du rapport Si/AL accompagné d'un phénomène cinétique qui régit la distribution de Fe et Mg vis-à-vis de Si et AL.

Or, dans la même situation, la teneur en Fe et Mg de la cookéite est anormale.

Quelles sont donc les relations entre chlorites di-trioctaédrique et trioctaédrique ?

Dans les cas évoqués ici, les pseudomorphoses de la magnésiocarpholite sont constituées de : chlorite Fe,Mg - cookéite - quartz  $\frac{+}{-}$  pyrophyllite .

La réaction de déstabilisation de ce minéral, en milieu lithique, est donc :



Deux hypothèses permettraient d'interpréter, d'une part l'excès de Fe et Mg dans les cookéites, et d'autre part, l'excès de Si et AL dans les chlorites.

- Dans la première hypothèse, la cookéite et la chlorite apparaissent simultanément avec le quartz, dans la composition de leur pôle pur, sur l'emplacement du cristal de magnésiocarpholite. La simultanéité de la cristallisation provoquerait l'interpénétration de microlamelles de cookéite et de quartz dans la chlorite et de chlorite dans la cookéite.

Cette interpénétration disparaîtrait progressivement au cours de la réorganisation de la roche dans son nouvel équilibre, chacun de ces minéraux s'exprimant alors en cristaux bien individualisés et disposés côte à côte.

- Dans la deuxième hypothèse, la disparition de la magnésiocarpholite ne se ferait pas directement dans ces phases, mais dans des minéraux métastables de composition intermédiaire entre les chlorites di-trioctaédriques et les chlorites trioctaédriques. Il existerait alors une solution solide entre ces deux groupes de chlorites. Le rééquilibrage de la roche ferait progressivement disparaître ces phases par démixtion et développement des pôles purs.

La première hypothèse est possible. La seconde l'est-elle également ? La solution solide invoquée existe-t-elle ?

Kramm (1980) propose l'existence d'une solution solide entre sudoïte et clinochlore. Les sudoïtes décrites par Kramm sont associées à la carpholite. Les chlorites qui proviennent de la déstabilisation de la magnésiocarpholite en Vanoise et Ligurie ne sont pas des clinochlores mais des chlorites ayant un rapport  $Si/Al = 1$ . S'il existe une solution solide entre le domaine des chlorites trioctaédriques et le domaine des sudoïtes, c'est sur des compositions ayant ce rapport  $Si/Al = 1$  que cette solution devrait se faire. Cependant, il est peu probable, particulièrement en milieu lithique, qu'une solution solide entre une phase trioctaédrique et une phase dioctaédrique ne faisant intervenir que  $Si-Al-Fe + Mg$ , existe.

Il n'y a en effet aucun cas connu de substitution entre une structure dioctaédrique et une structure trioctaédrique dans des séries de silicates alumineux. Les seuls cas où se rencontre cette substitution sont les systèmes où intervient l'ion Li. C'est ainsi le cas, par exemple, de la série des micas lithiques (polyolithionite, trilithionite) intermédiaires entre des pôles di et trioctaédriques respectivement représentés par la muscovite et la phlogopite (Robert, 1981).

Or, dans le cas des chlorites di-trioctaédriques l'existence de chlorites de composition intermédiaire entre cookéite et sudoïte est connue (Heckroodt et Roering, 1965).

C'est donc dans une solution solide faisant intervenir le lithium entre sudoïte-cookéite et les chlorites trioctaédriques que devrait se trouver la réponse à ce problème. Mais, en l'absence d'analyses ponctuelles du lithium et d'image de répartition des éléments dans la chlorite, il est difficile avec les données disponibles de choisir entre les deux hypothèses proposées.

En conclusion, le groupe des chlorites se partage en quatre compositions avec deux types de structure :

- une structure dioctaédrique représentée par une sudoïte (Mg) et une cookéite (Li),
- une structure trioctaédrique représentée par des chlorites primaires ayant un rapport Si/Al = 0,8 et des chlorites secondaires ayant un rapport Si/Al = 1 issues de la magnésiocarpholite.

Ces deux types de chlorites di et trioctaédriques interviennent dans les relations d'équilibre de la magnésiocarpholite. La destruction, en présence de Li, de la magnésiocarpholite en chlorite Fe, Mg - cookéite-pyrophyllite ou quartz, pourrait se faire par deux types de mécanismes qu'il reste à élucider :

- une solution solide dans le groupe des chlorites entre chlorites trioctaédriques et cookéite par l'intermédiaire d'une sudoïte lithifère suivie d'une démixtion et apparition des pôles purs : cookéite d'une part, chlorite trioctaédrique d'autre part,
- une microcristallisation in situ des phases de déstabilisation suivie d'une redissolution de ces phases et leur recristallisation en minéraux bien individualisés dans des sites différents.

- Le chloritoïde

C'est le minéral qui est certainement le plus facile à reconnaître dans les roches étudiées. Il se rencontre sous forme de petites rosettes ou de petites baguettes dans la plupart des roches, depuis les quartzites jusqu'aux bauxites s.s. en passant par les carbonates.

Les formules structurales de ce minéral ont été calculées en comblant à 4 le site octaédrique par le jeu du rapport  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ . Ceci nous permet d'estimer, d'une part, la substitution de Al par  $Fe^{3+}$  et, d'autre part, celle de  $Fe^{2+}$  par Mg.

*La substitution Al- $Fe^{3+}$*

Elle atteint 7% et peut ainsi être comparée à celle que l'on observe dans les chloritoïdes des niveaux alumineux de Haute Maurienne (Chopin, 1979). Il n'est par contre pas possible de la corrélérer avec l'état d'oxydation du milieu et elle peut être différente entre les chloritoïdes d'une même roche. Ainsi, dans l'échantillon Boch 760 (Vanoise septentrionale), on peut distinguer deux groupes de chloritoïde, l'un ayant une substitution nulle, l'autre ayant la substitution maximum.

*La substitution  $Fe^{2+}$ -Mg*

Elle varie de 3 à 26% (Mg/Fe + Mg). Elle est donc bien inférieure à celle que l'on observe dans les chloritoïdes du massif du Grand Paradis où cette substitution atteint 52%. Elle est fréquemment variable dans une même roche entre des cristaux de chloritoïde différents (Tableau I<sub>10</sub>). Les écarts maximum entre le chloritoïde le moins substitué et le plus substitué, dans une même roche, peuvent atteindre 5%.

- La ferro-magnésiocarpholite

C'est le minéral métamorphique spécifique des metabauxites de Vanoise et de Ligurie.

Les principaux types de gisements sont :

\* En Vanoise :

. les schistes phylliteux qui constituent la matrice des brèches à éléments carbonatés remplissant la surface et les cavités du karst triasique,



- . les schistes noirs riches en matière organique,
- . les schistes carbonatés intermédiaires entre les niveaux alumineux et les calcaires du Dogger,
- . les zones de cisaillements tectoniques affectant à la fois les niveaux alumineux et les carbonates sus et sous-jacents.

\* En Ligurie :

Elle se rencontre dans des niveaux plus typiquement bauxitiques qu'en Vanoise et sa répartition y est relativement homogène.

Dans les roches, elle se présente sous forme de petits prismes (10 mm au maximum) à section losangique, groupés en gerbe, rarement orientés dans les microstructures tectoniques. C'est un minéral qui inclut très souvent des microparticules minérales (rutile, matière organique, oxydes). Son aspect dépend donc du milieu : il est noir dans les milieux organiques, rouge brun dans les milieux oxydés en coexistence avec l'hématite et enfin, dans les roches les plus claires, sa couleur varie du gris au vert très pâle.

Dans les fentes de cisaillement, son habitus est très différent. Il y apparaît sous forme de fibres de 4 à 5 cm de long sur quelques microns de section, allongées dans le sens de l'étirement maximum.

Le spectre radiocristallographique de la  $Fe,Mg$ carpholite est très riche en réflexions. Il permet de la déterminer sans équivoque (raies principales à 5.66, 5.02, 3.429, 2.598, 1.688 Å, cf. Goffé, 1973, 1980). Au microscope sa détermination est plus délicate, en effet son indice, 1,59-1,60, très proche de celui des phyllites en général. La rend indiscernable de celles-ci en lumière non analysée dans les zones micacées. C'est un minéral incolore, avec un clivage parallèle à l'allongement des prismes (plan 010). Sur la section basale, de forme losangique, ce même clivage est commun à une diagonale. Un clivage fruste, orthogonal au précédent, peut apparaître localement. Les teintes de polarisation sont celles de la fin du premier ordre. L'extinction est droite, l'allongement est positif.

Les compositions analysées sont toutes très proches de la composition théorique :  $\text{Si}_2(\text{Al}, \text{Fe}^3)_2(\text{Mg}, \text{Fe}^2)\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})_4$ . Le nombre d'atomes de Si est le plus souvent compris entre 2 et 2,02.

#### *La substitution Al-Fe<sup>3</sup>*

La teneur en Fe<sup>3</sup> de la magnésiocarpholite a été estimée, dans les analyses à la microsonde, en comblant à 2 le site octaédrique. Le titane a également été incorporé dans ce site. La teneur en cet élément est cependant une source d'imprécision : en effet, la magnésiocarpholite inclut en abondance de minuscules baguettes de rutile et rien ne permet de contrôler, à la microsonde, la teneur en titane effectivement incorporé dans le minéral. Les taux les plus élevés de titane se rencontrent d'ailleurs dans les analyses par voie humide où le rutile inclus n'a pu être extrait lors de la séparation.

Dans les analyses à la microsonde, le taux de substitution le plus élevé de Al par Fe<sup>3</sup> ne dépasse pas 4,1%. Le taux de 6,4% relevé dans la première analyse par voie humide (Van 73, Goffé et al., 1973) n'a jamais pu être confirmé.

Cette substitution ne semble pas directement liée au degré d'oxydation de la roche. Dans les milieux les plus réduits par le carbone (échantillon Chan 762 à Chan 765), elle varie de 0 à 2%. Dans les milieux contenant l'hématite ou un sulfure de fer, elle s'étale de 0 à 4% (autres analyses Tableau I<sub>9</sub>).

#### *La substitution Fe-Mg*

En Vanoise et Ligurie, elle est continue entre 20 et 80% (Tableau I<sub>9</sub>). Il n'existe donc pas de hiatus entre le domaine des ferrocapholites et celui des magnésiocarpholites. Les substitutions maxima

connues sont de 17% (Mg) pour une ferrocapholite des Célèbes (De Roever, 1951) et 95% (Mg) pour une magnésiocapholite de Crète (Viswanathan et Seidel, 1979).

En Vanoise et Ligurie, les différentes valeurs du taux de substitution s'observent d'une part entre les divers types de roches et d'autre part, au sein d'un même échantillon. Ainsi, des écarts atteignant 30% peuvent être notés entre des cristaux voisins et parfois dans un même cristal, sans que l'on puisse mettre en évidence une zonation systématique (Tableau I<sub>9</sub>, I<sub>10</sub>). Ce phénomène s'observe dans des milieux très divers et ne semble pas lié à une caractéristique pétrographique simple.

Il faut noter que l'augmentation de la teneur en magnésium dans la série des ferro et magnésiocapholites s'accompagne d'une diminution des paramètres de la maille cristalline (Goffé, 1980 ; Viswanathan et Seidel, 1979). La contraction du réseau peut donc favoriser la stabilité de la magnésiocapholite, dans les domaines de plus haute pression, vis-à-vis de la ferrocapholite.

#### *La teneur en Fluor*

Le fluor est un élément connu dans la série des capholites s.l. et des teneurs de 0,5 à 1% semblent fréquentes (Mottana et Schreyer, 1977 ; Viswanathan et Seidel, 1980). Une teneur de 7,4% a également pu être relevée dans une capholite de l'Ukraine (Chashka et al., 1973).

En Vanoise, les magnésiocapholites semblent être le piège préférentiel du fluor dans les roches. Ce sont en effet les roches où la magnésiocapholite est la plus abondante qui sont les plus riches en fluor. La teneur en fluor dans la magnésiocapholite est, dans ce cas, de 1% (Goffé, 1980).

La teneur en eau diminue avec l'augmentation de la teneur en fluor (7,33% H<sub>2</sub>O dans la capholite de l'Ukraine, 10,64% dans Chan 764 avec 1% de fluor contre 11,73% dans Van 73 sans fluor).

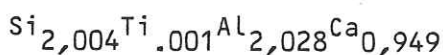
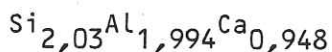
- La lawsonite

Bien que ses occurrences soient épisodiques (Goffé, 1979), ce minéral a une grande importance pour la calibration des conditions du métamorphisme.

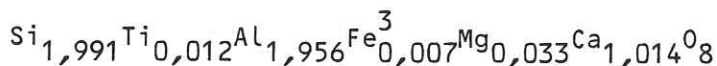
Au microscope, c'est une phase bien caractérisée par sa macle polysynthétique. En Vanoise, elle est toujours associée à la magnésiocarpholite, en particulier dans les paragénèses à hydrocarbures.

Les analyses réalisées à la microsonde sont très proches du terme théorique :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{CaO}_7\text{OH}_2\text{-H}_2\text{O}$  avec par exemple :

. Lawsonite des schistes noirs à hydrocarbures et magnésiocarpholite (formules calculées sur la base de 16 charges négatives) :

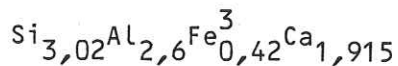


. Lawsonite des bauxites à chloritoïde-chlorite-pyrophyllite de Ligurie :



- Epidote

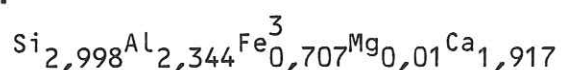
Dans les métasédiments alumineux de la zone Briançonnaise, l'épidote n'a été rencontrée qu'une seule fois dans les gisements les plus internes de la Vanoise, en association avec la pyrophyllite et le chloritoïde. Il s'agit d'une épidote proche des clinozoïsites avec pour formule (calculée sur 25 charges négatives) :



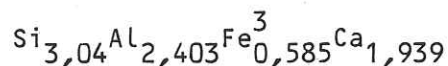
Dans les Alpes Apuanes, elle est par contre très fréquente. Dans cette région, elle se présente en prismes trapus plurimillimétriques dans les associations alumineuses des roches et en fines baguettes pluricentimétriques dans les fentes en association avec la calcite.

Il s'agit d'épidotes dont les compositions analysées dans deux cas sont les suivantes :

Echantillon Arni 771 en association avec chloritoïde et micas blancs en roche :



Echantillon M<sup>t</sup> Corchia en fente avec calcite :



#### - Les oxydes de fer et titane

Ces oxydes sont représentés par l'hématite, l'ilménite, le rutile. L'hématite est très répandue, sa composition est proche du pôle pur ; la substitution avec le titane est faible en Vanoise (0,3%), plus forte dans les Alpes Apuanes (1,5-1,8% de TiO<sub>2</sub>). La taille des cristaux peut être grande (1 cm dans des fentes en Vanoise). L'ilménite (52% TiO<sub>2</sub>) n'a été mise en évidence qu'une seule fois dans les Alpes Apuanes, en association avec l'hématite. Le rutile, toujours présent, apparaît sous forme de minuscules fibres le plus souvent incluses dans les minéraux. La meilleure analyse obtenue sur cette phase donne 1,50% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 98,50% de TiO<sub>2</sub> dans un échantillon des Alpes Apuanes.

#### - Les carbonates

C'est la calcite qui est le carbonate le plus souvent associé aux phases alumineuses. La dolomite n'a été rencontrée que deux fois en Ligurie et une fois dans les zones internes de la Vanoise. L'ankérite n'a jamais pu être mise en évidence en roche, mais des exsolutions d'hématite

en bordure ou dans les clivages de certains rhomboédres de calcite pourraient être les témoins de son existence précoce. L'ankérite est cependant une phase fréquente dans les fentes. La substitution magnésienne dans la calcite est nulle d'après les résultats des analyses diffractométriques et des analyses effectuées à la microsonde.

#### LES MINÉRAUX MINEURS

Les plus remarquables sont :

- la pyrite, épisodique ; elle peut être associée à la magnésiocarpholite,

- la tourmaline, très courante dans toutes les régions et toutes les roches,

- l'euclase (de formule  $\text{SiAlBe}_4\text{O}_4\text{OH}$ , Goffé 1980) a été rencontrée dans des chloritites à chloritoïde de Vanoise,

- l'allanite se rencontre épisodiquement dans tous les milieux et elle peut être relativement abondante dans certaines roches. C'est le cas, par exemple, des chloritites à chloritoïde de l'Aiguille du Fruit en Vanoise occidentale, des metabauxites à chloritoïde de la Pointe du Dard en Vanoise méridionale et des fentes à muscovite ouvertes dans les metabauxites des Alpes Apuanes. Dans les roches, elle apparaît sous forme de prismes trapus automorphes, souvent maclés et, dans les fentes, elle se présente sous l'aspect de fines baguettes ou aiguilles.

- Les fluorures de Terres Rares. Ces minéraux n'ont pu être analysés de façon quantitative pour tous les éléments. Toutefois, l'analyse qualitative révèle qu'ils contiennent : Ca, Li, La, Ce et les autres lanthanides, U et Th (spectre à la microsonde ionique, laboratoire de Physique des Solides, Orsay). Ces minéraux sont rares, leurs occurrences les plus fréquentes se font dans des roches à allanite (Aiguille du Fruit, Vanoise) ou dans des roches contenant des magnésiocarpholites fluorées (Aiguille de Chanrossa). Ces minéraux très petits, à l'aspect corrodé, n'ont pas pu être déterminés cristallographiquement.

- La gahnite,  $ZnAl_2O_4$ , est un spinellé. Elle a été rencontrée dans un échantillon de Ligurie en association avec chlorite, chloritoïde, muscovite, diaspore, pyrophyllite. Au microscope, elle apparaît en petits cristaux (100-200  $\mu m$ ) automorphes, limpides, de section carrée, losangique ou hexagonale et à symétrie cubique. Dans cette roche, son abondance est relativement grande, on y compte en effet une centaine de ces cristaux dans une lame mince.

Son analyse à la microsonde nous donne la composition suivante :

$Al_2O_3$  : 50,53%,  $Fe_2O_3$  : 0,7%,  $MgO$  : 0,  $MnO$  : 0,  $ZnO$  : 41% (étalon Zn : phlogopite zincifère : Hendricksite procurée par J-L. Robert).

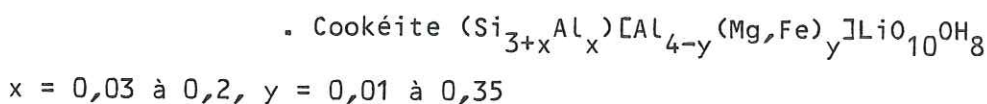
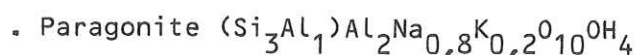
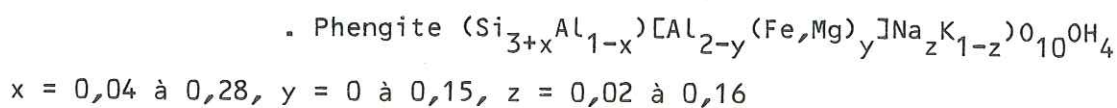
Bien que l'analyse ait un total assez bas et ne permette pas d'obtenir la valeur absolue de la teneur en Zn, aucun autre élément n'a pu être détecté. La gahnite analysée ici est une des gahnites les plus riches en Zn connues. En effet, les spinelles de zinc généralement rencontrées présentent une large substitution de  $ZnO$  par  $FeO$  ou  $MgO$  (5-15%) et leurs compositions se déplacent alors vers les pôles hercynite et Mg spinelle (cf. par exemple, Pehrman 1948, Von Knorring et Dearnley 1960, Deer et al. 1964, Gandhi 1971, Frost 1973, Tulloch 1981).

#### CONCLUSION

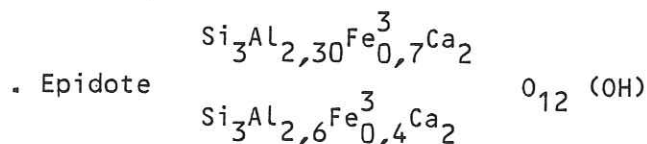
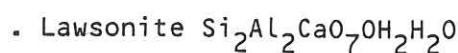
La minéralogie des sédiments alumineux alpins peut être partagée en quatre groupes principaux de minéraux :

- Les minéraux silico-alumineux :
  - . Quartz  $SiO_2$
  - . Diaspore  $(Al_{1-x}Fe_x)O(OH)$   $x = 0$  à  $0,03$
  - . Pyrophyllite  $(Si_{4-x}Al_x)Al_2O_{10}OH_2$   $x = 0$  à  $0,05$

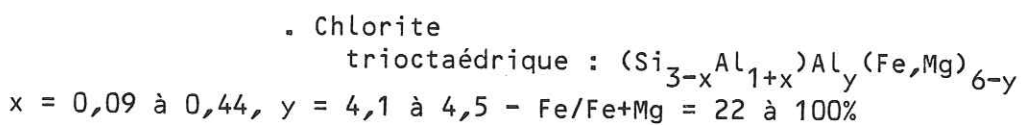
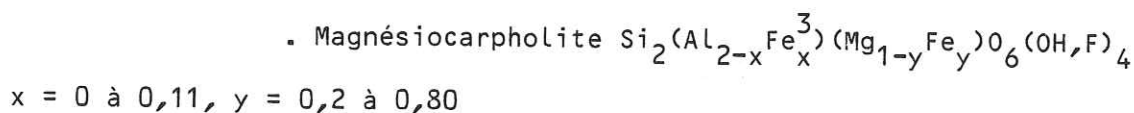
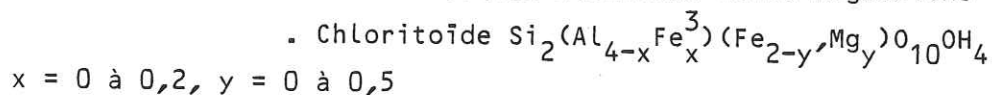
- Les minéraux silico-alumineux et alcalins:



- Les minéraux silico-alumineux calciques :



- Les minéraux silico-alumineux ferro-magnésiens :



Ce sont les minéraux ferro-magnésiens qui présentent les plus larges variations de composition. Dans ces minéraux, les substitutions en Fe et Mg varient (en % de Mg) de 2 à 26% dans le chloritoïde, de 20 à 80% dans les ferro-magnésiocarpholites et de 5 à 72% dans les chlorites. La répartition de Fe et Mg entre ces minéraux va donc être déterminante dans les



équilibres des phases.

La mise en évidence des relations entre les phases ferro-magnésien-  
nes sera donc probablement une des clés qui permettra la compréhension  
des phénomènes de transformation des roches alumineuses dans le métamor-  
phisme alpin.

## Chapitre IV

## ETUDE DES PARAGENESES : LES RELATIONS DES PHASES FERRO-MAGNESIENNES.

I - DEFINITION DU SYSTEME.

Le système étudié est constitué des éléments majeurs : Si-Ti-Al-Fe<sup>3</sup>-Fe<sup>2</sup>-Mg-Ca-Na-K-Li-C-O-H.

Ti, Na, K, Li ne déterminent qu'un seul minéral chacun, à savoir : rutile, paragonite, phengite, cookéite. Les phengites peu substituées ne font pratiquement pas intervenir Fe et Mg. Il en est de même de la cookéite qui est pauvre en ces éléments.

Fe<sup>3</sup>, Ca et CO<sub>2</sub> déterminent l'apparition des minéraux suivants : hématite, épidote, calcite et lawsonite.

Dans une première approche, on supposera :

- d'une part, que le système a toujours été fermé aux éléments extérieurs et que l'analyse chimique de la roche est représentative du système tel qu'il existait à l'époque des principales transformations métamorphiques,

- d'autre part, que la fugacité de l'oxygène était limitée au cours de la transformation, soit par la matière organique, soit par l'hématite.

Ceci nous permet d'étudier les relations des phases ferro-magnésiennes dans le système Si-Al-Fe<sup>2</sup>-Mg-H<sub>2</sub>O. Par la suite, nous examinerons le rôle possible de la réduction du fer au cours des transformations métamorphiques et son influence sur les paragenèses. Le rôle d'autres éléments comme Li sera également envisagé.

Dans le système Si-Al-Fe<sup>2</sup>-Mg-H<sub>2</sub>O, les minéraux rencontrés sont : quartz-diaspore-boehmite-pyrophyllite-kaolinite-chlorite Fe,Mg-sudoïte-Fe,Mg carpholite-chloritoïde. Fe<sup>2</sup> et Mg ne se partagent pas dans les minéraux de manière identique. Ce ne sont donc pas des éléments isomorphes et ils doivent donc être individualisés. Le quartz n'est pas toujours présent et il sera considéré comme un constituant déterminant. L'eau sera, par contre, prise comme un constituant en excès non déterminant. On montrera en effet, lors de l'étude des inclusions fluides, qu'elle provient du système sédimentaire et qu'elle est, au cours des événements métamorphiques, expulsée du système.

## II - LE SOUS-SYSTEME Si-Al.

Les associations observées (Tableau I<sub>11</sub>) sont :

- 1- kaolinite-boehmite
- 2- kaolinite-diaspore
- 3- diaspore-quartz-pyrophyllite
- 4- diaspore-pyrophyllite
- 5- quartz-pyrophyllite

Les associations 1 et 2 sont propres aux Préalpes, les associations 3, 4, 5 se rencontrent en Vanoise et Ligurie et la 5 est la seule connue dans les Alpes Apuanes.

L'équilibre de ces associations est régi par 5 réactions :

- 1- boehmite  $\rightarrow$  diaspore
- 2- kaolinite + quartz  $\rightleftharpoons$  pyrophyllite
- 3- kaolinite  $\rightleftharpoons$  pyrophyllite + diaspore
- 4- diaspore + quartz  $\rightleftharpoons$  kaolinite
- 5- diaspore + quartz  $\rightleftharpoons$  pyrophyllite

La présence d'associations à kaolinite + quartz ou kaolinite + diaspore (boehmite) est fort probable dans la roche sédimentaire. C'est d'ailleurs bien le cas dans les roches bauxitiques peu transformées des Préalpes. Les réactions classiques 1, 2 et 3 qui régissent l'apparition de la pyrophyllite et du diaspore à partir de ces associations semblent donc tout à fait applicables aux apparitions des assemblages métamorphiques.

L'équilibre diaspore + quartz est hypothétique. Rencontrée épisodiquement en Vanoise et Ligurie, cette association ne serait théoriquement stable que dans les domaines de HP et BT (Velde et Kornprobst, 1969 ; Day, 1976 ; Burt, 1976).

Quelle est donc la signification de cet assemblage ?

Afin d'amener une réponse à cette question, examinons le cas du gisement du Col du Mône en Vanoise occidentale.

Dans ce gisement, les trois assemblages quartz-pyrophyllite, diaspore-pyrophyllite, diaspore-quartz-pyrophyllite, sont présents.

\* L'association quartz-pyrophyllite est bien observable dans quelques roches et en particulier dans les schistes noirs à magnésiocarpholite. Ces deux phases sont en contact et bien distinctes.

\* L'association diaspore-pyrophyllite s'exprime dans des schistes alumineux à petits pisolithes concrétionnés. Dans ces roches, le diaspore est bien cristallisé. Les cristaux de petite taille (100-200 $\mu$ m) ont des formes très nettes en prismes orthogonaux ou pseudolosangiques fréquemment macclés. Ils sont en contact avec la pyrophyllite aussi bien dans la roche que dans les pisolithes où ils peuvent être localement concentrés. La pyrophyllite s'observe sous forme de fines baguettes ou de rosettes.

\* L'association diaspore-quartz-pyrophyllite est présente dans des bauxites massives à petits pisolithes concrétionnés. Le diaspore est peu abondant. Ses formes sont mal définies et peu distinctes. Les cristaux les mieux observables sont toujours inclus dans le chloritoïde, leur forme est globulaire. On ne les rencontre jamais dans les pisolithes concrétionnés qui sont uniquement constitués de pyrophyllite-quartz  $\pm$  chloritoïde. Le quartz, également peu abondant, remplit les espaces intercrystallins entre les baguettes de pyrophyllite. Dans ce gisement, les équilibres principaux semblent donc être ceux des assemblages à pyrophyllite-quartz et pyrophyllite-diaspore. Le diaspore en présence de quartz apparaît donc comme une phase résiduelle en déséquilibre.

L'assemblage quartz-diaspore peut donc provenir soit :

- 1- d'un assemblage détritique sédimentaire
- 2- d'un équilibre métamorphique de HP-BT précoce mais éphémère
- 3- d'une réaction métamorphique incomplète ayant libéré du quartz et n'ayant pas fait intervenir le diaspore, qui se serait comporté comme phase "réfractaire" inerte.

La première hypothèse, toujours possible, ne semble pas probable car la structure sédimentaire bien conservée n'est absolument pas typique d'un sédiment détritique.

Il n'existe pas d'argument permettant d'infirmer ou de confirmer la seconde hypothèse.

La troisième hypothèse est possible comme le montre le calcul suivant :

la roche est actuellement composée dans le système Si-Al-Fe-Mg de chlorite-sudoïte-quartz-diaspore-pyrophyllite. Si l'on suppose que la roche sédimentaire était constituée de kaolinite-diaspore-chlorite, les proportions (calculées) de chacun de ces minéraux étaient respectivement de 58, 4, 38% avec une chlorite magnésienne à 13%. Deux évolutions sont alors possibles :

1ère évolution : si la roche s'est bien équilibrée au cours de la transformation métamorphique et que toutes les phases initiales y ont participé, la composition minéralogique de la roche devient alors : chloritoïde 58%, pyrophyllite 27%, sudoïte 14,5% et quartz 0,5%. Dans cette association, le diaspore a complètement disparu et le quartz n'apparaît qu'en faible quantité.

2ème évolution : si, par contre, le diaspore n'intervient pas dans la réaction métamorphique et que seules la kaolinite et la chlorite réagissent, l'assemblage est alors constitué de : 61% de chloritoïde, 11,5% de sudoïte, 16% de pyrophyllite, 7,5% de quartz et 4% de diaspore.

Dans l'assemblage naturel, la quantité de sudoïte estimée est très faible et inférieure à celle calculée dans la 2ème évolution envisagée. Il faut cependant remarquer que la présence de ce minéral dépend de la substitution en Fe et Mg dans le chloritoïde. Une très légère augmentation en Mg (2-3%) dans ce dernier fait quasiment disparaître la sudoïte sans modification sensible de la quantité de quartz. La composition du chloritoïde utilisée dans notre calcul a été obtenue à la microsonde et n'est peut-être pas représentative de tous les chloritoïdes inclus dans le volume de roche qui a été analysé et que le calcul prend en compte.

En conclusion, la 2ème évolution présentée est la plus proche du système naturel et on peut considérer le diaspore comme une phase résiduelle du système sédimentaire. On a ici un exemple d'une inertie réactionnelle du diaspore vis-à-vis de la kaolinite au cours des transformations métamorphiques. Dans l'étude du système Si-Al-Fe-Mg, l'assemblage du quartz et du diaspore ne sera donc pas considéré comme un équilibre, ceci en accord avec les données expérimentales de Hemley et al. (1980).

Les seuls équilibres possibles seront donc :

kaolinite-quartz

kaolinite-diaspore

pyrophyllite-quartz

pyrophyllite-diaspore.

III - LE SYSTEME Si-Al-Fe-Mg.

a) Les associations rencontrées

Dans ce système à quatre constituants, la paragenèse divariante à l'équilibre ne peut être formée de plus de 4 phases.

La quarantaine d'associations observées en Vanoise-Ligurie-Alpes Apuanes (Tableau I<sub>11</sub>) sont contenues dans les 8 associations suivantes :

- 1- Chtd-Carph-Chl-Q
- 2- Chtd-Carph-Chl-Dia
- 3- Chtd-Carph-Chl-Py
- 4- Chtd-Carph-Dia-Py
- 5- Chtd-Carph-Q-Py
- 6- Chtd-Chl-Dia-Py
- 7- Chtd-Chl-Q-Py
- 8- Carph-Chl-Q-Py

Les associations 1, 2, 4, 6, 7, 8 se rencontrent en Vanoise, 3, 5, 6, 7, 8 en Ligurie et 7 dans les Alpes Apuanes.

Dans les Préalpes, la chlorite est la seule phase ferro-magnésienne, l'association représentative est : diaspore (boehmite)-kaolinite-chlorite.

Les associations rencontrées en Vanoise et Ligurie qui contiennent un nombre de phases supérieur à quatre sont des associations univariantes réactionnelles.

Il s'agit de :

- Chtd-Fe,MgCarph-Chl-Dia-Py  
 et  
 Chtd-Fe,MgCarph-Chl-Q-Py.

Dans les diverses associations présentées ici, la sudoïte n'apparaît pas. Ce minéral, incomplètement déterminé, n'est connu que dans une seule occurrence dans une des rares roches qui contiennent l'assemblage quartz-

diaspore (cf. précédemment). Il ne semble donc pas opportun, dans l'état actuel des données, de considérer ce minéral dans les relations des phases ferro-magnésiennes.

b) Le système Si-Al-Fe-Mg avant métamorphisme

La comparaison des roches alumineuses alpines avec celles d'autres régions aux caractéristiques sédimentologiques proches, l'observation de la pétrographie des sédiments alumineux alpins les moins transformés dans les Préalpes et les résultats de l'étude du système Si-Al, nous ont amené à la conclusion suivante :

Les transformations métamorphiques liées à l'orogénèse alpine se sont développées, dans les sédiments alumineux du Dogger briançonnais et Toscan, à partir d'associations minérales à kaolinite-chlorite-diaspore ou quartz. Toutes les compositions globales des roches rencontrées satisfont à cette conclusion. Elles peuvent toutes être représentées dans deux systèmes ternaires ayant pour pôle kaolinite-chlorite-quartz dans un cas et kaolinite-chlorite-diaspore (boehmite) dans l'autre. Le joint kaolinite-chlorite sépare les deux types de paragenèses (Fig. I<sub>26</sub>). Les rapports Mg/Fe+Mg des roches varient de 0,25 à 78% de Mg. La composition de la chlorite sera donc celle de la roche.

c) Les transformations métamorphiques

Les relations des phases ferro-magnésiennes vont dépendre de la teneur en Si et Al dans la roche et du partage de Fe et Mg dans les minéraux.

1. Le partage de Fe et Mg entre chloritoïde et Fe,Mgcarpholite:

- le chloritoïde est une phase généralement très ferrifère, cependant, dans les zones métamorphiques de haute pression, sa teneur en magnésium devient importante. Ainsi, dans les niveaux alumineux du massif du Grand Paradis, la substitution de Fe par Mg dépasse 50% (Chopin, 1979). Des travaux expérimentaux ont pu, par ailleurs, montrer que le Mgchloritoïde



était stable à très haute pression et qu'il pouvait remplacer la Mgcarpholite vers les plus hautes températures (Chopin et Schreyer, 1982).

- L'étude expérimentale, en conditions hydrothermales, de la stabilité des Fe,Mgcarpholites, montre de la même façon que le domaine de stabilité des magnésiocarpholites se situe à plus haute pression que celui des ferrocapholites (cf. 2ème partie).

- enfin, une étude en Crête du partage de Fe et Mg entre chloritoïde et Fe,Mgcarpholite le long d'un profil métamorphique de haute pression-basse température montre l'augmentation de la substitution magnésienne dans chacun de ces minéraux en fonction de la croissance des conditions de pression et température (Seidel, 1981).

On observe donc que la température et surtout la pression vont avoir un rôle important sur le partage de Fe et Mg entre chloritoïde et Fe,Mgcarpholite.

## 2. Les réactions d'apparition du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite.

Le système étant formé de quatre constituants déterminants, il doit donc être représenté dans un tétraèdre de composition. Cependant, afin de permettre une description aisée des diverses réactions possibles, le système Si-Al-Fe-Mg sera décomposé en deux représentations graphiques (Fig. I<sub>27</sub>):

- un triangle Si-Al-(Fe,Mg)
- un triangle (Al,Si)-Fe-Mg

L'apparition des assemblages à chloritoïde-Fe,Mgcarpholite à partir d'associations à chlorite en milieu silico-alumineux d'origine sédimentaire dépend de la composition de la roche :

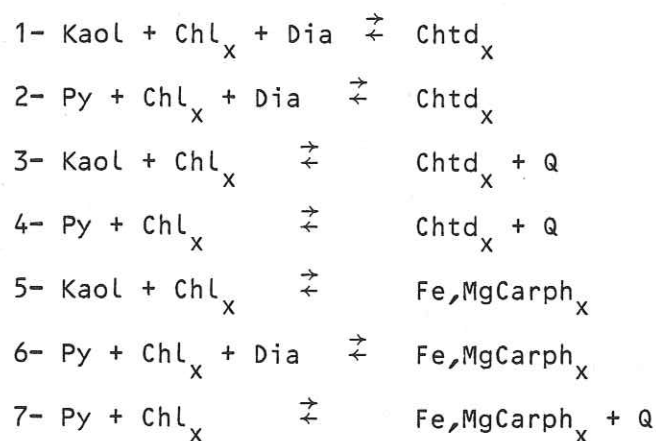
1er cas : la composition de la roche se place dans le domaine défini par les phases silico-alumineuses, le chloritoïde et la Fe,Mgcarpholite (Fig. I<sub>27</sub> domaine A). Dans ce cas, les phases silico-alumineuses en excès vis-à-vis de la réaction n'interviennent pas sur le partage de Fe et

Mg dans les phases ferro-magnésiennes, du moins dans une configuration donnée, c'est-à-dire excès de silice ou excès d'alumine vis-à-vis de la pyrophyllite ou la kaolinite.

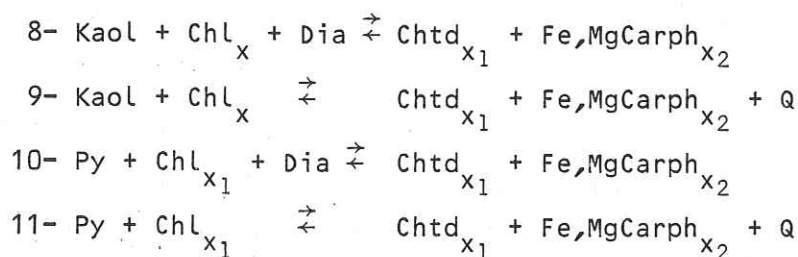
L'étude de ce cas se résume donc à l'étude des réactions intervenant pour des compositions placées sur le joint chloritoïde-Fe,Mg carpholite.

Il existe deux possibilités :

\* Le rapport Mg/Fe de la roche et les conditions thermodynamiques qui "contrôlent" le partage de Fe et Mg dans le chloritoïde et la carpholite permettent l'apparition d'une seule de ces phases (cas réalisé pour des compositions de la chlorite placées dans les secteurs a-b et c-d du domaine A, Fig. I<sub>27</sub>). Les réactions s'écrivent (x = rapport Mg/Fe) :



\* Le rapport Mg/Fe de la roche et les conditions thermodynamiques ne permettent plus l'apparition d'une seule phase et Fe et Mg se partagent entre chloritoïde et Fe,Mgcarpholite (cas des chlorites du secteur b-c du domaine A Fig I<sub>27</sub>).



La réaction entre Fe,Mgcarpholite et chloritoïde s'écrit :



2ème cas : la composition de la roche se place dans le domaine des compositions défini par chlorite, chloritoïde et Fe,Mgcarpholite (domaine B Fig. I<sub>27</sub>).

Dans ce cas, l'excès de Fe et Mg vis-à-vis des phases silico-alumineuses provoque l'apparition d'une chlorite. Cette chlorite aura un rapport Mg/Fe différent de celui de la chlorite initiale (excepté si les compositions de ces chlorites coïncident : point e Fig. I<sub>27</sub>). Le partage de Fe et Mg se fait alors entre deux ou trois phases ferro-magnésiennes et pour un même rapport Mg/Fe dans la roche, les compositions minérales ne seront plus les mêmes que dans le cas précédent. Les deuxièmes membres des réactions 1 à 11 décrites ci-dessus deviennent :

- . Réactions 1 à 4 :  $\text{Chtd}_{x_1} + \text{Chl}_{x_2} \pm \text{Q}$
- . Réactions 5 à 7 :  $\text{Fe,MgCarph}_{x_1} + \text{Chl}_{x_2} \pm \text{Q}$
- . Réactions 8 à 11 :  $\text{Chtd}_{x_1} + \text{Fe,MgCarph}_{x_2} + \text{Chl}_{x_3} \pm \text{Q}$

Toutes les réactions présentées précédemment découlent de l'étude des diagrammes de phases et sont toutes théoriquement possibles. Qu'en est-il en réalité et comment s'effectue dans le milieu naturel l'apparition des assemblages à chloritoïde et/ou Fe,Mgcarpholite ? En particulier, le chloritoïde et la Fe,Mgcarpholite pouvant provenir de réactions faisant intervenir soit la kaolinite, soit la pyrophyllite, ces deux possibilités ont-elles existé dans le domaine étudié ?

### 3. Nature de la phase silico-alumineuse réactive : kaolinite ou pyrophyllite ?

Dans les roches alumineuses étudiées ici, la kaolinite ne se rencontre que dans les Préalpes ; elle y est associée à la chlorite. Ailleurs, sa présence n'a jamais pu être mise en évidence dans les associations à chloritoïde ou Fe,Mgcarpholite. Mais peut-on exclure la participation de

la kaolinite dans les réactions d'apparition de ces phases ferro-magnésiennes ?

Examinons tout d'abord quelques exemples régionaux de transformations métamorphiques mettant en jeu la kaolinite, la pyrophyllite, la chlorite et le chloritoïde dans d'autres zones métamorphiques.

- En Suisse centrale, les conditions métamorphiques qui affectent des séries pélitiques progressent du Nord vers le Sud. Dans les secteurs de bas degré, les zones métamorphiques successives peuvent être représentées par les associations suivantes (Frey, 1974, 1978 ; Frey et al., 1980) :

kaolinite-chlorite  
pyrophyllite-chlorite + quartz  
chloritoïde-chlorite

L'apparition du chloritoïde se fait alors à partir de chlorite-pyrophyllite (Frey et Wieland, 1975).

- Dans les niveaux argilo-bauxitiques des Pyrénées Atlantiques, la pyrophyllite se développe dans des associations à kaolinite-diaspore-chlorite sans apparition du chloritoïde. Les conditions de ces transformations se situent aux limites de la diagénèse et du métamorphisme (Laroche, 1973).

La pyrophyllite apparaît donc à partir de la kaolinite dans un domaine où le chloritoïde n'est pas encore stable.

- Dans le domaine centre-armoricain, les conditions de transformations de séries grésopélitiques évoluent du Sud vers le Nord entre les conditions de la diagénèse et celles de l'épizone. On y observe les successions des associations minérales suivantes (minéraux du système Si-Al-Fe-Mg) du Sud au Nord :

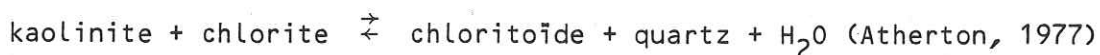
I - chlorite-kaolinite  
II - chlorite-pyrophyllite-kaolinite  
III - chlorite-chloritoïde

Dans la zone à pyrophyllite et en bordure de la zone à chloritoïde, la kaolinite coexiste encore avec la chlorite. La pyrophyllite et la kaolinite sont par contre complètement absentes de la zone à chloritoïde (Paradis, 1981). Dans ce secteur métamorphique, le chloritoïde peut donc apparaître conjointement à partir des associations à chlorite-kaolinite et chlorite-pyrophyllite.

- Le cas, plus complexe, des roches métamorphiques Dalradiennes de faciès greenschist dans les Highlands écossais peut également être pris en exemple.

Dans ce secteur, les zones métamorphiques sont représentées du Sud vers le Nord, successivement par les zones à chlorite, biotite, grenat puis staurotide. Le chloritoïde est présent à la bordure interne de la zone à biotite et dans la zone à grenat (Chinner, 1967 ; Atherton, 1977). Dans les zones de bas degré métamorphique (chlorite et biotite), la kaolinite coexiste avec la chlorite (Mc Namara, 1965 ; Atherton, 1977 ; Baltatzis, 1980). Dans les zones de plus haut degré métamorphique (zone interne de la zone à biotite et zone à grenat), la kaolinite coexiste avec le chloritoïde dans les nodules "chatoyants" (Shimmer aggregate, Chinner, 1967). Cette association est rétro-morphique et pourrait être due à la déstabilisation du staurotide (Atherton, 1977).

La pyrophyllite n' a jamais été rencontrée dans aucune de ces zones (Atherton, Baltatzis) et bien que l'origine de la kaolinite dans les zones métamorphiques de bas degré soit encore discutée (sédimentaire, Atherton ; rétro-morphose de la pyrophyllite, Baltatzis), son association avec la chlorite en bordure de la zone à chloritoïde et son association avec le chloritoïde dans les secteurs franchement rétro-morphiques, semblent donc être significatives. Par la suite, la réaction d'équilibre, soit prograde, soit rétrograde :



paraît être plus probable dans ce secteur que la réaction :



En conclusion de ces exemples régionaux, la disparition de la kaolinite et sa transformation en pyrophyllite semblent donc s'effectuer, dans le cas général, dans des conditions de métamorphisme de degré inférieur à celles de l'apparition du chloritoïde. Néanmoins, des particularités locales des conditions métamorphiques peuvent prolonger l'existence de la kaolinite dans le domaine de la pyrophyllite jusqu'aux limites des zones à chloritoïde.

Si, par ailleurs, on considère les travaux expérimentaux les plus récents sur le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (Hemley et al., 1980), on constate que la réaction de disparition de (kaolinite + quartz) en pyrophyllite s'effectue autour de 260°C tandis que celle de la transformation de la kaolinite seule en (pyrophyllite + diaspore) s'effectue autour de 300°C. Dans les milieux sous-saturés en quartz comme le sont les roches alumineuses de Vanoise et Ligurie, le champ de stabilité de la kaolinite sera donc plus grand. Dans ces conditions, la kaolinite peut-elle être encore présente dans le domaine d'apparition du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite ?

Il existe, en Vanoise occidentale et en Ligurie, de nombreux cas dans lesquels une chlorite coexiste encore avec la pyrophyllite en présence de Fe,Mgcarpholite et/ou chloritoïde. Dans la plupart de ces cas, la chlorite est une phase peu abondante, franchement résiduelle et sans disposition particulière qui puisse permettre la mise en évidence d'une chronologie de cristallisation entre d'une part pyrophyllite-chlorite et d'autre part chloritoïde-Fe,Mgcarpholite. Cette chronologie est, par contre, bien visible dans une bauxite rouge du Mt Antoroto en Ligurie. La roche, riche en oxyde de fer, est "hachée" par un réseau dense de fractures et d'ouvertures de tailles millimétriques à plurimillimétriques. Une association microcristallisée de pyrophyllite-chlorite et diaspore constitue, d'une part, la minéralogie de la roche matérialisée par ses oxydes et, d'autre part, le remplissage des fentes. Sur cet ensemble cristallisent des rosettes de chloritoïde et des grands prismes automorphes de Fe,Mgcarpholite. Ces minéraux sont surimposés aux structures et leur taille est telle qu'ils englobent fréquemment une fente et ses épontes. Leur cristallisation est donc

postérieure à ces structures et à leur remplissage. Dans ce cas, la kaolinite disparue précocement a été remplacée par la pyrophyllite et le diaspore. Les conditions de croissance du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite sont donc celles de l'assemblage pyrophyllite-diaspore.

En conclusion de l'ensemble de ces observations et remarques, on peut considérer définitivement que la kaolinite n'a pas participé aux réactions d'apparition des phases ferro-magnésiennes dans le domaine métamorphique étudié.

#### 4. Les paragénèses à l'équilibre.

Le système dans lequel les roches pourront s'équilibrer est formé des 6 minéraux suivants : pyrophyllite-quartz-diaspore-chlorite-chloritoïde-Fe,Mgcarpholite.

Comme nous l'avons montré précédemment, les associations pyrophyllite-chlorite et chloritoïde-Fe,Mgcarpholite sont critiques et s'excluent mutuellement. On peut donc définir, dans les domaines où le chloritoïde et la Fe,Mgcarpholite sont co-stables, quatre paragénèses à l'équilibre; il s'agit de : (Fig. I<sub>28</sub>)

chloritoïde-Fe,Mgcarpholite-pyrophyllite-diaspore

chloritoïde-Fe,Mgcarpholite-pyrophyllite-quartz

chloritoïde-Fe,Mgcarpholite-chlorite-diaspore

chloritoïde-Fe,Mgcarpholite-chlorite-quartz

c'est à dire les associations 1, 2, 4 et 5 que l'on rencontre en Vanoise et Ligurie, les associations 3, 6, 7, 8 où figurent chlorite et pyrophyllite étant alors interdites.

Comment peut-on interpréter l'existence de ces associations ? S'agit-il d'associations minérales provenant des réactions progrades d'apparition du chloritoïde ou de la Fe,Mgcarpholite qui n'auraient pas atteint leur terme ? La chlorite serait dans ce cas la phase résiduelle en déséquilibre. Ou s'agit-il de réactions provenant de la déstabilisation d'une des phases ferro-magnésiennes précédemment néoformée ? Dans ce cas c'est le chloritoïde ou la Fe,Mgcarpholite qui serait instable.

L'observation pétrographique de ces associations permet de classer dans le premier cas, les assemblages 3, 6 et 8, c'est à dire :

Chtd-Fe,MgCarph-Chl-Py

Chtd-Chl-Dia-Py

Fe,MgCarph-Chl-Q-Py

et de placer dans le second, l'assemblage 7, c'est à dire :

Chtd-Chl-Q-Py

Les trois premiers assemblages, peu nombreux (moins de 10 observations), se rencontrent en effet dans des secteurs où la Fe,Mgcarpholite et le chloritoïde sont bien exprimés et ne présentent aucune trace de déstabilisation. Il s'agit des zones de Vanoise occidentale et septentrionale et de la plupart des gisements ligures. Aussen de ces assemblages, la chlorite apparaît comme une phase résiduelle, généralement peu abondante et antérieure aux associations à Fe,Mgcarpholite et chloritoïde. Le cas des schistes noirs à Mgcarpholite-lawsonite et hydrocarbures de l'Aiguille de Chanrossa en Vanoise et le cas des bauxites rouges du Mt. Antoroto en Ligurie en sont des exemples (cf. paragraphe précédent).

Le dernier assemblage constitué de chloritoïde-chlorite-quartz-pyrophyllite est présent :

- en Vanoise méridionale, dans des metabauxites des séries de couverture écaillées et plaquées sur le socle à quelques dizaines de mètres des schistes à glaucophane,
- en Ligurie, dans les gisements de metabauxites les plus septentrionaux au Col de la Navovera,
- dans les métasédiments alumineux des Alpes Apuanes.

Examinons chacun de ces cas.

Les associations minérales des roches alumineuses de Vanoise méridionale sont composées de : Fe,Mgcarpholite, chloritoïde, chlorite, pyrophyllite, quartz, cookéite, phengite, paragonite, calcite et hématite.



Dans ces roches, la Fe,Mgcarpholite est manifestement instable et en voie de destruction. Les degrés de destruction du minéral varient d'une roche à l'autre et on peut observer différents aspects de sa disparition depuis les stades dans lesquels le minéral est quasiment intact (éch. Arc 776) jusqu'au stade où il a complètement disparu (éch. Arc 771 ou Arc 7710) en passant par les intermédiaires (Arc 774, Tableau I<sub>12</sub>).

Dans les cas où la destruction de la Fe,Mgcarpholite est peu intense, les minéraux néoformés conservent la forme du prisme, tandis que dans les cas où la destruction est plus importante, ils s'intègrent dans la foliation et la trace du prisme s'estompe. Les pseudomorphoses des prismes de Fe,Mgcarpholite sont composées de deux types d'associations qui dépendent de la teneur en lithium de la roche. Dans les milieux riches en lithium, il s'agit de : chlorite-quartz et cookéite. Dans les milieux plus pauvres, il s'agit de : chlorite-quartz-pyrophyllite et cookéite. Le chloritoïde, dans les deux cas, est présent à proximité.

Les conditions métamorphiques dans lesquelles la Fe,Mgcarpholite disparaît en Vanoise méridionale se situent donc dans le champ P-T de stabilité de la pyrophyllite. L'association d'une pyrophyllite avec une chlorite redevient possible. Dans ces conditions, le chloritoïde est toujours stable et l'association équilibrée est alors : chloritoïde-pyrophyllite-chlorite. La présence de Li en excès disponible dans la solution (nous verrons lors de l'étude des inclusions fluides que cela est bien le cas) masque une partie de la réaction et ne permet pas de connaître la nature de la phase alumino-siliceuse obligatoirement nécessaire pour équilibrer, avec la pyrophyllite et la chlorite, la composition de la Fe,Mgcarpholite.

Par le calcul, nous pouvons reconstituer la minéralogie de la roche sans considérer le lithium. Ainsi, dans L'échantillon Arc 774 où la Fe,Mgcarpholite est partiellement détruite et remplacée par des assemblages à chlorite-cookéite-quartz, les proportions minérales seraient :

\* dans un premier stade où la Fe,Mgcarpholite serait stable :  
 associations : chloritoïde(20%Mg)-carpholite(72%Mg)-chlorite(62%Mg)-quartz  
 proportions :            50%                                    20%                                    12%                                    18%

\* dans un deuxième stade où la Fe,Mgcarpholite est complètement détruite :

associations : chloritoïde(20%Mg)-chlorite(62%Mg)-quartz-pyrophyllite  
 proportions : 49% 22% 13% 16%

Les résultats de ces calculs confirment l'observation précédente, à savoir que la Fe,Mgcarpholite a pu exister dans un stade antérieur et qu'après changement des conditions métamorphiques, la nouvelle association stable est : chloritoïde-chlorite-quartz-pyrophyllite. On remarquera que le quartz est toujours en excès.

Au Col de la Navovera, en Ligurie, la situation est assez semblable à celle de la Vanoise. La Fe,Mgcarpholite peut se trouver en effet dans deux configurations : dans l'une, elle est intacte et associée à chloritoïde-pyrophyllite-diaspore-cookéite-muscovite-paragonite ; dans l'autre, elle est quasiment disparue et l'association est : chloritoïde-chlorite-pyrophyllite-quartz-cookéite-muscovite-lawsonite.

Le calcul nous donne pour ce dernier cas, où l'on note la présence de quartz, les proportions suivantes :

1er stade à Fe,Mgcarpholite stable :

association : chloritoïde(20%Mg)-Fe,Mgcarpholite(72%Mg)-pyrophyllite-quartz  
 proportions : 45% 5% 41% 9%

2ème stade à Fe,Mgcarpholite instable et disparue :

association : chloritoïde(20%Mg)-chlorite(62%Mg)-quartz-pyrophyllite  
 proportions : 45% 3% 8% 44%

Dans ce secteur, on retrouve, comme précédemment en présence de quartz, un assemblage à chloritoïde-chlorite-quartz-pyrophyllite où la Fe,Mgcarpholite est instable, alors qu'en présence de diaspore la Fe,Mgcarpholite est encore stable. Les conditions métamorphiques de la disparition de la Fe,Mgcarpholite en présence de quartz se situent donc dans le champ P-T de stabilité du couple diaspore-pyrophyllite.

Dans les Alpes Apuanes, la Fe,Mgcarpholite n'a jamais été mise en évidence. L'association représentative est : chloritoïde-chlorite-quartz-pyrophyllite, c'est à dire la même association qui découle de la déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite en Vanoise et Ligurie. Le calcul peut reconstituer une association fictive à Fe,Mgcarpholite dans les metabauxites des Alpes Apuanes. Ainsi, par exemple dans l'échantillon Alt 773, la minéralogie actuelle de la roche est (Tabl. I<sub>12</sub>) :

association : chloritoïde(22%Mg)-chlorite(70%Mg)-quartz-pyrophyllite  
 proportions :           54%                           22%                           1%                           23%

L'association fictive correspondante contenant la Fe,Mgcarpholite serait : chloritoïde-Fe,Mgcarpholite-chlorite<sup>+</sup>-quartz ou diaspore.

#### Remarque

La présence ou l'absence de diaspore ou quartz dépendent de la valeur de la substitution magnésienne. Ainsi, par exemple, pour une forte substitution dans les minéraux, la paragénèse sera (le cas ci-dessus des Alpes Apuanes) :

association : chloritoïde(20%Mg)-Fe,Mgcarpholite(78%Mg)-chlorite(60%Mg)-quartz  
 proportions :           55%                           29%                           7%                           9%

et pour une faible substitution, la paragénèse deviendra :

association: chloritoïde(3%Mg)-Fe,Mgcarpholite(45%Mg)-chlorite(20%Mg)-diaspore  
 proportions:           3,5%                           80%                           12,3%                           4,2%

Ceci tient au fait que les variations de composition en Fe et Mg dans les minéraux provoquent, dans le volume Si-Al-Fe-Mg, un déplacement des plans qui limitent les domaines à diaspore des domaines à quartz. Par conséquent, les glissements en composition du chloritoïde, de la chlorite et de la Fe,Mgcarpholite vont avoir pour effet de faire passer les roches, dont les compositions se situent à proximité de ces plans, du domaine à diaspore à celui du quartz dans le cas d'une augmentation de la teneur en Mg des phases ferro-magnésiennes et du domaine à quartz à celui du diaspore dans le cas inverse.

#### CONCLUSION

- Les quatre assemblages invariants à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde (1, 2, 4, 5) sont stables en Vanoise septentrionale et occidentale et dans les gisements méridionaux du Briançonnais ligure.

- en Vanoise méridionale et dans les gisements les plus septentrionaux ligures, les assemblages 2 et 5 qui contiennent la Fe,Mgcarpholite en présence de quartz deviennent instables par disparition de la Fe,Mgcarpholite. On est alors en présence d'un nouveau subfaciès à chloritoïde-chlorite-quartz-pyrophyllite que l'on retrouve également dans les Alpes Apuanes.

- les conditions de disparition de la Fe,Mgcarpholite se situent dans le champ de stabilité P-T du couple pyrophyllite-diaspore et le domaine de stabilité de la Fe,Mgcarpholite en présence de quartz est différent de celui où elle est associée au diaspore.

- dans le domaine où la pyrophyllite est stable, les réactions de disparition de la Fe,Mgcarpholite en présence de quartz sont donc les mêmes que celles de son apparition. (La Fe,Mgcarpholite étant exclusivement apparue à partir de pyrophyllite)

#### 5. Répartition de Fe et Mg entre les roches et les minéraux et entre les minéraux.

Nous avons observé précédemment que les minéraux ferro-magnésiens et en particulier la Fe,Mgcarpholite présentaient dans une même roche de larges variations de composition. Ces variations ont-elles une signification dans l'évolution métamorphique ?

Examinons pour cela la répartition de Fe et Mg entre roches et minéraux d'une part, et entre minéraux coexistants d'autre part.

#### . Les couples roches-minéraux

##### \* Les chlorites

Les chlorites présentent deux types de relations avec les roches (Fig. I<sub>29</sub>) :  
dans l'une, la teneur en magnésium de la chlorite dépend de celle de la roche et croît avec elle. La disposition de ces chlorites dans un diagramme donnant les rapports Mg/Mg+Fe dans la chlorite et la roche se fait à

peu près régulièrement de part et d'autre d'une droite de pente 1. Il s'agit de chlorites primaires des associations à chloritoïde et à chloritoïde-Fe,Mgcarpholite de Vanoise et Ligurie (□ sur la Fig. I<sub>29</sub>).

Dans l'autre, la teneur en magnésium de la chlorite est indépendante de celle de la roche et est fixée autour de 63 à 69% de Mg. Il s'agit des chlorites secondaires (\*) provenant de la destruction de Fe,Mgcarpholite en Vanoise méridionale et en Ligurie et des chlorites primaires (III) des associations à chloritoïde-pyrophyllite des Alpes Apuanes.

\* *Le chloritoïde*

Le chloritoïde peut se présenter dans quatre configurations ferro-magnésiennes (Fig. I<sub>30</sub>) :

(1) il constitue la seule phase ferro-magnésienne. Le rapport Mg/Mg+Fe dépend alors directement de celui de la roche et la disposition des valeurs dans un diagramme minéral/roche se fait le long d'une droite de pente 1 (+ dans la Fig. I<sub>30</sub>).

(2) il est associé à une chlorite primaire. La répartition des valeurs du rapport Mg/Mg+Fe dans le diagramme est régulière et se fait sur une droite de pente proche de 3 (x).

(3) il est associé aux Fe,Mgcarpholites. La répartition de Fe et Mg n'est plus régulière et les points représentatifs sont largement dispersés, mais toujours au-dessus de la droite de pente 3 (□).

(4 et 5) il est associé aux assemblages à chlorites secondaires-pyrophyllite (\*) provenant de la destruction de la Fe,Mgcarpholite en Vanoise et Ligurie, ou aux assemblages chlorites primaires-pyrophyllite (III) des metabauxites ligures. La teneur en magnésium des chloritoïdes est plus élevée que dans les cas précédents et n'est plus fonction de celle de la roche. Les valeurs se dispersent entre les deux droites de pente 1 et 3.

\* *La Fe,Mgcarpholite*

Les teneurs en magnésium et fer du minéral sont très dispersées. Les valeurs des rapports Mg/Mg+Fe sont cependant limitées dans un diagramme roche/minéral entre deux droites, l'une de pente 1, l'autre de pente voisine de 1/3 (Fig. I<sub>31</sub>).

. Les couples minéraux

\* *Le couple chlorite-chloritoïde*

Les relations entre chlorite et chloritoïde sont remarquablement linéaires. Les rapports Mg/Fe dans ces deux minéraux sont dans l'ensemble bien corrélés ; c'est dans le cas où le chloritoïde est associé à la Fe,Mgcarpholite que cette corrélation est la moins bonne (éch. C. Bassa 775a, 7 dans la Fig. I<sub>32</sub>). L'alignement des valeurs du rapport Mg/Fe autour d'une droite de pente 1/2 permet de montrer que l'équilibre est toujours atteint entre ces deux minéraux (Fig. I<sub>32</sub>). Cette pente correspond à la réaction d'échange :



La composition moyenne des chlorites rencontrées est bien, en effet, de :  $(\text{Si}_{2.8}\text{Al}_{1.2})[\text{Al}_{1.6}(\text{Fe,Mg})_4] \text{O}_{10} \text{OH}_8$  et celle du chloritoïde :  $\text{Si}_2\text{Al}_4(\text{Fe,Mg})_2\text{O}_{10}\text{OH}_2$  c'est à dire que la chlorite incorpore deux fois plus d'éléments ferro-magnésiens que le chloritoïde. D'autre part, le partage de Mg et Fe entre chlorite et chloritoïde est tel que :

$(\text{Mg/Mg+Fe})_{\text{Chl}} = 3 (\text{Mg/Mg+Fe})_{\text{Chtd}}$  comme le montre la Figure I<sub>33</sub>. Ceci correspond à un équilibre remarquable entre les deux minéraux.

\* *Le couple chlorite-Fe,Mgcarpholite*

L'association de ces deux minéraux à l'équilibre est rare. Elle n'existe en effet que dans les roches les plus riches en ferro-magnésiens et dans lesquelles la pyrophyllite a disparu. C'est le cas de l'échantillon ligure C. Bassa 775a.

La chlorite y est associée à de grands prismes de Fe,Mgcarpholite et de chloritoïde. Elle se dispose dans la foliation. C'est une chlorite verte dont les caractéristiques sont celles d'une chlorite primaire ( $Si/Al = 0,83$ ). Son rapport  $Mg/Mg+Fe$  assez constant se situe entre 25 et 27% tandis que celle de la Fe,Mgcarpholite varie de 56 à 68%. Ce cas étant le seul analysé, il n'est pas possible d'en tirer la règle du partage de Fe et Mg entre ces deux minéraux si ce n'est que la chlorite est plus ferreuse.

\* *Le couple Fe,Mgcarpholite-chloritoïde*

La dispersion du rapport  $Mg/Fe$  dans chacun de ces deux minéraux dans un même échantillon ne permet pas de définir une relation entre ces deux phases (Fig. I<sub>34</sub>).

Conclusion

. Dans le domaine à Fe,Mgcarpholite stable mais absente, la chlorite et le chloritoïde sont équilibrés entre eux et leurs teneurs en Fe et Mg sont fonction de celles de la roche. Le coefficient de partage de Mg et Fe entre chlorite et chloritoïde est égal à 3.

. Dans le domaine à Fe,Mgcarpholite stable et présente, le chloritoïde et la Fe,Mgcarpholite sont mal équilibrés. Leurs compositions sont, dans une même roche, très variables. Les écarts du rapport  $Mg/Fe+Mg$  peuvent atteindre 30% pour la Fe,Mgcarpholite et 6% pour le chloritoïde. Enfin, le chloritoïde n'existe que pour des valeurs du rapport  $(Mg/Mg+Fe)_{\text{roche}} / (Mg/Mg+Fe)_{\text{chloritoïde}}$  supérieur à 3.

. Dans les milieux où la Fe,Mgcarpholite n'est plus stable et où l'association Chtd-Chl-Py domine, les valeurs en Fe et Mg de la chlorite et du chloritoïde ne dépendent plus de celles de la roche. La substitution magnésienne du chloritoïde est, dans ces conditions, supérieure à celle des cas précédents.

6. Interprétation des relations roches/minéraux. Une approche des mécanismes réactionnels.

Les divers arguments présentés dans les paragraphes précédents ont montré que le métamorphisme évoluait au cours du temps. Cette évolution semble se traduire par une augmentation de la substitution magnésienne dans les minéraux. Nous allons tenter de donner une représentation théorique des relations des minéraux ferro-magnésiens en fonction des compositions des roches pour expliquer les observations précédentes.

. Relations roche-chloritoïde

Le partage d'un élément entre la roche et un minéral dans un système contenant plusieurs phases est régi par l'équilibre de ces phases. Nous prendrons comme exemple le partage de Fe et Mg entre le chloritoïde et la roche et nous nous placerons, pour simplifier le raisonnement, dans un système soit nettement alumineux, soit nettement siliceux. On est alors loin des limites entre les deux systèmes et le glissement en composition des phases ferro-magnésiennes ne nous fait pas basculer de l'un dans l'autre. Le système peut alors être schématisé dans un triangle (Si ou Al)-Fe,Mg, mais il faut cependant garder en mémoire que les équilibres se déplacent en réalité dans un volume et pas seulement dans un plan.

Au cours d'une évolution métamorphique qui provoque l'augmentation de la substitution magnésienne dans les minéraux, les relations entre la composition du chloritoïde et celle de la roche peuvent être représentées selon les schémas de la figure I<sub>35</sub>. Les associations pétrographiques vont dépendre des teneurs relatives en Mg, Fe, Si et Al que l'on peut traduire par les rapports  $Mg/Mg+Fe$ ,  $Si+Al/Mg+Fe$  et  $Si/Al$ .

Nous envisagerons trois stades métamorphiques. Dans les deux premiers, la Fe,Mgcarpholite est stable, les quatre subfaciès définis précédemment (1, 2, 4, 5) peuvent exister. Dans le dernier stade, la Fe,Mg carpholite n'est plus stable, le subfaciès représentatif est alors chloritoïde-chlorite-pyrophyllite  $\pm$  quartz ou diaspore.



### Stade 1 (Figure I<sub>35</sub>)

Dans les roches dont la composition se situe dans le secteur univariant A du triangle (1a), le chloritoïde associé à la pyrophyllite est la seule phase ferro-magnésienne, sa composition se déplace dans un diagramme roche/minéral (1b) sur une droite de pente 1.

Dans les roches situées dans le secteur bivariant B (1a), la chlorite est présente et la pyrophyllite a disparu. La composition du chloritoïde dépendra des rapports  $Si+Al/Fe+Mg$ ,  $Si/Al$  et  $Mg/Mg+Fe$  de la roche, sa composition se déplacera dans le diagramme (1b) dans un plan limité par la droite de pente 1 (chloritoïde seul) et la droite de pente 3 (chloritoïde associé à la chlorite pour un rapport  $Si+Al/Fe+Mg$  minimum égal à celui de la chlorite).

Dans les roches placées dans les secteurs invariants C et D (1a), la composition du chloritoïde sera fixée. La position du point, dans le diagramme roche/minéral (1b), se déplacera en fonction du rapport  $Mg/Mg+Fe$  sur une droite verticale. Si le rapport  $Mg/Mg+Fe$  est compris entre a et c, le point se situera sur le segment limité par les deux droites de pente 1 et 3. Si ce rapport est compris entre c et b, le point se situera sur le segment de droite placé au-dessus de la droite de pente 3.

Dans les roches situées dans les secteurs E ou F (1a), le chloritoïde ne pourra pas exister : c'est le domaine de la  $Fe,Mg$ carpholite associée soit à la pyrophyllite, soit à la chlorite. Dans le diagramme roche/minéral (1b), il y aura donc une composition de roche limite au-delà de laquelle le chloritoïde sera interdit. La position de cette limite dans le diagramme sera d'autant plus haute que les rapports  $Si/Al$ ,  $Mg/Mg+Fe$  des roches, auxquels il faut ajouter pour les roches du secteur invariant D (1a) le rapport  $Si+Al/Fe+Mg$ , seront proches de ceux de la  $Fe,Mg$ carpholite.

### Stade 2

Dans le deuxième stade métamorphique, la substitution magnésienne a augmenté. Aux valeurs près, la disposition du système est identique au cas précédent (2a et 2b).

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GEOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 B.P. 53  
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail: ptalour@ujf-grenoble.fr

### Stade 3

Dans un troisième stade métamorphique, la Fe,Mgcarpholite est instable et disparaît. Les secteurs A'' et B'' (3a) sont identiques aux secteurs A-B ou A'-B' définis précédemment. Les valeurs représentant le chloritoïde et sa roche dans le diagramme roche/minéral (3b), obéissent aux mêmes lois ; elles se limitent aux droites de pente 1 et 3. Pour le secteur invariant G, la composition du chloritoïde est fixée. Le point représentatif est situé sur le segment vertical compris entre les deux droites de pente 1 et 3.

Pour des compositions magnésiennes supérieures au point C'', le chloritoïde n'existe pas. L'association est dans ce cas pyrophyllite-chlorite. Dans le diagramme roche/minéral (3b), le domaine où le chloritoïde est interdit se situe directement au-dessus de la droite de pente 3. A ce stade, une progression des conditions du métamorphisme restant dans les limites de stabilité du chloritoïde, de la chlorite et de la pyrophyllite, ne changera pas la disposition du système. Seule, la substitution magnésienne continuera à croître.

Comparons maintenant les trois relations théoriques du chloritoïde avec sa roche (Fig; I<sub>35</sub>, 1b, 2b et 3b) avec le cas réel (Fig. I<sub>30</sub>).

On constate :

- que dans le domaine où la Fe,Mgcarpholite est stable, les valeurs représentant le chloritoïde ( ) associé à la Fe,Mgcarpholite, sont toutes situées au-dessus de la droite de pente 3,

- qu'il n'existe aucun point représentatif, dans ce même domaine, situé entre les deux droites de pente 1 et 3,

- que dans le domaine où le chloritoïde (\* et III) est associé à pyrophyllite-chlorite et dans lequel la Fe,Mgcarpholite n'est plus (ou pas) stable, les valeurs représentant le chloritoïde et sa roche se situent entre les deux droites de pente 1 et 3. La substitution magnésienne dans le chloritoïde est supérieure à celle des chloritoïdes du domaine à Fe,Mgcarpholite stable.

Remarque

On constatera que les valeurs représentant les chloritoïdes (x) associés aux chlorites seules se placent quasiment parfaitement sur la droite de pente 3. Ceci tient au fait que ces chloritoïdes sont ceux des chloritites à chloritoïde que l'on rencontre localement à la base du Dogger. La composition globale de la roche est alors proche de celle d'une chlorite, le rapport  $Si+Al/Fe+Mg$  est bien le minimum possible, et la règle est respectée.

Ces différentes observations permettent d'avancer :

- que les chloritoïdes apparus à chaque étape du métamorphisme ne se sont pas rééquilibrés et qu'ils gardent la trace de l'état thermodynamique du système qui existait à chacune de ces étapes,
- que les chloritoïdes associés à la Fe,Mgcarpholite sont toujours apparus dans un système invariant ayant les compositions du secteur limité par c et b (1a ou 2a Fig. I<sub>35</sub>), c'est-à-dire aux limites des secteurs à Fe,Mgcarpholite-pyrophyllite et Fe,Mgcarpholite-chlorite (secteurs E et F de la figure I<sub>35</sub>). Or, la composition de la Fe,Mgcarpholite est très variable car elle a, à l'instar du chloritoïde, conservé les compositions des états initiaux du système (les Fe,Mgcarpholites peuvent avoir des teneurs en magnésium très basses : 20% en Ligurie, 45% en Vanoise). Les secteurs de composition couverts par la Fe,Mgcarpholite des premiers stades de métamorphisme (1a) devaient donc être largement superposés aux secteurs limités par les droites c'-b' (2a) correspondant aux Mgcarpholites des derniers stades de métamorphisme.

L'évolution magnésienne de la Fe,Mgcarpholite au cours de la progression du métamorphisme déplace donc le secteur limité par c et b des domaines ferrifères vers les domaines magnésiens. La composition du chloritoïde étant, quelle que soit la valeur de cette substitution, tangente aux limites des secteurs à Fe,Mgcarpholite, le chloritoïde est donc une phase secondaire vis-à-vis de la Fe,Mgcarpholite. Il n'apparaît dans la roche que par déplacement de la substitution magnésienne de la Fe,Mgcarpholite. Ce phénomène impliquerait donc qu'à chaque étape métamorphique la Fe,Mgcarpholite se déstabilise et donne le chloritoïde par la réaction :



On constate également que les caractères de la substitution ferromagnésienne du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite sont les mêmes dans les roches où ces minéraux sont associés en l'absence de pyrophyllite et de quartz (éch. Bass 775 a, Rat 7818). La réaction magnésienne permettant l'apparition du chloritoïde. Cette phase ne peut être que la chlorite associée à une pyrophyllite. Ceci implique que la réaction ayant donné lieu à l'apparition antérieure de la Fe,Mgcarpholite à partir de chlorite et pyrophyllite n'a pas été complètement réalisée, laissant disponible de la chlorite et de la pyrophyllite. La réaction d'apparition de la Fe,Mgcarpholite et du chloritoïde se stoppera donc, au cours de la progression du métamorphisme, par épuisement de la chlorite ou de la pyrophyllite. C'est seulement dans les domaines métamorphiques où la Fe,Mgcarpholite devient instable et où la chlorite et la pyrophyllite réapparaissent que le chloritoïde peut de nouveau continuer à évoluer et à adapter sa substitution magnésienne aux conditions nouvelles du métamorphisme.

En conclusion, les seuls équilibres possibles entre les phases ferro-magnésiennes ne peuvent avoir lieu qu'en présence de pyrophyllite et de chlorite et la réaction Fe,Mgcarpholite  $\rightleftharpoons$  chloritoïde + quartz n'intervient pas.

. Relations roche-Fe,Mgcarpholite

L'ensemble du raisonnement précédent a été bâti sur l'exemple du chloritoïde. Il serait nécessaire pour le confirmer qu'un raisonnement identique mené sur la Fe,Mgcarpholite nous amène aux mêmes conclusions.

La géométrie du diagramme (Mg/Mg+Fe) roche / (Mg/Mg+Fe) carpholite est symétriquement inverse de celle établie pour le chloritoïde. Elle est présentée dans la figure I<sub>36</sub> qui se rapporte aux triangles 1a et 2a de la figure I<sub>35</sub>, les valeurs a,b,c étant les mêmes que dans la Fig. I<sub>35</sub>.

Dans le diagramme roche/minéral réel (Fig. I<sub>31</sub>), les points représentatifs de la Fe,Mgcarpholite et de sa roche se placent soit sur la droite de pente égale à 1, soit dans le domaine qui lui est immédiatement juxtaposé, c'est-à-dire dans le domaine qui correspond aux Fe,Mgcarpholites des secteurs E-F et des parties limitées par c et b des secteurs invariants C et D (ou E'-F' et C'-B') (Fig. I<sub>35</sub> 1a et 2a).

Le partage de Fe et Mg entre la chlorite et la Fe,Mgcarpholite n'est malheureusement pas connu. Il est donc difficile de savoir si la droite de pente 1/3 qui limite la Fe,Mgcarpholite dans le diagramme correspond à l'un des deux cas suivants :

- soit aux compositions des Fe,Mgcarpholites associées aux chlorites des roches ayant un rapport  $Si+Al/Fe+Mg$  minimum égal à celui de la chlorite (cas similaire à la droite de pente 3 réglant l'équilibre des chloritoïdes et des chlorites),

- soit à la limite du domaine à Fe,Mgcarpholite possible (apparition du chloritoïde dans les secteurs A et B ou A' et B', Fig. I<sub>35</sub> 1a et 2a).

Quoiqu'il en soit, la localisation des termes les plus ferreux des Fe,Mgcarpholites d'une même roche à proximité de la droite de pente 1 les place obligatoirement dans les domaines de composition définis par les secteurs E ou F (ou E' et F') et par les parties limitées par c et b (ou c' et b') des secteurs invariants C et D (ou C' et D') (Fig. I<sub>35</sub> 1a et 2a). Ces secteurs de composition correspondent exactement aux secteurs de cristallisation de la Fe,Mgcarpholite, définis précédemment par les caractéristiques du chloritoïde présent avec elle.

Or, dans aucun cas, y compris dans les stades les plus substitués, ce chloritoïde ne cristallise dans les parties des secteurs invariants C et D (ou C' et D') limités par a et b (ou a' et b'). Par conséquent, la Fe,Mgcarpholite n'y cristallise pas non plus et son apparition s'effectue toujours pour des compositions plus magnésiennes que celles représentées par c (ou c') (Fig. I<sub>35</sub> 1a et 2a).

La pente de la droite qui régit l'équilibre d'une Fe,Mgcarpholite avec une chlorite (1er cas cité ci-dessus) est donc dans le diagramme roche/Fe,Mgcarpholite égale ou inférieure à 1/3. Ceci se vérifie très bien dans le diagramme de la Figure I<sub>31</sub> où les Fe,Mgcarpholites les plus ferreuses ont, vis-à-vis de la droite de pente 1, deux types de localisation :

- dans la première, elles sont placées sur ou à proximité immédiate de cette droite. Il s'agit toujours des échantillons dans

Lesquels la chlorite n'est pas en excès vis-à-vis de la pyrophyllite (la chlorite est absente ou associée à la pyrophyllite, éch. Cdm 115, Por 777, Ac 776, Nav 773, Tableau I<sub>12</sub>). Dans ces roches, les Fe,Mgcarpholites les plus ferreuses ont donc obligatoirement cristallisé dans les conditions de composition équivalente au secteur E du triangle (1a ou 2a, Fig. I<sub>35</sub>). Ces Fe,Mgcarpholites sont donc antérieures aux chloritoïdes qui pourront apparaître par la suite (le chloritoïde est absent des échantillons les plus magnésiens Cdm 115 et Ch 763).

- Dans la seconde localisation, les Fe,Mgcarpholites les plus ferreuses sont éloignées de la droite de pente 1. Il s'agit ici des roches dans lesquelles la chlorite est en excès vis-à-vis de la pyrophyllite (chlorite encore présente en trace ou en abondance en l'absence de la pyrophyllite, éch. Bass 775A, Por 763 et Rat 7818, Tableau I<sub>12</sub>). Les Fe,Mgcarpholites ont donc cristallisé dans le secteur F ou dans la partie c-b du secteur invariant D (Fig. I<sub>35</sub> 1a).

Cette deuxième localisation est également celle des échantillons Ant 772 et Cdm 114 qui contiennent la pyrophyllite et le diaspore et dans lesquels la chlorite est absente. La Fe,Mgcarpholite y a donc cristallisé dès les premiers stades dans la partie c-b du secteur invariant C du triangle (Fig. I<sub>35</sub>), c'est-à-dire dans le même secteur que le chloritoïde. Dans ces roches, l'apparition de ces deux minéraux devait donc être simultanée. Ceci implique que, dans les premiers stades du métamorphisme, les secteurs E et F (Fig. I<sub>35</sub> 1a) à Fe,Mgcarpholite-pyrophyllite et Fe,Mgcarpholite-chlorite étaient moins étendus vers les pôles ferreux dans le domaine à diaspore que dans le domaine à quartz.

#### Conclusions.

Les conclusions tirées de l'exemple de la Fe,Mgcarpholite confirment bien celles obtenues à partir du chloritoïde, à savoir que le chloritoïde est une phase postérieure à la Fe,Mgcarpholite, dans les premiers stades de cristallisation, pour les roches dont les compositions se situent dans le domaine à quartz. Par contre, pour celles contenant le diaspore, la substitution de la Fe,Mgcarpholite vers le pôle ferreux était, dans les premiers stades, moins étendue et le chloritoïde a pu, dans ces roches, apparaître simultanément avec la Fe,Mgcarpholite.

Différence de comportement entre domaine à diaspore et domaine à quartz.

Ces conclusions ont conduit à mettre en évidence une différence de comportement entre les domaines à diaspore et à quartz. On peut ainsi observer que la substitution magnésienne du chloritoïde seul dans une roche à diaspore est supérieure, dans un même domaine métamorphique, à celle du chloritoïde associé à la Fe,Mgcarpholite dans une roche à quartz (Fig. I<sub>30</sub>, éch. Boch 760 (+) sur droite de pente 1).

Le problème de la limite entre les deux domaines, l'un à quartz, l'autre à diaspore, que l'on avait précédemment écarté, doit donc être reconsidéré. Ceci peut être justifié dans le volume Si-Al-Fe-Mg (Fig. I<sub>37</sub>) par le fait que les plans joignant le quartz aux chloritoïdes d'un côté ou le diaspore aux Fe,Mgcarpholites de l'autre peuvent respectivement recouper :

- d'une part, les plans joignant les chloritoïdes les plus ferreux (a sur la figure I<sub>36</sub>) aux Fe,Mgcarpholites les plus ferreuses (c),

- d'autre part, les plans joignant les chloritoïdes les plus magnésiens (b) aux Fe,Mgcarpholites les plus magnésiennes (d). (ces plans étant tous reliés soit à la pyrophyllite soit à la chlorite).

Un écart peut donc exister entre les substitutions magnésiennes du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite des domaines à quartz et celles des domaines à diaspore, et ceci pour les mêmes conditions du métamorphisme.

Cette disposition du système a pour conséquences que les champs de composition couverts par les secteurs à chloritoïde-pyrophyllite (A Fig. I<sub>35</sub>) et chloritoïde-chlorite (B) sont plus étendus dans le domaine à diaspore que dans le domaine à quartz. Corollairement, les champs de composition couverts par les secteurs à Fe,Mgcarpholite-pyrophyllite (E) et Fe,Mgcarpholite-chlorite (F) sont moins étendus dans le domaine à diaspore que dans le domaine à quartz. Cette disposition est donc bien en accord avec les données de l'observation (cf. précédemment).

Les chloritoïdes a et b et les Fe,Mgcarpholites c et d (Fig. I<sub>37</sub>), reliés d'une part à la pyrophyllite et d'autre part à la chlorite, définissent dans le système Si-Al-Fe-Mg un microvolume. Une roche dont la composition se placerait dans ce microvolume ne contiendrait ni diaspore ni quartz et la substitution ferro-magnésienne dans le chloritoïde et la Fe,Mgcarpholite ne dépendrait que de celle de la roche. Un exemple en est donné par l'échantillon Rat 7818 (Tableau I<sub>12</sub>) qui ne contient ni diaspore ni quartz. Les compositions du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite dans cette roche ne présentent aucune particularité qui puisse les différencier de celles observées dans d'autres roches. Les mécanismes d'apparition de ces phases ne semblent donc pas différents, dans le microvolume défini ci-dessus, de ceux existant dans le reste du système.

*En conclusion*, la disposition du système aux limites du domaine à quartz et du domaine à diaspore est telle qu'elle introduit entre ces deux domaines une différence de substitution magnésienne dans les chlorites et les Fe,Mgcarpholites qui cristallisent dans l'un ou dans l'autre. Cette disposition ne modifie pas, par contre, les mécanismes réactionnels. Les minéraux du domaine à diaspore sont plus magnésiens, pour une même valeur du métamorphisme, que ceux du domaine à quartz. Par conséquent, pour obtenir une même valeur de la substitution magnésienne, les conditions du métamorphisme devront être plus fortes dans le domaine à quartz que dans le domaine à diaspore.

#### 7. Rôle du lithium et de l'état d'oxydation du fer sur les assemblages métamorphiques.

##### \* Le lithium

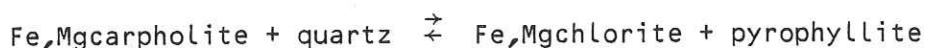
C'est une des singularités géochimiques des métasédiments alumineux de la chaîne alpine. Les teneurs y sont anormalement fortes (cf. chapitre II).

En Vanoise et en Ligurie, le lithium est uniquement incorporé dans la cookéite. Ce minéral est fréquemment associé à la Fe,Mg-



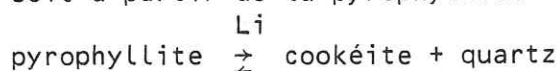
carpholite. Dans les zones où cette dernière est stable, les deux minéraux coexistent sans que l'un interagisse avec l'autre : les cookéites sont alors très pauvres en Fe et Mg. Par contre, dans les zones où la Fe,Mg carpholite est instable, la cookéite est présente dans les pseudomorphoses du prisme de ce minéral et, selon la teneur en lithium de la roche, elle y est associée ou non à la pyrophyllite. La teneur en Fe et Mg de la cookéite est alors plus forte que dans les zones précédentes. Dans ce dernier cas, le lithium intervient donc dans la réaction de déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite et il est alors disponible dans la solution.

La réaction de déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite, dans des roches contenant du quartz et en l'absence de lithium, s'écrit :



En présence de lithium, la cookéite peut apparaître de deux manières :

- soit à partir de la pyrophyllite

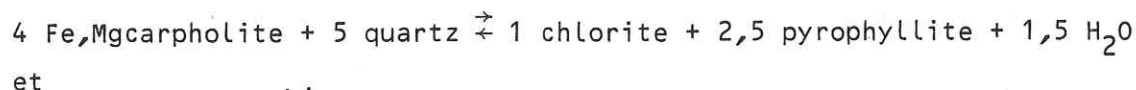


- soit directement à partir du Si-AL libéré par la destruction de la Fe,Mgcarpholite



Cette dernière réaction est la seule qui puisse expliquer les teneurs anormales en Fe et Mg de la cookéite, c'est donc elle qui est la plus probable.

Comparons les deux réactions de disparition de la Fe,Mg carpholite, l'une dans des roches sans lithium, l'autre dans des roches riches en lithium. Les bilans des réactions s'écrivent :



(la composition de la chlorite est  $(\text{Si}_3\text{Al}) \text{Al}_2(\text{Fe,Mg})_4\text{OH}_8\text{O}_{10}$ , le rapport de Si/Al de la chlorite devant être égal à 1 ; cf. Minéralogie).

La première réaction sans lithium libère de l'eau, la seconde où intervient le lithium est équilibrée en eau. Cette dernière réaction va donc être moins dépendante de la température que la première, elle sera surtout sensible aux variations de pression.

Or, dans un même secteur métamorphique (exemple Vanoise méridionale), la Fe,Mgcarpholite n'est pas plus stable dans les roches pauvres en lithium que dans celles où cet élément est abondant. L'influence du lithium sur les limites de stabilité de la Fe,Mgcarpholite n'est donc pas très importante.

\* *Le fer*

Dans la définition du système, le degré d'oxydation du fer a été supposé limité par la matière organique ou l'hématite selon les roches. Or, dans les premiers chapitres, nous avons montré que le degré d'oxydation des roches métamorphiques étudiées était inférieur à celui des roches équivalentes situées dans des régions non métamorphiques. Il est donc probable que le fer a subi une réduction au cours des événements métamorphiques. Est-il possible d'évaluer cette variation du degré d'oxydation de la roche ?

Nous allons comparer pour cela les roches non métamorphiques des Préalpes aux roches métamorphiques de Vanoise et Ligurie.

- tous les échantillons des Préalpes ont un taux de fer ferreux (défini par le rapport  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ ) inférieur à 50%, avec une valeur moyenne située autour de 36%.

- en Vanoise, 6 échantillons sur 34 analysés ont un taux de fer ferreux inférieur à 50% et en Ligurie, 2 échantillons sur les 7 analysés. Les taux moyens sont respectivement de 69% et 50%.

On peut définir un facteur de variation  $x$  du degré d'oxydation du fer par le rapport

$$x = \left( \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right)_{Red.}^* / \left( \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right)_{Ox.}^*$$

Ce facteur de réduction est de l'ordre de 1,5 à 2 entre les roches des Préalpes et les roches des régions métamorphiques citées. On peut donc

\* Red : milieu réduit après métamorphisme,  
Ox : milieu oxydé avant métamorphisme.

penser que, dans une région donnée, le degré d'oxydation était plus élevé dans les premiers stades du métamorphisme que dans les derniers. Au cours de l'évolution métamorphique, la quantité de fer ferreux dans la roche a augmenté et le rapport  $Mg/Mg+Fe^2$  de la roche, plus élevé dans les premiers stades que dans les derniers, a donc diminué. L'évolution du rapport  $Mg/Mg+Fe^2$  des roches est donc inverse de celle du rapport  $Mg/Mg+Fe^2$  des minéraux.

La variation du rapport  $Mg/Mg+Fe$  de la roche, entre deux stades du métamorphisme, peut être traduite, en fonction du degré d'oxydation, par :

$$D = \left( Mg/Mg + \frac{Fe^2}{x} \right)_{Ox} - \left( Mg/Mg+Fe^2 \right)_{Red}$$

pour différentes valeurs de  $x$  telles que 1,5, 2 et 3.

Sur la figure I<sub>38</sub>, on observe de façon générale que la valeur de  $D$  est d'autant plus élevée que la roche est plus riche en fer ferreux ( $Mg/Mg+Fe^2 < 50\%$ ). Pour un taux de réduction  $x = 1,5$ , le déplacement maximum (10%) est atteint pour une roche contenant 45% de Mg. Ce déplacement maximum augmente avec le taux de réduction mais s'applique à des roches qui s'appauvrissent en Mg :  $D$  passe de 17 à 28% pour des roches contenant 40 puis 35% de Mg.

Cette influence remarquable du degré d'oxydation du fer sur le rapport  $Mg/Mg+Fe$  dans la roche va nous permettre d'expliquer deux propriétés du système Si-Al-Fe<sup>2</sup>-Mg qui n'avaient pu être interprétées, à savoir : les variations de compositions des chloritoïdes et des Fe,Mgcarpholites dans les roches les plus ferreuses ou les plus magnésiennes des secteurs uni et bivariants et l'absence de chloritoïde dans les roches les plus ferreuses des secteurs invariants C et D de la figure I<sub>35</sub>.

- Dans les roches les plus ferreuses ou les plus magnésiennes, le chloritoïde et la Fe,Mgcarpholite sont respectivement les seules phases ferro-magnésiennes présentes. La composition de ces roches se trouve hors des secteurs invariants C et D de la figure I<sub>35</sub> et les

minéraux devraient avoir une composition fixe qui serait celle de la roche. L'exemple des échantillons de chloritoïde (Boch 760) et de Fe,Mg carpholite (Ch 763) (Tableau I<sub>10</sub> et Fig. I<sub>30</sub> et I<sub>31</sub>) montre qu'il n'en est rien. On peut donc penser que le rapport  $Mg/Mg+Fe^2$  dans la roche a varié par évolution de la quantité de fer ferreux.

Plus précisément, dans l'échantillon Ch 763 (qui contient de la matière organique), la dispersion maximum des rapports  $Mg/Mg+Fe^2$  des Fe,Mgcarpholites est de 14%. Si l'on suppose que le minéral a bien enregistré les différences de degré d'oxydation de la roche, ceci correspond alors à un facteur de réduction  $x = 2$  (pour une roche ayant une composition  $Mg/Mg+Fe^2 = 66\%$ ).

De la même façon, pour l'échantillon Boch 760 (qui contient de l'hématite), la dispersion maximum des rapports  $Mg/Mg+Fe^2$  des chloritoïdes est de 5%, ce qui correspondrait à un taux de réduction de  $x < 1,5$  (pour une roche ayant une composition  $Mg/Mg+Fe = 21\%$ ).

Les facteurs de 1,5 et 2 entre les taux d'oxydation ( $Fe^2/Fe^2+Fe^3$ ) des premiers et derniers stades du métamorphisme à chloritoïde ou à Fe,Mgcarpholite sont bien en accord avec ceux qui ont été estimés précédemment au cours de la comparaison entre les Préalpes d'une part et la Vanoise et la Ligurie d'autre part.

- La présence de chloritoïde, théoriquement possible dans la partie la plus ferreuse des secteurs invariants C ou D (Fig. I<sub>35</sub>), n'a jamais été observée. Peut-on en déduire que, dans les premiers stades du métamorphisme, aucune composition de roche n'ait existé dans ces secteurs ? On peut répartir les compositions des roches étudiées en deux grands groupes : dans l'un, les teneurs en  $Mg/Mg+Fe^2$  sont inférieures à 13%, dans l'autre elles sont supérieures à 32%. Les valeurs intermédiaires, rares, moins de 10% des observations, se situent autour d'une composition en  $Mg/Mg+Fe^2$  de l'ordre de 20%. Si l'on admet qu'au cours du métamorphisme les roches ont enregistré un facteur de réduction de l'ordre de 1,5, les valeurs du rapport  $Mg/Mg+Fe^2$  ne dépasseront pas 15 à 17% pour le premier groupe et se situeront au-delà de 42% pour le deuxième groupe et les valeurs intermédiaires atteindront 30%.

Il existera donc dans les premiers stades du métamorphisme un manque de représentativité des compositions ayant une teneur en Mg comprise entre 15 et 30%, ce qui confirme notre hypothèse.

L'ensemble des exemples présentés a permis de mettre en évidence le rôle très important de la réduction du fer au cours du métamorphisme à chloritoïde-Fe,Mgcarpholite.

Le taux de réduction du fer, plus fort en présence de matière organique qu'en présence d'hématite, provoque un déplacement du rapport  $Mg/Mg+Fe^2$  dans la roche qui va en sens inverse de celui que l'on observe dans les minéraux.

Ceci confirme les mécanismes réactionnels d'apparition du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite mis précédemment en évidence : dans les premiers stades du métamorphisme, la quantité de roches dans le domaine invariant est quasiment nulle tandis que, dans les derniers stades, la plupart des roches se situent dans ce domaine. L'association invariante chloritoïde-Fe,Mgcarpholite est donc bien une association du métamorphisme tardif.

#### IV - CONCLUSION.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont confirmé les hypothèses émises à la suite des études minéralogiques à savoir que *les phases ferro-magnésiennes sont les plus sensibles aux modifications des équilibres.* L'étude de leurs relations de phases a permis la compréhension des phénomènes de transformation des roches au cours du métamorphisme alpin. En particulier, nous avons pu retracer l'histoire métamorphique des roches grâce aux relations de la Fe,Mgcarpholite, du chloritoïde et de la chlorite associés à des phases silico-alumineuses.

Au cours de cette évolution, les phases minérales se succèdent et, dans le cas particulier du chloritoïde et de la Fe,Mgcarpholite, les vitesses de réaction d'apparition sont plus lentes que celles d'évolution des paramètres métamorphiques. A chaque étape du métamorphisme, ces minéraux ne se sont pas rééquilibrés et conservent par leur composition les états initiaux du système.

De façon générale, on peut définir trois faciès métamorphiques qui se succèdent, selon les lieux, dans l'espace ou dans le temps.

- . Un faciès à pyrophyllite-chlorite
- . un faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde
- . un faciès à chloritoïde-chlorite-pyrophyllite

*Le faciès à pyrophyllite-chlorite* n'est plus stable dans aucune des régions étudiées. Il est conservé en relique en quelques points de la Vanoise et de la Ligurie. C'est le faciès qui succède directement au cours du temps aux assemblages sédimentaires à kaolinite-chlorite qui sont ceux des Préalpes.

*Le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde* est typique du métamorphisme des zones de couverture les plus externes du Briançonnais de Vanoise et de Ligurie. Il est stable et largement représenté en Vanoise septentrionale et occidentale et dans les gisements les plus méridionaux de Ligurie. Il n'est pas stable dans les Alpes Apuanes et disparaît dans les zones internes de la Vanoise (Vanoise méridionale) et de Ligurie (gisements les plus septentrionaux). Il est dans ces deux derniers secteurs conservé en relique.

*Le faciès à chloritoïde-chlorite-pyrophyllite* remplace en Vanoise et Ligurie internes le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde. C'est le seul faciès présent dans les Alpes Apuanes.

C'est en Vanoise et Ligurie internes que le cheminement métamorphique des roches au cours du temps a permis la succession complète de ces trois faciès. Ailleurs, en Vanoise et Ligurie externes, seuls les deux premiers faciès se sont relayés et dans les Alpes Apuanes rien ne permet d'affirmer que le second faciès ait pu exister.

Les conditions du métamorphisme sont toujours celles du champ de stabilité P-T de la pyrophyllite et plus précisément pour le Briançonnais celles du couple pyrophyllite-diaspore.

## Chapitre V

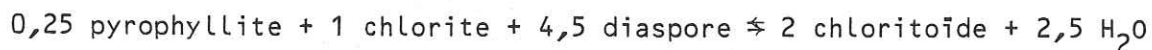
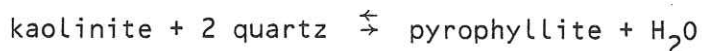
## LES FLUIDES.

Dans les mécanismes réactionnels mis en évidence dans le chapitre précédent, le rôle des fluides n'a été qu'effleuré. Leur importance est pourtant grande et se manifeste sous les aspects suivants :

- un aspect chimique dans le bilan des réactions minérales,
- deux aspects physiques sous la forme de minéralisations dans les fentes et d'inclusions fluides dans les minéraux.

I - LE BILAN EN EAU DES REACTIONS.

Un certain nombre des réactions décrites libèrent de l'eau. C'est le cas des réactions suivantes :





deux autres en consomment, il s'agit :

$1,25 \text{ pyrophyllite} + 1 \text{ chlorite} + 2,5 \text{ diaspore} + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{ Fe,Mgcarpholite}$   
et

$2,5 \text{ pyrophyllite} + 1 \text{ chlorite} + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{ Fe,Mgcarpholite} + 5 \text{ quartz}$

Or, nous avons observé dans les premiers chapitres que le degré d'hydratation de la roche était directement corrélé à la teneur en aluminium et à l'inverse du degré métamorphique. C'est-à-dire que la roche est d'autant plus riche en eau qu'elle est plus alumineuse et moins métamorphique. Par conséquent, les roches les plus alumineuses qui sont également le plus souvent riches en fer et lessivées en magnésium vont, dans les premiers stades du métamorphisme, lors de la cristallisation de la pyrophyllite, du diaspore et du chloritoïde, libérer les plus fortes quantités d'eau. Par contre, les roches les plus alumineuses et plus magnésien-nes dans lesquelles la Fe,Mgcarpholite va apparaître, en libéreront moins ou pas du tout.

Nous pouvons donc prévoir :

- que les roches riches en Fe,Mgcarpholite et en quartz ne portent pas de trace importante des mécanismes d'expulsion de l'eau, excepté dans les zones plus internes dans lesquelles la Fe,Mgcarpholite se déstabilise et donc libère de l'eau ;

- et que les roches riches en chloritoïde, diaspore et pyrophyllite sont, au contraire, fortement marquées par les mécanismes d'expulsion de l'eau.

On constate, en effet, que les fissures minéralisées les plus abondantes se situent :

- dans les zones externes de la Vanoise, dans des roches à diaspore-chloritoïde-pyrophyllite (gisement du Roc Merlet, du Ravin du Prioux, de l'Aiguille du Rateau en Vanoise occidentale ou du Mt Bochor en Vanoise septentrionale) ;

- et dans les zones internes dans des roches où la Fe,Mgcarpholite est instable en présence de quartz (gisements du glacier de l'Arcellin en Vanoise méridionale).

## II- LA MINÉRALOGIE ET LA STRUCTURE DES FENTES.

C'est en Vanoise que la fracturation et la minéralisation des fentes sont le mieux exprimées. Le volume représenté par les fentes n'est pas négligeable vis-à-vis de celui des roches encaissantes. Les niveaux bauxitiques dépassent rarement 3 ou 4 mètres d'épaisseur, la largeur des fractures s'échelonne du millimètre au décimètre et leur longueur de quelques centimètres à plusieurs mètres. La densité des fractures peut localement être élevée.

Les fentes sont minéralisées principalement par les phases du système Si-Al-Li-Na-K (quartz-diaspore-pyrophyllite-cookéite-paragonite-muscovite). Les minéralisations à minéraux ferro-magnésiens sont rares et de faible extension et la proportion de ces minéraux (chlorite et chloritoïde) est négligeable vis-à-vis des précédents. Le remplissage est souvent monominéral. Les minéraux les plus abondants sont le quartz et la pyrophyllite qui peuvent à eux seuls combler les fractures les plus volumineuses.

Les minéraux des fentes peuvent être classés en deux groupes :

- l'un, formé de muscovite et de paragonite,
- l'autre, de cookéite-quartz-diaspore-pyrophyllite,

Soit un groupe de minéraux qui, par leurs relations avec la roche encaissante, apparaissent comme extérieurs au système : les minéraux sodi-potassiques et un deuxième groupe de minéraux qui sont ceux de la roche encaissante : les minéraux silico-alumineux et lithinifères.

Ce classement se justifie par les observations suivantes :

La paragonite et la muscovite se développent en fentes dans des roches pauvres en alcalins et riches en minéraux silico-alumineux (pyrophyllite). Elles n'existent jamais dans des fentes de roches dépourvues de pyrophyllite comme le sont les quartzites à chloritoïde, certaines diasporites ou les roches uniquement constituées de phases ferro-magnésiennes. Dans quelques roches, la muscovite ou la paragonite cristallise, dans les fentes, en détruisant la phase ferro-magnésienne située en bordure de la fracture. Ceci est bien visible dans des roches où la fissuration est suffisamment pénétrative pour permettre à la solution de s'infiltrer intimement

Un exemple en est donné dans une bauxite à chloritoïde du Mont Bochor où l'on peut observer la disparition, à proximité des fissures, des rosettes de chloritoïde et leur pseudomorphose en paragonite, diaspore et hématite. Dans ces exemples, le bilan des réactions se résume bien à un apport de sodium et de potassium depuis l'extérieur du système. Ces deux éléments réagissent alors avec le silicium et l'aluminium présents sur place.

Par contre, les fentes à cookéite, quartz, diaspore et pyrophyllite se développent dans des roches qui contiennent ces minéraux en abondance et la composition minéralogique de la fente reflète toujours celle de la roche encaissante. Ainsi, par exemple les fentes à cookéite se rencontrent dans des roches à cookéite, les fentes à diaspore dans des roches à diaspore et de même pour le quartz et la pyrophyllite. La migration de Si, Al et Li est donc locale, ces éléments appartiennent en propre au système.

Les différentes phases sont parfois associées dans une même fracture. La disposition du système n'est alors pas quelconque comme le montrent les trois exemples ci-dessous, choisis parmi les plus représentatifs :

- Dans le ravin des Prioux en Vanoise occidentale (vallée de Pralognan), une fente minéralisée de taille centimétrique est ouverte dans une metabauxite rouge à chloritoïde-cookéite-diaspore-pyrophyllite-hématite. La structure de son remplissage est schématisée Fig. I<sub>39a</sub>. Elle est constituée de bandes quasiment monominérales, parallèles aux épontes. On y distingue au contact de l'éponte une bande de cookéite, suivie vers le centre d'une zone à pyrophyllite dans laquelle s'injectent des biseaux de paragonite. De grandes baguettes poecilithiques de diaspore se disposent en travers des différentes zones minérales.

- Dans le même gisement et dans une roche similaire, on observe une fente constituée de cookéite-pyrophyllite-calcite (Fig. I<sub>39b</sub>). Là encore, la cookéite est disposée au contact immédiat de la roche encaissante en une bande épousant la structure de l'éponte et les rosettes de pyrophyllite forment l'essentiel du coeur de la fissure. De grands rhomboèdres de calcite

et des cristaux de quartz cristallisent au sein de cette zone à pyrophyllite.

- Un autre exemple d'une fente ouverte dans une metabauxite rouge à pyrophyllite-chloritoïde-cookéite-hématite-diaspore-paragonite-muscovite de l'Aiguille du Rateau en Vanoise occidentale (vallée de Courchevel) nous montre la structure suivante (Fig. I<sub>39c</sub>) : la fissure de taille décimétrique est comblée par une masse de pyrophyllite injectée de filonnets de calcite et d'ankérite. Les épontes sont tapissées d'une fine couche (1/2 centimètre) de cookéite dont les feuillets sont disposés normalement aux épontes. Des fragments, de taille centimétrique, de la roche encaissante sont dispersés au coeur de la masse de pyrophyllite. Chacun de ces fragments est auréolé d'une couronne de cookéite dont les feuillets rayonnent.

Dans ces trois exemples, la libération des éléments dans les structures ouvertes n'est pas quelconque. Les liquides chargés en Si, Al et Li s'appauvrissent au cours du temps, tout d'abord en Li après cristallisation de la cookéite, puis en Al ou Si après la cristallisation de la pyrophyllite. Le quartz ou le diaspore apparaissent en dernier, selon la concentration en Si ou Al du milieu. Na et K interfèrent épisodiquement avec ce mécanisme, dans le stade à pyrophyllite, avec apparition principalement de la paragonite et plus rarement de la muscovite. On est donc bien en présence de phénomènes où l'activité de transport de Si, Al, Li, Na et K est très importante.

La paragonite et la muscovite qui matérialisent les migrations de Na et K n'ont pas de relation avec la roche encaissante : les différences des teneurs en Na et K entre la roche et la fente sont grandes. L'origine de Na et K est donc lointaine.

Des travaux antérieurs dans la même zone métamorphique (Saliot, 1978) ont montré l'importance de la migration régionale des fluides sodi-potassiques sursalés ayant pour origine les séries évaporitiques. Le système alumineux étudié ici est toujours structuralement très proche des masses évaporitiques mises en place par la tectonique (quelques dizaines de mètres à

quelques centaines de mètres au maximum, Ellenberger, 1958 ; Goffé, 1975). Les transports de Na et K évoqués peuvent donc avoir leur source dans les fluides sursalés d'origine évaporitique.

Ces migrations de Na et K sont donc indépendantes de celles de Si, Al et Li qui sont prélevés sur place et dont le transport se fait à l'échelle du gisement.

Ces conclusions rejoignent alors les observations géochimiques (chapitre II) qui avaient montré que le lithium est indépendant de Na et K, mais strictement associé au système silico-alumineux.

### III - LES INCLUSIONS FLUIDES.

Les observations sur les inclusions fluides n'ont pu être effectuées qu'en Vanoise où l'abondance des fentes minéralisées et la taille des inclusions a permis leur étude. Ailleurs, en Ligurie et dans les Alpes Apuanes, les fentes minéralisées sont rares. Les inclusions qu'on y rencontre, en roche ou en fente, sont, par leur taille ( $< 5\mu\text{m}$ ), difficilement observables. La microthermométrie des inclusions fluides a été effectuée sur une platine Cheixmeca par N. Guilhaumou.

#### A - DESCRIPTION

On peut distinguer trois types d'inclusions fluides distribuées dans trois minéraux hôtes, il s'agit :

- d'inclusions à eau pure ou salée (avec ou sans cube de sel) dans le quartz et le diaspore,
- d'inclusions à hydrocarbures dans le quartz,
- d'inclusions à  $\text{CO}_2$  dans la calcite.

#### 1. Les inclusions aqueuses

a) Les inclusions des diaspores des fentes de Vanoise occidentale (Roc Merlet, région de Courchevel).

Les diaspores, en prismes plurimillimétriques, sont disposés normalement aux épontes de fentes ouvertes en échelon dans des bauxites rouges massives à chloritoïde-diaspore-muscovite-paragonite-cookéite-

hématite. La minéralogie de la fente est, à l'exception du chloritoïde, identique à celle de la roche. Dans les prismes de diaspore, peu clivés, les inclusions de petite taille ( $< 20\mu\text{m}$ ) sphériques sont fréquentes. Ce sont des inclusions biphasées (liquide-vapeur).

La teneur en sel de l'eau est supérieure à 23,3% d'équivalent NaCl, l'hydrohalite n'y apparaît cependant pas. Les températures d'homogénéisation s'étalent de 105 à 124°C avec un maximum à 122-123°C (Fig. I<sub>40</sub>).

*b) Les inclusions des quartz des quartzites à chloritoïde de Vanoise Est occidentale (massif de Portetta, Pralognan la Vanoise).*

Ces quartz se situent dans des associations à chloritoïde-muscovite-chlorite-hématite. La roche est massive et peu foliée. Les inclusions biphasées (liquide-vapeur) sont petites ( $< 25\mu\text{m}$ ) et nombreuses.

L'eau de ces inclusions est peu salée ou pure (0 à 3% équivalent NaCl). Les températures d'homogénéisation s'étalent de 130 à 150°C avec un maximum à 130-135°C (Fig. I<sub>41</sub>).

*c) Les inclusions des quartz en fente dans les niveaux alumineux de Vanoise méridionale (Aiguille de l'Arcellin, région de Pralognan).*

Les fentes larges (pluricentimétriques à pluridécimétriques) en échelon sont ouvertes dans des roches à chloritoïde-muscovite-paragonite-cookéite  $\pm$  Fe, Mg carpholite instable  $\pm$  chlorite  $\pm$  quartz  $\pm$  pyrophyllite. Elles sont remplies par des cristaux de quartz pyramidés et translucides au coeur de la fente, du quartz massif et laiteux aux épontes, des chlorites Fe-Mg et des cookéites en rosettes plurimillimétriques dispersées entre les cristaux de quartz.

Les inclusions sont plus grandes que dans les exemples précédents ( $< 100\mu\text{m}$ ). Elles sont biphasées (liquide-vapeur) ou triphasées (liquide-vapeur-cube de sel). Les salinités, les températures d'homogénéisation et de dissolution du cube de sel sont très variables.

*. inclusions biphasées*

Les salinités des inclusions à deux phases varient quasiment en continuité depuis des teneurs de 5% jusqu'à des teneurs dépass-

sant 23,3% d'équivalent NaCl (apparition des hydrohalites) avec trois maxima : 9-10%, 16-17% et 23,3% et plus (Fig. I<sub>42</sub>).

Les températures d'homogénéisation s'étalent de 97 à 150°C avec deux maxima entre 110-120°C et 140-150°C (Fig. I<sub>43</sub>).

Il n'existe pas de relation entre les salinités et les températures d'homogénéisation. On relève, par exemple, des salinités variant de 9 à 24% pour des températures d'homogénéisation comprises entre 110 et 120°C.

#### *. inclusions triphasées*

Les températures d'homogénéisation des phases liquide et vapeur et les températures de dissolution du cristal de sel dans les inclusions triphasées varient respectivement de 80 à 155°C et 129 à 191°C (Fig. I<sub>44</sub>). Pour chaque inclusion, les différences de température entre ces deux valeurs sont également très dispersées, elles s'échelonnent entre + 6 et + 89°C. L'examen de chacun des cas ne permet pas de mettre clairement en évidence une règle d'évolution entre ces données. Néanmoins, on peut estimer grossièrement que les différences les plus grandes correspondent aux températures d'homogénéisation les plus basses, tandis que les différences les plus petites correspondent aux températures d'homogénéisation les plus hautes.

La distribution des différents types d'inclusions et des températures d'homogénéisation qui les caractérisent est anarchique dans les fentes et dans les cristaux. Par exemple, les inclusions les plus pauvres en sel et les inclusions saturées peuvent coexister à quelques dizaines de microns les unes des autres dans un même cristal.

## 2. Les inclusions à hydrocarbures

Ces inclusions existent dans les quartz des roches riches en matière organique de Vanoise occidentale. La nature des hydrocarbures inclus sera abordée lors de l'étude de la matière organique (cf. chapitre suivant). Les quartz hôtes font partie des associations à magnésiocarpho-

lite-pyrophyllite-muscovite-lawsonite. Ce dernier minéral peut être également inclus dans les mêmes quartz.

Les hydrocarbures coexistent avec une solution aqueuse et sa vapeur. Le mélange de ces deux fluides est hétérogène et s'effectue en toutes proportions. On peut ainsi observer des inclusions petites ( $<20\mu\text{m}$ ), sphériques, biphasées contenant une eau quasiment pure (température de la glace 0 à  $-3^\circ\text{C}$ ). Les températures d'homogénéisation varient de 95 à  $124^\circ\text{C}$  avec deux maxima très nets, l'un autour de  $100^\circ\text{C}$ , l'autre autour de  $120^\circ\text{C}$ . Aucune mesure n'a pu être faite sur l'eau associée à une phase hydrocarbonée dans les autres inclusions (cf. chapitre suivant).

### 3. Les inclusions à $\text{CO}_2$

Elles ont été rencontrées dans les calcites en fente dans les niveaux alumineux de Vanoise méridionale (Petit Marchet). Les roches encaissantes sont constituées de chloritoïde-muscovite-quartz-pyrophyllite-épidote (clinozoïsite)-chlorite-hématite. Dans la fente, la calcite est associée à l'ankérite et à la pyrophyllite.

Les inclusions les plus grosses ( $20-30\mu\text{m}$ ) renferment du  $\text{CO}_2$  probablement pur (température d'homogénéisation en phase liquide +  $24^\circ\text{C}$ , température de fusion  $-56^\circ\text{C}$ ). D'autres inclusions très petites, dans le même cristal, contiennent de l'eau.

## B - INTERPRETATION

Les caractéristiques chimiques différentes des fluides inclus (eau pure-eau salée) correspondant à des localisations structurales et chronologiques différentes (roches-fentes minéralisées) permettent de partager les fluides en deux groupes :

- . Les fluides des roches
- . Les fluides des fentes



a) Les fluides des roches

Les fluides inclus dans les roches étudiées sont des eaux presque pures associées ou non à des hydrocarbures. De façon générale, on sait que, dans les roches des domaines à hydrocarbures, les phases organiques sont accompagnées par des eaux riches ou saturées en sel (eau de mer confinée par la diagénèse). Ceci est contraire à nos observations et il faut imaginer un processus appauvrissant le fluide en sel dissous.

Deux hypothèses sont possibles :

. On peut supposer que les sels ont été lessivés par des eaux douces, mais alors, de la même façon, on ne devrait plus retrouver les hydrocarbures.

. On peut supposer que les ions Na, K, Ca, Mg des fluides primaires ont été incorporés dans les minéraux au cours de la diagénèse et du métamorphisme. Quant aux hydrocarbures, on constate que :

- les roches les plus riches en hydrocarbures sont celles dans lesquelles la Fe, Mg carpholite et le quartz sont abondants, minéraux dont l'apparition consomme de l'eau, d'où conservation des hydrocarbures ;

- par contre, les roches situées dans les gisements à hydrocarbures qui contiennent du chloritoïde et du quartz dont l'apparition se fait avec expulsion d'eau contiennent peu ou pas d'hydrocarbures liquides. Les eaux expulsées ont pu entraîner les hydrocarbures (cf. chapitre sur la matière organique).

Cette deuxième hypothèse est la plus probable. Les eaux douces, équilibrées avec les minéraux de fin de métamorphisme, ont donc des teneurs en ions dissous qui dépendent des solubilités des minéraux, c'est-à-dire des teneurs très faibles non décelables en microthermométrie.

*En conclusion*, il semble que, dans le système alumineux étudié, les roches ne reçoivent pas d'eau du milieu extérieur, mais qu'au contraire ou bien les réactions se font en milieu clos, ou bien avec expulsion de fluides.

b) Les fluides des fentes

Il s'agit d'une part de fluides aqueux salés et sursalés et d'autre part de  $\text{CO}_2$ . Dans les mesures microthermométriques, les salinités sont exprimées classiquement en équivalent NaCl.

Dans les cas où la halite est présente, la concentration en NaCl doit être maximale avec une valeur de 23,3% (eutectique de NaCl). Or, les mesures microthermométriques nous donnent des valeurs de salinité supérieures. Le sodium n'est donc pas le seul élément présent dans la solution. Différents travaux sur la composition des fluides inclus dans des minéraux associés aux évaporites en Vanoise ont pu montrer la présence dans ces fluides de Na, K, Cl, Br (Yajima et al., 1967 ; Sabouraud-Rosset et Touray, 1970 ; Grappin, 1977). Par ailleurs, la présence de cookéite dans la plupart des fentes ouvertes dans les bauxites implique la présence de Li. Il faut remarquer que l'eutectique de Li est très bas ( $-78^\circ\text{C}$  pour 25% LiCl) ; une faible teneur en cet élément suffit donc pour abaisser notablement les points de fusion de la glace et par conséquent la salinité apparente de la solution.

Les fluides des fentes sont donc, à la différence des fluides des roches, des solutions salines qui peuvent localement être sursaturées et dont la composition est complexe. On peut les comparer aux fluides existant dans les évaporites.

On retrouve, par l'étude des fluides inclus, les mécanismes de migration d'éléments mis en évidence dans l'étude de la minéralogie des fentes.

c) Les mécanismes de mélange des fluides

On a pu distinguer deux types de fluides :

- l'un provient de la roche : c'est une eau douce équilibrée avec des phases silico-alumineuses qui transporte principalement Si-Al et Li,
- l'autre provient de l'extérieur du système : c'est une eau sursalée contenant principalement Na et K, et on peut imaginer des mélanges entre ces deux types de fluides. Les larges variations de salinité qui existent dans les inclusions de certaines fentes et en particulier entre des inclusions très voisines, ne peuvent être alors interprétées que par la dilution d'une eau

sursalée dans une eau peu salée ou pure (ou inversement). Les arrivées de l'une ou de l'autre doivent se faire par "pulsions" soit en phase (piégeage des inclusions de salinité intermédiaire) soit en opposition de phases (piégeage d'inclusions sursalées ou pures). Les mécanismes d'expulsion de l'eau de la roche et d'arrivée d'eau sursalée ne sont donc pas continus.

Par ailleurs, on constate :

- qu'à salinité constante, les températures d'homogénéisation ( $T_h$ ) des phases fluides et gazeuses sont variables. Pour chacun des principaux groupes de salinité mis en évidence (soit 6, 10, 12, 14, 16, 23% équivalent NaCl et à saturation, Fig. I<sub>42</sub>), on peut distinguer deux maxima principaux de température (soit 115 et 150°C, Fig. I<sub>42</sub>, I<sub>43</sub>).

- que, dans les inclusions saturées à cube de sel, il existe trois maxima de température de dissolution ( $T_s$ ) correspondant à trois maxima de température d'homogénéisation ( $T_h$ ) dont deux (115 et 150°C) sont identiques aux deux maxima du groupe précédent.

Or, si les solutions sont les mêmes (nature et concentration des sels),  $T_h$  n'est fonction que de  $T$  et  $P$  régnant lors du piégeage, mais si la solution varie,  $T_h$  et  $T_s - T_h$  (dans le cas d'un cube de sel) dépendent également des cations présents.

Par conséquent :

- soit les variations observées traduisent une variation des compositions des solutions,
- soit elles traduisent une variation de pression et de température lors du piégeage.

Il est difficile de trancher entre les deux interprétations. On remarque cependant que, dans chacun des groupes de mesures (salinité ou température), la dispersion des valeurs reste grande. Il est donc probable que ces deux phénomènes ont lieu et interagissent l'un avec l'autre.

En résumé, les deux principaux fluides aqueux mis en évidence, l'un sursalé, l'autre pur, se mélangent par "pulsation" dans une cavité ouverte. Le mélange en proportion variable de ces fluides est alors

piégé dans des cristaux de quartz. Il est probable que le piégeage se fait dans des conditions de pression et de température évoluant entre un domaine de HP-BT et un domaine de BP-HT sans qu'il soit pour l'instant possible d'en préciser les valeurs ni le sens de l'évolution. Dans ce système, la vitesse de croissance du quartz devait être du même ordre de grandeur que la vitesse d'évolution des différents phénomènes.

#### IV - CONCLUSION : LE COMPORTEMENT DE L'EAU AU COURS DES TRANSFORMATIONS METAMORPHIQUES.

Dans la définition du système pétrographique, nous avons supposé que l'eau était un constituant en excès, toujours présent et non déterminant. Cette étude des fluides le confirme : l'eau est abondante et en excès vis-à-vis des phases silicatées. Ce n'est cependant pas une phase inerte et de nombreux aspects du système étudié dépendent de son activité.

##### a) Origines de l'eau

L'eau, dans le système étudié, a trois origines :

- l'eau interstitielle en excès provenant du système sédimentaire,
- l'eau de déshydratation des phases minérales au cours de la progression du métamorphisme,
- l'eau d'origine évaporitique en migration dans le bâti structural.

##### b) Relations entre l'eau et la roche

Les différents phénomènes liés au métamorphisme ont deux effets sur les fluides des roches :

- soit ils expulsent de la roche l'eau et les phases liquides ou gazeuses qui lui sont associées dans le système fissural. C'est le plus souvent le cas des roches dans lesquelles les réactions de déshydratation sont les plus abondantes (apparition du chloritoïde, de la pyrophyllite, du diaspore).
- soit ils confinent dans la roche l'eau et les phases qui lui sont associées (hydrocarbures). C'est le cas des roches où les réactions d'hydratation sont majoritaires (apparition de la Fe,Mgcarpholite + quartz).

Remarque

Connaissant les densités des minéraux et leurs teneurs en eau (Deer et al., 1964 et Viswanathan, 1981 pour la carpholite), le calcul peut nous donner une estimation chiffrée des variations de volume et des quantités d'eau mises en jeu dans des roches représentant chacun des deux cas (la densité de l'eau prise en compte égale 1, les valeurs de P et T pouvant être estimées approximativement à 300°C et 5 kb, Burnham et al., 1969).

1er Cas : roche à chloritoïde et carpholite en faible proportion éch. Mugn. 7818.

Minéralogie calculée avant métamorphisme :

kaolinite - diaspore - chlorite à 11% Mg

%	19	22	59
D	2,65	3,3	3,23
%H <sub>2</sub> O	14	14	12
volume pour 100 g de roche : 31,26 cm <sup>3</sup> , eau libre = 0			

Minéralogie calculée après métamorphisme :

chloritoïde - carpholite

%	90	10
D	3,6	2,9
%H <sub>2</sub> O	7	12
volume : 34,25 cm <sup>3</sup> dont 5,85 cm <sup>3</sup> d'eau libre.		
L'augmentation de volume est de 9,1%.		

2ème cas : roche à Fe, Mg carpholite et hydrocarbure éch. Chan 763.

Minéralogie calculée avant métamorphisme :

kaolinite - quartz - chlorite à 67% Mg et Si/Al = 0,83

%	50	9	41
D	2,65	2,65	2,83
%H <sub>2</sub> O	14	0	12
volume pour 100 g de roche : 36,75 cm <sup>3</sup> , eau libre = 0.			

Minéralogie calculée après métamorphisme :

carpholite 67% Mg

%	100
D	2,9
volume : 34,48 cm <sup>3</sup> , pas d'eau libérée.	
Diminution de volume de 6,3%.	

Il faut cependant noter que ce calcul ne prend pas en compte :

- l'évolution des densités des minéraux avec les conditions métamorphiques,
- les autres transformations métamorphiques existant dans la roche,
- l'histoire des cristallisations (existence probable de pyrophyllite-chlorite),
- les variations de densité de l'eau pouvant exister au cours du cheminement métamorphique,
- le remplacement de OH par F dans les minéraux,
- la présence de gaz ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ...).

Ce calcul ne peut donc être qu'une estimation.

Dans le métamorphisme de type alpin, la montée en pression est plus rapide que celle des isothermes ; l'apparition de la  $\text{Fe,Mg}$ carpholite qui ne libère pas d'eau et engendre une diminution de volume va donc être favorisée, dans les premiers stades du métamorphisme, vis-à-vis de l'apparition du chloritoïde.

Cette propriété renforce donc les conclusions obtenues dans les chapitres précédents qui montraient que la substitution magnésienne et le degré d'oxydation de la roche étaient des éléments favorables à l'apparition précoce de la  $\text{Fe,Mg}$ carpholite.

### c) Les mécanismes de circulation de l'eau.

Le système alumineux étudié ici se distingue du système carbonaté directement avoisinant (Trias et Dogger) par son degré très élevé d'hydratation et sa richesse en fractures ouvertes. Ces deux faits suggèrent donc que la fracturation du système est principalement hydraulique. La pression d'eau ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) dans les fractures ouvertes y est donc supérieure à la contrainte tectonique minimale existant dans la roche. Or, les roches du système alumineux sont, en général, massives, peu schistosées et peu cisailées. L'anisotropie des contraintes tectoniques devait donc y être faible ; on peut admettre, par conséquent, que  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  est peu différente de la pression lithostatique ( $P_s$ ).

Les fluides sont expulsés de la roche et se rassemblent dans les structures ouvertes. Ils s'y mélangent avec les solutions provenant des évaporites. Les arrivées de fluides dans les fractures ne sont pas continues, mais se font par pulsation. On peut imaginer une alternance d'instant

équilibrés du système où  $P_{H_2O} = P_s$  et d'instant où  $P_{H_2O}$  dans les structures ouvertes est légèrement inférieure à  $P_{H_2O}$  dans la roche, d'où la migration du fluide de la roche vers les fentes. Il faut donc imaginer un mécanisme de variation de  $P_{H_2O}$  dans les structures ouvertes :

- baisse de  $P_{H_2O}$  par évacuation épisodique de fluides vers un autre secteur à plus basse pression d'eau du bâti structural,

- augmentation de  $P_{H_2O}$  par :

- arrivée d'eau depuis l'extérieur du système (cas des fluides provenant des évaporites),
  - libération d'eau dans la roche par déshydratation des phases minérales les plus hydratées et les moins stables,
  - évolution des paramètres P et T.

Les mécanismes décrits ici rejoignent ainsi la notion d'évacuation des fluides, dans un bâti métamorphique, par fonctionnement en "clapet". Cette notion a été proposée par Autran et al., 1970 et reprise par Caron, 1979. Pour les premiers auteurs, "une barrière de perméabilité" jouerait dans la circulation des fluides, le rôle d'un "clapet" entre la catazone et la mésozone dans les Pyrénées orientales. Le second auteur fait appel à un mécanisme de ce genre pour interpréter les croissances successives et non synchrones de lawsonites dans les Schistes lustrés des Alpes cottiennes. Ces croissances successives des lawsonites seraient liées, dans l'hypothèse de cet auteur, à des circulations par saccade des fluides interstitiels. Le déplacement des fluides se ferait le long des discontinuités des roches par des mécanismes de suppression momentanée suivies de décompression et évacuation des fluides; le moteur principal étant la montée des isothermes dans le bâti structural.

Dans notre cas, on n'observe pas directement les croissances successives des minéraux métamorphiques. Par contre, l'analyse pétrographique montre qu'elle existe bien, du moins pour la Fe,Mgcarpholite et le chloritoïde. Les termes les plus magnésiens de ces minéraux succèdent aux moins magnésiens sans disparition de ces derniers. Le parallélisme entre croissances cristallines successives et variations pulsées de pression et de circulation d'eau est tentante, mais ne s'appuie malheureusement sur aucune donnée déterminante.

d) Le transport des éléments.

Vis-à-vis des réactions métamorphiques, le système peut être considéré comme isochimique à l'échelle du gisement mais non à l'échelle de la roche.

En effet, à l'échelle du gisement, l'apport d'éléments extérieurs reste localisé au système fissural et n'intervient que très rarement dans les réactions métamorphiques de la roche. Par contre, à l'échelle de la roche, l'eau circule dans les discontinuités intergranulaires. Cette eau, qui en microthermométrie peut apparaître comme quasiment pure, est équilibrée avec les phases minérales. La solubilité de ces phases n'est pas nulle ; les éléments (en particulier Si, Al et Li) sont transportés et leur migration d'une roche à une autre dans un gisement peut provoquer des modifications d'équilibres. La déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite en cookéite et chlorite en est un exemple.

L'observation des minéralisations (structure, nature, relations avec l'endaissant), permet de définir un ordre apparent de solubilité des phases minérales.

Les minéraux se classent du moins soluble au plus soluble :

- phases ferromagnésiennes : Fe,Mgcarpholite  
chlorite  
chloritoïde
- phases sodi-potassiques : paragonite  
muscovite
- phases lithinifères : cookéite
- phases silico-alumineuses : pyrophyllite  
diaspore  
quartz

Dans un système déficitaire en alcalins, alcalino-terreux et fer ferreux, le transport de Si et Al pourra être important ; l'échelle de transport est dans notre cas de l'ordre du mètre.



e) Activité de l'eau.

Dans les roches, on constate que :

- la concentration de l'eau en éléments dissous reste faible,
- la teneur en  $\text{CO}_2$  semble très basse (présence de lawsonite, de l'association rutile-calcite-quartz, qui impliquent qu'à  $300^\circ\text{C}$  entre 3 et 5 kb,  $x_{\text{CO}_2}$  est inférieur à 0,03; Nitsch, 1972 ; Hunt et Kerrich, 1977).
- il n'existe aucune évidence de l'existence de  $\text{CH}_4$  (cf. chapitre suivant),
- la pression d'eau est toujours proche de la pression lithostatique.

On peut donc estimer que l'activité de l'eau au cours des réactions métamorphiques est restée proche de 1 et que  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  est égale à  $P$  totale. Par contre, dans les fentes, la présence de sels et de  $\text{CO}_2$  devait localement et temporairement abaisser l'activité de l'eau.

## Chapitre VI

### LA MATIERE ORGANIQUE.

#### I - AVANT-PROPOS

Dans les roches étudiées, la matière organique est, en général, disséminée et peu abondante. Cependant, localement, des conditions particulières de dépôt des roches alumineuses ont pu les enrichir notablement.

C'est le cas des schistes noirs à Fe, Mg-carpholite du chaînon du Roc de la Pêche et des Aiguilles de Chanrossa et du Corneiller en Vanoise occidentale (vallée de Pralognan). Ces niveaux, déposés à la fin du Trias dans les parties les plus basses de ce secteur émergé de la zone briannonnaise, ont été précocement submergés par la transgression au Dogger de la mer à Mytilus. La matière organique y a été conservée, mais son origine reste difficile à préciser ; on peut, par analogie avec les Préalpes, supposer qu'elle provient d'une flore continentale à fougères et conifères (cf. chapitre II) comme l'attesteraient les quelques restes de tissus ligneux et tiges végétales épigénisés par des sulfures qui ont pu être trouvés.

L'étude de la matière organique, présentée ici, ne prétend pas être exhaustive ; le sujet au niveau de ce travail n'a été qu'effleuré, de nombreuses vérifications et études complémentaires restent à faire.

Le but recherché dans ce chapitre est de donner un aperçu du degré d'évolution de ce matériel organique et ainsi de permettre une première approche des problèmes que soulève la présence extraordinaire d'une matière organique relativement peu évoluée dans des roches métamorphiques de HP-BT.

Les principes des différentes méthodes utilisées pour étudier ce matériel ne seront pas présentés, il sera fait dans chaque cas référence aux principaux auteurs ayant développé ces méthodes.

## II - DESCRIPTION DU GISEMENT ET DES ROCHES

Les gisements étudiés se situent sur l'arête qui relie, à la hauteur des chalets du Montaimont, la vallée de Chavière à l'Est aux Aiguilles de Chanrossa à l'Ouest. Les affleurements de cette arête prolongent vers le Sud une des séries stratigraphiques les plus typiques et les plus complètes de la série mésozoïque briançonnaise de type Vanoise : les séries du Col du Mone - Roc de la Pêche (Ellenberger, 1958) (reproduites ici Fig. I<sub>10</sub> ; voir également pour le Dogger la coupe dite des Chalets du Mone p. 282 dans Ellenberger 1958 et reproduite Fig. I<sub>45</sub>).

Dans ce secteur des Aiguilles de Chanrossa, la série est inversée et replissée. Le Dogger affleure en deux points de l'arête, l'un situé vers 2500m d'altitude, l'autre vers 2700m (Fig. I<sub>45</sub> et I<sub>6</sub>):

Le gisement le plus bas se situe au cœur d'un pli en genou d'échelle décamétrique et d'axe grossièrement N-S. Les schistes noirs à Mgcarpholite y sont en contact avec le Trias au mur et avec le Dogger carbonaté au toit. Le passage avec le Dogger se fait par l'intermédiaire d'un liseré brunâtre de dix à vingt centimètres d'épaisseur. Ce liseré est formé d'une roche

principalement carbonatée à l'aspect "carrié" plus ou moins amalgamé avec une microbrèche à grains de quartz et ciment calcaire. Le Dogger lui-même est constitué d'un calcaire gris massif, le passage avec les calcaires noirs en plaquettes du Trias est progressif. La puissance du niveau alumineux est de 5 à 6 m. La roche, irrégulièrement foliée, est généralement assez massive avec des gerbes de Mgcarpholite bien visible. Les microtextures plissées y sont absentes.

Dans le gisement le plus haut, le Dogger est verticalisé et intersecte l'arête au niveau d'un petit col. Il est en contact tectonique, par un accident vertical, avec le Trias à l'Ouest, contact sur lequel se trouve le niveau alumineux. Les schistes noirs à Mgcarpholite y sont très tectonisés, la schistosité est pénétrative et plusieurs générations de micro-plis sont visibles.

Les principales roches rencontrées dans le gisement peu tectonisé du bas, sont :

- des schistes noirs pélitiques banals principalement constitués de quartz et de micas blancs. On y trouve en quantité moindre la Mgcarpholite, le chloritoïde, la pyrophyllite, des oxydes et des sulfures. La matière organique, peu abondante, est dispersée, noire, principalement associée aux micas blancs dans les foliations. Les fluides inclus sont rares.

- des carpholitites qui contiennent en faible proportion : muscovite, pyrophyllite, quartz, sulfure, chlorite, lawsonite. La matière organique y est relativement abondante soit en particules solides noires incluses dans la Fe,Mgcarpholite, soit sous forme de bitumes solides sombres verdâtres associés avec la lawsonite et la chlorite dans de petites cavités mal définies de la roche, soit encore des hydrocarbures liquides et des bitumes solides noirâtres et verdâtres en inclusions dans les quelques quartz de taille millimétrique localement présents.

- des "grès" à grains de quartz et ciment de lawsonite, pyrophyllite, Fe,Mgcarpholite, quartz, micas blancs. La lawsonite et la Fe,Mgcarpholite y sont fréquemment disposées en rosette. Les grains de quartz

polycristallins sont riches en inclusions fluides (hydrocarbures liquides, eau). Ils incluent également des bitumes solides, de la matière organique et des minéraux (en particulier la lawsonite). Les inclusions fluides à eau et hydrocarbures se rencontrent aussi dans la lawsonite ; elles y sont cependant plus rares et plus petites que dans le quartz.

Dans ce type de roche, la matière organique solide noire est comparativement moins abondante que dans les autres types de roches.

- des "grès" ou "microbrèches" à grains de quartz et ciment carbonaté. Ce type de roche qui se rencontre exclusivement à la limite du Trias est quasiment dépourvu de matière organique solide et noire. Les fluides (hydrocarbures liquides et eau) y sont par contre très abondants en inclusions dans le quartz et la calcite. Il faut également noter dans cette roche l'abondance de produits soufrés jaunes en inclusions dans les minéraux ou libre dans les espaces intercrystallins.

Ces roches représentent les aspects les plus typés du gisement du bas, le passage de l'une à l'autre est continu et tous les intermédiaires existent.

A l'échelle microscopique, l'aspect atectonique du gisement est marqué par la rareté des quartz à extinction roulante qui ne sont présents que dans les schistes noirs pélitiques. Par contre, dans le gisement du haut, la tectonique est très intense, les quartz sont très déformés et pauvres en inclusions liquides. Ce gisement ne contient plus qu'un seul type principal de roche : des schistes noirs à Fe,Mgcarpholite. La roche est très structurée, les foliations sont microplissées. Les minéraux qui se disposent dans ces foliations s'y trouvent déformés, tordus ou brisés. Il s'agit principalement de la Fe,Mgcarpholite, du quartz, des micas blancs, de la calcite, de la pyrophyllite. La matière organique solide noire est très abondante (3% en masse), elle est rassemblée en "bourrage" dans les têtes des microplis et dans les zones tectoniquement abritées des discontinuités de la roche. Les bitumes solides ou semi-liquides s'y rencontrent également fréquemment. Ils comblent les microfissures ouvertes qui sont, en général, plus tardives que la microtectonique plicative, mais on observe dans quelques cas une continuité structurale entre les deux systèmes tectoniques. Les bitumes liquides ou jaunâtres se disposent en structures

successives et parallèles à l'éponte. Cette disposition suggère très nettement l'écoulement successif de plusieurs générations d'huiles. (cf. planches M.O. 3 et 4).

En conclusion, les diverses caractéristiques observées dans ces roches (en particulier l'inclusion conjointe de la lawsonite et d'hydrocarbures liquides dans le quartz et l'inclusion d'hydrocarbures liquides dans la lawsonite) impliquent que la matière organique sous ses diverses formes était présente lors de la cristallisation de ces minéraux. La matière organique des sédiments alumineux du Dogger a donc subi les événements métamorphiques alpins. On remarquera également que ce sont les roches non tectonisées qui sont les plus riches en hydrocarbures liquides inclus et que par contre les roches très tectonisées en sont quasiment dépourvues. Ces roches sont alors riches en bitumes solides migrés dans les espaces intercrystallins. Ces faits suggèrent que la tectonique qui a pour effet de déformer les quartz et de libérer les fluides piégés, permet aux hydrocarbures de circuler et permet le départ des hydrocarbures les plus légers.

### III - DESCRIPTION DES DIFFERENTES FORMES DE LA MATIERE ORGANIQUE

#### A - DEFINITION-CLASSIFICATION.

La matière organique ou organophase (Alpern, 1980) des gisements alumineux métamorphiques de Vanoise occidentale peut être partagée en deux groupes :

- une matière organique solide et noire insoluble dans les solvants organiques (chloroforme ou dichlorométhane) : le kérogène.
- une matière organique limpide ou colorée (jaune, vert, brun) soluble dans les solvants organiques : les bitumoïdes (au sens d'Alpern, 1980). Dans ce dernier groupe, on distinguera :
  - les bitumoïdes solides (à température ordinaire et difficilement fusibles) manifestement migrés et intercrystallins : les migrés bitumes,
  - les bitumoïdes solides et liquides (à température ordinaire ou facilement fusibles, que nous avons jusqu'ici appelés hydrocarbures liquides) le plus souvent inclus et que l'on considérera comme non migrés : les protobitumes.

## B - LE KEROGENE.

1. Observations sur le kérogène extrait.a) méthode d'extraction

L'extraction du kérogène a été effectuée par attaque acide (HCl puis HF) de 50 mg de roche ("grès" à carpholite-lawsonite Chan 783 et schiste noir tectonisé A Chan 7803) et lavage au chloroforme et dichlorométhane du résidu carboné. Les zircons résiduels ont été partiellement éliminés par flottation-centrifugation. Au cours du lavage au dichlorométhane, une grande quantité de soufre a pu être extraite du résidu carboné. Dans le cas de l'échantillon A Chan 7803, le poids de résidu carboné noir est de 1,5 mg et de 1 mg pour Chan 783.

b) analyse élémentaire

Les rapports O/C et H/C sont un des moyens de caractériser le degré d'évolution (diagénèse, catagénèse, métagénèse) et le type (marin ou terrestre) d'un kérogène présent dans une série sédimentaire (cf. Durand et Monin, 1980). Pour cela les rapports sont communément figurés dans un diagramme H/C-O/C de type Van Krevelen (Fig. I<sub>47</sub>).

*Echantillon A Chan 7803, H/C = 0,37 pour C = 70% (l'oxygène n'est pas connu pour cet échantillon); échantillon Chan 783, H/C = 0,45, O/C = 0,2 pour C = 72%.*

Les rapports O/C et H/C du kérogène de l'échantillon Chan 783 le place bien en dehors des séries évolutives figurées dans le diagramme de Van Krevelen. Ceci peut être interprété par les deux hypothèses suivantes :

- soit l'échantillon a eu une évolution indépendante des séries classiques rencontrées dans le domaine sédimentaire,
- soit l'échantillon est altéré. En effet, l'altération météorique a pour propriété de diminuer le rapport H/C et d'augmenter le rapport O/C et ceci de façon notable (Durand et Monin, 1980).

Or l'échantillon a été prélevé en surface. Cette dernière hypothèse ne peut donc pas être rejetée et elle rend les valeurs présentées inutilisables sans autre contrôle.

Remarque sur la nomenclature des diverses zones d'évolution de la matière organique :

*L'évolution du matériel organique pétrolier ou charbonnier s'effectue, le plus généralement, dans le domaine dit "sédimentaire", c'est à dire un domaine où les conditions de température et de pression restent inférieures à celles du domaine métamorphique dans lequel la transformation des phases silicatées devient franche et généralisée.*

Ce domaine sédimentaire peut, sur la base de l'évolution de la matière organique, être divisé en plusieurs zones (cf. Durand, 1980), ainsi :

. Tissot et Welte (1978) distinguent trois zones : la diagénèse, la catagénèse, la métagénèse.

. Alpern (1980) considère, sur la base des observations en milieu charbonnier, deux zones principales : la diagénèse et la catagénèse, la catagénèse se divisant en épigénèse-mésogénèse et métagénèse.

. Durand (1980) classe l'évolution de la matière organique en trois zones : A, B et C qui correspondent respectivement aux trois zones de Tissot et Welte.

Ces zones correspondent schématiquement aux matières organiques suivantes :

- la diagénèse ou zone A : domaine pétrolier immature à méthane biogénique et charbonnier à tourbes ou lignites (épigénèse).

- la catagénèse ou zone B est le domaine des principales productions d'huile et gaz humides et le domaine de la houille (mésogénèse).

- la métagénèse ou zone C est le domaine des gaz secs (méthane), de la restructuration des squelettes de carbone et de l'antracite. (cf. Fig. I<sub>47</sub>-I<sub>50</sub>-I<sub>51</sub>).

#### c) la diffraction des RX

Les diffractogrammes de poudre des deux kérogènes extraits ont été effectués sur un goniomètre CGR à anticathode de cuivre (40 kv-15 mA).

Les enregistrements effectués entre 2 et 50° $\theta$  se caractérisent :

- dans le cas de l'échantillon A Chan 7803 (gisement tectonisé) par une raie en "dôme" large et peu intense voisine de 3,4-3,5 Å et un bombement de faible amplitude centré autour de 2,1-2,2 Å ;

- dans le cas de l'échantillon Chan 783 (gisement non tectonisé) par une seule raie très diffuse.

L'ordre tridimensionnel de ces kérogènes est donc nul et on est loin de l'organisation cristalline du graphite qui se caractérise par des raies 00l intenses à 3,354 Å pour 002 et 1,678 Å pour 004 et des raies hkl très développées (2,131 Å : 100, 2,032 : 101, 1,799 : 102, 1,543 : 103, 1,231 : 110, 1,16 : 112).

Si l'on se réfère aux travaux effectués sur des carbones artificiels ou naturels à structure dite turbostratique et à leur graphitisation (Warren, 1941 ; Franklin, 1950, 1951 ; Ragot, 1976 ; Oberlin et al., 1980 et Bonijoly-Roussel, 1980), les diagrammes de diffraction des RX obtenus



sur des kérogènes ou des charbons permettent une estimation statistique du degré d'organisation de ce matériel organique. Les réflexions 00l (002-004-006) témoignent du parallélisme des couches et de l'épaisseur des empilements tandis que les "bandes" de diffraction hk (10 et 11) traduisent l'absence d'ordre tridimensionnel (de type graphite). Les structures carbonées dites turbostratiques sont constituées de couches aromatiques empilées parallèlement mais en désordre rotationnel complet. L'extension latérale de ces empilements est limitée par les distorsions qui existent dans la continuité des couches aromatiques. La finesse de la réflexion 002 va dépendre du nombre N de couches aromatiques qui compose chaque petit empilement et l'apparition de réflexion 00l d'ordre supérieur (004-006) va être fonction des distorsions de ces couches.

Par ailleurs, il est parfois possible de transformer par chauffage sous atmosphère inerte (jusqu'à 3000°C) un carbone à structure turbostratique en graphite, seuls, les carbones dits tendres ont cette propriété. Les carbonés non graphitables sont dits durs et tous les intermédiaires entre ces deux types de carbone existent.

Enfin, l'application d'une température plus modérée à une pression élevée ( $> 3$  kb) amène la transformation soudaine des matériaux non graphitables en graphite en deux étapes (de Fonton et Bonijoly-Roussel, 1978).

Dans notre cas, la "bande" 002 est large et peu intense, il n'existe pas de raie 00l d'ordre supérieur, les bandes hk sont quasi inexistantes ; par conséquent, les empilements de couches aromatiques ont en moyenne des extensions latérales faibles et le nombre de couches qui les constitue est petit. L'organisation tridimensionnelle de type graphite paraît ne pas exister. Entre la température ambiante et 1740°C, la structure de l'échantillon A Chan 7803 reste turbostratique ; à 2820°C, le diffractogramme montre : une raie 002 probablement dédoublée, une "bande" de diffraction 10 plus intense et dissymétrique vers les grands angles, une raie 004 visible mais peu intense. La structure à 2820°C de l'échantillon A Chan 7803 est donc probablement biphasique et composée d'un car-

bone peut-être graphité. Le kérogène extrait de l'échantillon tectonisé A Chan 7803 est dans l'ensemble inhomogène.

d) la microdiffraction électronique

L'étude des kérogènes extraits par microdiffraction électronique a été réalisée en collaboration avec M. Villey au laboratoire Marcel Mathieu, ER 131 du CNRS, à Orléans sous la direction de Mme A. Oberlin. Le microscope électronique à transmission utilisé est le EM 300 Phillips de ce laboratoire. On se référera aux principaux travaux de ce laboratoire pour les descriptions techniques, les principes de l'étude et la bibliographie sur laquelle s'appuie une grande partie de cette étude (cf. pour les travaux les plus récents : Oberlin et al., 1980 ; Thèse de Bonijoly-Roussel 1980 ; Monthioux, 1980).

Les différents clichés (Fond noir 002, Fond clair, diagramme de microdiffraction) permettent de distinguer deux types d'orientation moléculaire dans le matériel carboné étudié (éch. A Chan 7803, planche M.0 1 et M.0 2) :

- une orientation moléculaire locale de taille moyenne (100-200 Å) qui donne une orientation à petite distance,
- une orientation moléculaire plus étendue statistiquement homogène, qui donne une orientation à grande distance superposée à la première.

Le premier type d'orientation à petite distance se caractérise par (planche M.0, 1) :

- un diagramme de microdiffraction constitué d'un anneau 002 diffus, large et éclairé de façon homogène sur tout son pourtour et deux anneaux 10 et 11 de faible intensité lumineuse et éclairement dissymétrique vers les grands angles (photos n° 2 et 6).

- des images en Fond clair sans structure orientée visible, sans contraste et riches en microstructures diffuses (photos n° 1)

- des images en Fond noir 002 composées de domaines diffractants éclairés, de taille homogène rassemblés localement en petites images réparties au hasard. Leur répartition n'est pas modifiée par la position du diaphragme-objectif sur l'anneau 002 mais les uns s'éteignent tandis que les autres s'allument (photos n° 3, 4 et 5)

Le deuxième type d'orientation à grande distance statistiquement homogène se caractérise par (planche M.O. 2) :

- un diagramme de microdiffraction constitué d'un anneau 002 diffus portant deux arcs lumineux diamétralement opposés et d'anneaux 10 et 11 à éclairage dissymétrique vers les grands angles (photo n° 4)

- des images en Fond clair caractérisées par des bandes noires ou sombres superposées et en continuité avec des zones plus claires, planes, transparentes, sans microstructure clairement visible. Le tout a l'aspect d'un papier cellophane froissé dont les plis sont matérialisés par les bandes sombres (photos n° 1 et 3)

- des images en Fond noir composées de grands secteurs allongés et éclairés (1000-2000 Å, bandes sombres du Fond clair), alternant avec de grandes plages éteintes (zones claires et planes du Fond clair). Les bandes éclairées correspondent aux diffractions 002 matérialisées par les arcs lumineux du diagramme de microdiffraction. La rotation de 90° du diaphragme-objectif sur l'anneau 002 éteint la majeure partie des bandes éclairées (photo n° 2, 5 et 6).

Dans les deux types d'orientation moléculaire, l'ordre bidimensionnel existe et l'ordre tridimensionnel n'apparaît pas (ce qui confirme les observations par diffraction des RX). Ces carbones ont une structure turbostratique.

Cependant, les degrés d'organisation de ces deux types de matériaux sont nettement différents. Dans le premier type, il n'existe pas d'orientation préférentielle à grande distance, tandis que dans le second celle-ci est nettement marquée (en Fond noir, petites images de domaines lumineux quelle que soit la position du diaphragme-objetif ou au contraire images allongées lorsque le diaphragme intercepte l'arc 002).

Par comparaison avec les travaux récents (cf. auteurs cités), on constate que le premier type de structure se rencontre généralement dans les kérogènes ayant dépassé la fin de la fenêtre pétrolière ou dans les charbons (bas de la catagénèse). D'après ces auteurs, les anthracites peuvent être considérés comme constitués de pores aplatis aux parois formées d'empilements de couches aromatiques parallèles. Ces pores sont petits et à paroi épaisse dans les stades les moins organisés. Au cours de l'évolution et sous l'action principale de la pression, ces pores aplatis parallèlement au lit (plan d'orientation préférentielle), s'étendent et coalescent. Vus suivant le plan d'orientation préférentiel, la taille des pores augmente donc et la densité des parois diminue. Les détails visibles en Fond clair et en Fond noir correspondant à cette direction diminuent en nombre. Par contre, perpendiculairement au plan d'orientation préférentiel, les diagrammes de diffraction des électrons montrent des arcs 002 intenses responsables des régions lumineuses en Fond noir (planche M.O. 2, photos 4 et 6). En l'absence d'ordre tridimensionnel, le degré de coalescence des pores est donc un moyen d'apprécier l'organisation du kérogène.

Dans notre cas (éch. A Chan 7803), coexistent dans le même extrait carboné, un matériel moyennement organisé et un matériel très organisé. L'un est du type kérogène de série II ou III, l'autre est du type anthracite ou métaanhracite.

Cette caractéristique implique donc qu'il existe dans la roche un paramètre non pénétratif susceptible d'apporter une évolution différentielle entre deux particules. La température étant homogène à l'échelle de l'échantillon, seule la pression peut provoquer un tel phénomène. En effet, dans une structure aussi plissée que celle de l'échantillon A Chan 7803, il est peu probable que la pression ait été homogène. Les zones comprimées, cisailées et les zones abritées sont au microscope optique bien visibles. Dans chacune de ces zones existe la matière organique noire (cf. planche M.O. 4, photos 1, 2 et 3).

2) Observation du kérogène en coupe mince

a) microanalyse électronique

L'observation possible avec cette technique est essentiellement négative. On ne détecte pas, en effet, par cette technique (du moins avec le matériel disponible : microsonde Cambridge Mark V) les éléments de masse inférieure au sodium. La microanalyse des plages les plus denses du matériel organique ne détectent aucun élément. Le kérogène étudié est donc uniquement composé d'éléments légers. Par contre, dans les autres plages moins denses de matière organique, le soufre est présent en mélange intime avec le matériel carboné.

b) mesure de la réflectance

La réflectance du kérogène en coupe mince et sur échantillon (A Chan 7803) poli a été observée par B. Alpern au Groupe d'Etude des Combustibles Fossiles de l'Université d'Orléans. Sa réflectance est élevée mais elle n'a malheureusement pas pu être mesurée du fait du mélange intime du matériel carboné avec une autre phase non organique (soufre).

C - LES BITUMOIDES.

1. Les migrabitumes

Ils n'ont été observés que dans le gisement tectonisé (A Chan 7803) et forment le remplissage filonien des microfractures tardives de la roche. On les observe en lame mince et sur l'échantillon poli. Sur la base des structures de remplissage et la couleur de ces migrabitumes (liquides, ou jaune à brun), on peut observer plusieurs générations d'écoulement.

Ils sont solides à la température de la pièce et se dissolvent sous un coton imbibé de chloroforme. Ces migrabitumes fluorescent sous

L'excitation de la lumière ultraviolette dans le jaune ou le jaune-vert. Les clichés réalisés par B. Alpern (planche MO 3) montrent très clairement cette fluorescence. L'aspect des remplissages filoniens vu en fluorescence confirme le caractère migré de ce matériel organique.

La fluorescence est une caractéristique de la matière organique faiblement évoluée ; elle apparaît essentiellement dans les premiers stades de l'évolution : diagénèse et début de la catagénèse (stade de la génération d'Huile, début de la mésogénèse et domaine des Houilles). Elle disparaît dans la zone de destruction des huiles bien avant la fin de la catagénèse. L'évolution de la fluorescence est généralement inverse de celle de la réflectance : elle diminue lorsque la réflectance augmente et disparaît complètement pour des degrés d'évolution correspondant à une réflectance moyenne de la vitrinite comprise entre 1,2 et 1,5% (cf. Tissot et Welte, 1978 ; Alpern, 1980 ; Robert, 1980) (Fig. I<sub>50</sub>)

L'existence de ces migrabitumes semble donc caractériser, dans les roches étudiées ici, un degré d'évolution faible comparable à celui du stade à huile de la catagénèse.

## 2. Les protobitumes

Il s'agit, d'après la définition (Alpern, 1980), de bitumoïdes autochtones et non migrés. Ils peuvent être inclus dans les minéraux ou disposés dans les espaces intercrystallins. Les protobitumes ont toujours été observés dans le gisement non tectonisé (éch. de type grès : Chan 782-783).

### a) les protobitumes non inclus

Ils se localisent, soit dans des cavités de la roche de taille millimétrique ou plurimillimétrique en association avec des chlorites et de la lawsonite, soit dans les espaces interminéraux. Ce sont alors des globules de petite taille (100-200µm) regroupés par 4 ou 5 et séparés par des filaments de matière organique noire. Ces bitumes solides sont de teinte vert-brun. Leur solubilité dans le chloroforme n'a pas pu être mise en évidence mais on constate que sous le faisceau électronique de la microsonde ils se volatilisent et se carbonisent (ce qui n'est pas le cas du kérogène).

b) les protobitumes inclus

- description

La taille des inclusions est très variable : elle s'étale de 1 à 2  $\mu\text{m}$  pour les plus petites à 100  $\mu\text{m}$  pour les plus grandes. Leurs formes sont très diverses : sphériques (cas des plus petites), cristaux négatifs (taille intermédiaire) ou forme "amiboïde" (cas des plus grandes). Toutes les formes de passage entre ces trois types existent. Le contenu de ces inclusions est également très variable et semble se classer par taille d'inclusion (cf. planche M.0 4)

\* Les plus petites (1 à 10 $\mu\text{m}$ ) contiennent le plus souvent de l'eau seule ou associée à un unique globule d'huile limpide (photo n° 6),

\* Les intermédiaires (10 à 30 $\mu\text{m}$ ) contiennent le plus fréquemment une majorité d'huile limpide partagée en une ou plusieurs gouttelettes mélangées avec de l'eau. On y note parfois la présence d'un bitume vert "chlorophylle" qui semble plus "solide" ou "pâteux" que les autres hydrocarbures (photo n° 5),

\* Les plus grandes (30 à 100 $\mu\text{m}$ ) ont les contenus les plus complexes : eau, huiles limpides en gouttelettes, bitumes verts et bitumes bruns ou noirs solides souvent diverticulés en filaments.

Ces inclusions se rencontrent préférentiellement dans les cristaux de quartz, mais elles existent aussi dans la calcite et la lawsonite. Ce sont alors de petites inclusions soit sphériques soit en cristaux négatifs contenant de l'eau et une ou deux gouttelettes d'huile limpide. La densité de répartition des inclusions, dans le quartz, est grande et l'aspect, à faible grossissement, de certains quartz est parfois celui d'une éponge.

- observation en microthermométrie

Les observations et mesures ont été effectuées avec la platine microthermométrique Cheixmeca du laboratoire sur des échantillons en coupe mince polie ou sur des cristaux de quartz extraits, montés dans une résine et polis. La préparation des échantillons a été menée à froid afin de préserver le matériel inclus.

Le comportement au chauffage et au refroidissement des fluides inclus est complexe. On observe dans une même inclusion, selon les températures, des phénomènes de solidification, de fusion, de vaporisation, de démixtion, d'homogénéification, d'opacification et parfois de variation d'indice de réfraction. Ces phénomènes sont soit successifs soit simultanés au cours de la montée en température. Ils traduisent l'hétérogénéité du contenu de l'inclusion.

*Remarque : au microscope, la distinction entre huiles limpides et eau se fait aisément par leurs indices de réfraction différents et grâce à leur comportement à la solidification et à la fusion : l'eau se solidifie en se dilatant et se liquéfie en se rétractant, les huiles ont le comportement inverse. Par contre, la distinction entre les huiles d'une même inclusion est souvent délicate et malgré des différences sensibles d'indices de réfraction entre les huiles, il est difficile d'observer et repérer le même hydrocarbure entre son point de fusion et son point de vaporisation. Les phénomènes sont fréquemment brutaux et entraînent des déplacements rapides des phases juxtaposées qui ne sont alors plus reconnaissables. D'autre part, il est courant que les phénomènes ne soient pas répétitifs, le nombre de phases et leur position dans l'inclusion pouvant ne plus être les mêmes entre deux séries de mesures.*

Les principaux phénomènes observés en fonction des températures peuvent schématiquement être résumés ainsi :

\* cas des inclusions à nombre de constituants faible (eau, vapeur et 1 ou 2 huiles limpides) (à température croissante depuis - 180°C) :

- 31°C : fusion d'hydrocarbures (rare)
- 4°C : vaporisation d'hydrocarbures (rare)
- 3 à 0°C : fusion de la glace (eau pure et peu salée, cf. chapitre sur les fluides)
- + 20°C : fusion d'hydrocarbures (rare)
- + 28°C : fusion de la majorité des hydrocarbures
- + 48°C : homogénéisation de quelques hydrocarbures
- + 50 à + 75°C : homogénéisation de la plupart des hydrocarbures
- + 105 à + 120°C : homogénéisation de l'eau et de sa vapeur



\*cas des inclusions à contenu complexe (eau, vapeur, huiles limpides, huiles solides : parfois jusqu'à 6-8 phases distinctes)(à température croissante depuis - 180°C) :

- 180 à - 75°C : rares vaporisations ou fusions mal observables
- 75°C : fusion d'hydrocarbures (peu fréquente)
- 31 à - 35°C : fusion d'hydrocarbures (peu fréquente)
- 4°C : vaporisation de quelques huiles
- 2°C : fusion d'hydrocarbures (rare)
- 0 à + 10°C : rare vaporisation d'huiles
- + 27 à + 28°C : fusion de la majorité des hydrocarbures limpides
- + 43°C : vaporisation d'huiles (rare)
- + 50 à + 55°C : homogénéisation de la plupart des hydrocarbures
- + 90 à + 110°C : fusion des bitumes verts
- + 120°C : vaporisation des rares huiles non homogénéisées
- > + 130°C : fusion fractionnée des bitumes bruns ou noirs
- + 250 à + 310°C : décrépitation des inclusions.

En résumé :

. Les températures de fusion s'étendent principalement de - 75°C à + 100°C avec un maximum de fréquence à + 28°C,

. Les températures d'homogénéisation et de vaporisation s'étalent de - 4°C à + 120°C avec un maximum de fréquence entre + 50 et + 60°C.

Si l'on utilise les indices de réfraction comme moyen de distinction des hydrocarbures, on peut par comparaison avec le quartz hôte et l'eau associée, distinguer trois groupes :

- moins de 1,33 (indice de l'eau) : c'est le cas des hydrocarbures limpides apparaissant sous forme de bulles ou de gouttelettes,

- entre 1,33 et 1,54 (indice moyen du quartz) : cas des gouttelettes limpides ou légèrement verdâtres,

- supérieur à 1,54 : cas des huiles solides à température ordinaire et de la plupart des bitumes solides de teinte verte prononcée.

L'indice de réfraction d'une molécule organique est fonction du nombre de carbone et de sa structure. Il est d'autant plus élevé que ce nombre est grand (excepté pour les n Alkylbenzènes) et que la structure est condensée (cf. Van Nes et Van Westen, 1951).

A titre indicatif (il ne faut pas oublier que nous avons ici des mélanges : l'eau en dissolvant une phase organique peut avoir un indice supérieur à 1,33), on notera que les phases organiques liquides ayant un indice inférieur à 1,33 sont rares (ex. méthanol et composés fluorés), les autres phases sont gazeuses et ont un nombre d'atomes de carbone inférieur à 5. La plupart des hydrocarbures liquides ont un indice compris entre 1,33 et 1,50 ; les indices supérieurs à 1,54 se rencontrent principalement dans les composés benzéniques et organo-métalliques.

En conclusion, les fluides inclus forment une émulsion d'huile, d'eau et de gaz. La composition des huiles est complexe et certainement formée de structures organiques différentes (aliphatique ou aromatique ?) qui à température basse ( $< 20^{\circ}\text{C}$ ) ne sont pas toutes miscibles. Cependant, les températures de changement de phase (solide, liquide, gaz) ne dépendent pas seulement de la composition (qui est inconnue) mais également de la pression dans l'inclusion (également inconnue). Dans ces conditions, le comportement du mélange est difficilement interprétable. Sans autres données complémentaires, il est donc difficile d'estimer les masses moléculaires des constituants du mélange par la simple observation microthermométrique.

- *observation à la microsonde mole à effet Raman*

Ces observations ont été effectuées au laboratoire de spectroscopie infrarouge et Raman de l'Université de Lille par N. Guilhaumou en collaboration avec P. Dhamelincourt.

Cette étude s'est heurtée à deux difficultés : d'une part, la fluorescence importante de ces huiles et d'autre part, le crackage

très rapide des molécules organiques sous le faisceau laser. Ces deux phénomènes ont dans la plupart des cas bloqué la mesure. Néanmoins, dans le cas d'une inclusion triphasée (eau, vapeur, huile limpide), un spectre a pu être obtenu (Fig. I<sub>48</sub>). On y observe la raie de la vapeur d'eau ( $3652\text{ cm}^{-1}$ ) et deux raies larges, l'une centrée autour de  $3086\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $2990\text{ cm}^{-1}$ . La raie large et relativement forte, centrée à  $3086\text{ cm}^{-1}$  est typique des mélanges d'hydrocarbures aromatiques (toluène  $3080\text{ cm}^{-1}$ , benzène  $3070\text{ cm}^{-1}$ , Weber, 1979) tandis que celle à  $2990\text{ cm}^{-1}$  caractérise les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques (alcane cycliques proches du cyclopropane ou cyclobutane) et d'hydrocarbures éthyléniques (Dhamelincourt, 1979 ; Dhamelincourt et al., 1979 et Dhamelincourt, communication orale). On notera que le méthane caractérisé par une raie intense à  $2914\text{ cm}^{-1}$  est absent. Par contre, l'éthane situé à  $2953,7\text{ cm}^{-1}$  (Weber, 1973) pourrait être présent dans le mélange en faible teneur.

*- observation par thermovaporisation couplée à une chromatographie en phase vapeur*

Cette technique développée à l' I.F.P. consiste à extraire de la roche la matière organique par chauffage ( $250\text{-}350^\circ\text{C}$ ) sous un flux d'hélium. Les produits vaporisés sont piégés dans un piège froid à azote liquide puis injectés de nouveau par chauffage dans un chromatographe en phase vapeur.

Cette méthode a été appliquée à des quartz extraits par séparation de l'échantillon Chan 782 et réalisée au Département Géochimie de l'I.F.P. par J. Espitalié.

Afin d'obtenir le meilleur rendement d'extraction des fluides inclus par décrépitation à  $350^\circ\text{C}$  durant 10 mn, la granulométrie des quartz étudiés a été choisie par Analyse Thermique Différentielle. Le pic thermique qui correspond à la plus grande libération d'hydrocarbure s'étale de  $228^\circ\text{C}$  à  $288^\circ\text{C}$  pour une granulométrie des quartz comprise entre 200 et  $300\text{ }\mu\text{m}$ . En-dessous de cette taille, la quantité d'hydrocarbure libérée est faible, au-dessus la température dépasse  $300^\circ\text{C}$ .

Pour éviter toute pollution les grains de quartz ont été attaqués, selon un procédé établi par Behar (1978), par HCl concentré à froid, puis lavés dans HF durant 5 mn et enfin, attaqués par HNO<sub>3</sub> fumant à chaud (bouillant) durant 1 h puis rincés à l'eau distillée. Une telle procédure permet d'éliminer de la surface des quartz tous les matériaux susceptibles de se décomposer au chauffage. Les produits qui seront détectés dans le chromatographe proviendront donc uniquement des inclusions décrépitées du quartz.

Le spectre obtenu sur 200 mg de ces quartz est présenté dans la Fig. I<sub>49</sub>. On peut y observer une distribution d'hydrocarbures qui d'après l'étalonnage de l'appareil (mélange d'aliphatiques et d'aromatiques) s'étend du C<sub>2</sub> au C<sub>19-20</sub> avec un maximum entre le C<sub>14</sub> et le C<sub>15</sub>. Le chromatogramme est en accord avec les données précédentes. Il confirme : l'existence de gaz (en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, éventuellement C<sub>4</sub>), l'absence de CH<sub>4</sub> ou du moins sa faible présence (la méthode n'est pas propice à une bonne rétention de ce gaz), la présence d'hydrocarbures à nombre de carbone intermédiaire (C<sub>12</sub> - C<sub>19</sub>) et enfin celle possible d'hydrocarbures benzéniques.

La distribution du chromatogramme décalée vers les nombres de carbones faible à intermédiaire peut être comparée à celle des chromatogrammes obtenus sur des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures appartenant au domaine à huile profond de la catagénèse (Tissot et Welte, 1978). Cette distribution est également plus proche de celle des hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques provenant des séries de type II ou III que des séries de type I.

(Rappel : série I = matière organique d'origine bactérienne ou algues unicellulaires déposées dans des grands lacs, série II = origine algaire et partiellement terrestre déposée dans des mers épicontinentales, série III = origine terrestre essentiellement des végétaux supérieurs déposés dans des deltas).

- *extraction des hydrocarbures par broyage dans un solvant et analyse par chromatographie en phase vapeur couplée à un spectrographe de masse et ordinateur*

Cette technique menée sur la roche totale a deux inconvénients : elle ne distingue pas les hydrocarbures inclus de ceux qui ne le sont pas et elle est sujette aux pollutions extérieures. Nous n'avons pas échappé à ces inconvénients et l'analyse des produits dissous dans le chloroforme a en grande partie été masquée par les polluants (principalement des phtalates). Néanmoins, on peut noter à titre indicatif dans l'analyse effectuée avec un C.P.V. couplé à un spectrographe de masse et ordinateur (Ribert) au laboratoire de Chimie Organique de l'E.N.S., la présence des hydrocarbures suivants qui ne semble pas liée à la pollution (éch. Chan 783) :

- . 2, 6, 10, 15 tétraméthylheptadécane  $C_{21}H_{44}$
- . 2, 6, 10, 13 tétraméthyl-pentadécane (ou pristane)  $C_{19}H_{40}$
- . 2, 2, 3, 3 tétraméthylhexane  $C_{10}H_{22}$

Le pristane est un composé typique des bruts de pétrole, il semble qu'il dériverait de la dégradation de la chlorophylle et indiquerait une prédominance de matière organique d'origine non marine (cf. Tissot et Welte, 1978).

- *nature des hydrocarbures inclus, estimation de leur degré d'évolution*

Les données acquises, bien qu'en nombre insuffisant, convergent et permettent une première approche de la nature des hydrocarbures inclus en émulsion avec l'eau dans les minéraux. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques (et peut-être plus précisément d'isoalcanes) et d'hydrocarbures aromatiques. Le nombre de carbone de ces hydrocarbures varie de celui des gaz (à l'exception de  $CH_4$ ) jusqu'à celui des bitumes solides de masse élevée. Ce mélange est tout à fait comparable à celui que l'on observe dans les bruts de pétrole et plus précisément dans ceux de la partie profonde du domaine à huile de la catagénèse. L'absence de  $CH_4$  limite le degré d'évolution à celui de la zone dite des gaz humides

qui, dans les tableaux de corrélation des domaines pétrolier et charbonnier, se situe entre des valeurs moyennes de la réflectance de la vitrinite de 1 et 2% (Tissot et Welte, 1978 ; Alpern, 1980 ; Robert, 1980) (Fig. I<sub>50</sub>)

*Remarque* : le méthane est un gaz bien reconnaissable en microthermométrie quand sa teneur dépasse 5%. Il est fréquemment piégé dans le quartz avec d'autres hydrocarbures et avec l'eau (Stalder et Touray, 1970 ; Mullis et al., 1973 ; Barlier, 1974 ; Mullis, 1979 ; Dhamelincourt et al., 1979). La microanalyse optique à effet Raman est en outre une méthode de détection du méthane très sensible ( $10^{-15}$  g ou 100-150 ppm lorsqu'il est dissous, Dhamelincourt et al., 1979). Comme on ne peut envisager une migration sélective du méthane (qui échapperait ainsi au piégeage) sans entraîner avec lui d'autres gaz ou sans laisser de trace, il faut en conclure que l'absence de CH<sub>4</sub> dans nos roches est significative. Quant à la teneur en CO<sub>2</sub>, elle est limitée par la présence de la lawsonite (< 3%) (Nitsch, 1972).

### 3. Evolution différentielle des gisements à migrabitumes et protobitumes

Nous avons précédemment constaté, sur la simple observation, que le gisement tectonisé est dépourvu de fluides inclus et que la matière organique est constituée de kérogène et de migrabitumes solides tandis que le gisement non tectonisé contient du kérogène et des fluides inclus. Après étude, on constate que les inclusions hydrocarbonées de ce second gisement se composent de gaz, de liquides et de bitumes solides limpides ou colorés semblables, dans leur aspect, aux migrabitumes du premier gisement.

La comparaison des deux gisements nous amène donc à conclure que la tectonique (tardive vis-à-vis de la cristallogénèse) a ouvert les minéraux et ainsi libéré les hydrocarbures inclus. Les gaz et les liquides ont alors migré en ne laissant sur place que les bitumes les plus lourds.

Nous avons par ailleurs montré dans l'étude des fluides aqueux que les roches à Fe, Mg carpholite (qui sont les roches du gisement à hydrocarbures) évoluent en système fermé, sans circulation de fluide et en condition quasiment atectonique.

Cette étude du gisement à hydrocarbures confirme cette conclusion : les seuls mouvements de fluides dans ce type de roche s'observent postérieurement à la croissance cristalline dans des cas particuliers de

tectonique cisailante discontinue. Ailleurs, le système à carpholite est fermé, les fluides sont bloqués dans la roche et tous les hydrocarbures associés subissent l'évolution métamorphique de la roche.

L'évolution thermique des migrabitumes qui correspond au domaine de la fluorescence n'est donc pas différente de celle des bitumes inclus. Seules des causes chimiques (lessivage, activité des éléments ou autres ...) pourraient être invoquées pour interpréter les différences d'évolution éventuelles entre migrabitumes et protobitumes.

*Remarque : la fluorescence sous UV (390nm) n'a pas été effectuée dans le cas des inclusions. Cependant, les hydrocarbures inclus fluorescent dans la plupart des cas sous le faisceau du laser (514,5nm, vert) de la microsonde Mole. Il est donc probable que ces hydrocarbures fluorescent également sous l'excitation UV. L'évolution des deux types de bitume (migrabitume et protobitume) est donc comparable.*

#### D - ESTIMATION DU DEGRE D'EVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE.

L'évolution de la matière organique (M.O.) dépend de l'histoire géologique de la roche à laquelle elle est associée. Les principaux paramètres contrôlant sa transformation sont la température et la durée. Le type de M.O. (I, II, III) intervient également mais avec une moindre importance. D'après l'état actuel des connaissances, la pression ne semble pas avoir un rôle majeur sur le degré d'évolution de la matière organique soluble (cf. Tissot et Welte, 1978 ; Durand, 1980) par contre, elle a un rôle important, comme on l'a vu précédemment, dans le cas de l'organisation moléculaire des kérogènes et ce rôle devient majeur pour l'évolution des anthracites. L'histoire géologique d'une région est souvent complexe et non linéaire. La connaissance des paléotempératures et de la durée d'évolution du matériel sédimentaire est difficilement appréciable. C'est pourquoi afin d'évaluer rapidement le degré de transformation de la M.O., les géologues pétroliers et charbonniers ont établi des échelles comparées de son évolution. Ces échelles s'appuient sur les principales transformations des phases organiques se rencontrant dans des séries évolutives.

Elles s'appuient également sur la mesure de certains paramètres évoluant progressivement au cours de la transformation de la M.O. initiale. La réflectance moyenne de la vitrinite est un de ces paramètres. Elle semble être aujourd'hui la plus communément adoptée pour l'estimation du degré d'évolution de la M.O. (Alpern, 1980).

A l'aide des tableaux de corrélation établis dans les domaines charbonniers et pétroliers (on se reportera à Hood et al., 1975 ; Tissot et Welte, 1978 ; Teichmüller M. et al., 1979 ; Kubler et al., 1979 ; Alpern, 1980 ; Robert, 1980), les différents caractères du matériel organique des roches métamorphiques de Vanoise peuvent être corrélés à la réflectance et au L.O.M. Cette corrélation sera ultérieurement nécessaire pour estimer les valeurs de température et de durée auxquelles a été soumise la matière organique de ces roches. (Les figures I<sub>50</sub> et I<sub>51</sub> donnent des exemples de ces tableaux de corrélations).

Les caractéristiques décrites peuvent être résumées ainsi :

- Etude du kérogène :

. Diffraction des RX : kérogène à structure turbostratique probablement biphasée, une des phases étant graphitable. Le diagramme de diffraction des RX peut être comparé à ceux obtenus avec des anthracites ayant une réflectance comprise entre 2 et 3% (Ragot, 1976).

. Diffraction des électrons : le matériel organique est constitué d'une part de kérogène de type II ou III venant d'acquérir une organisation moléculaire à petite distance, caractéristique des kérogènes de la fin de la fenêtre pétrolière (fin de la catagénèse, début de la métagénèse) et d'autre part d'anthracite ayant une organisation moléculaire à grande distance.

Le kérogène est témoin du degré d'évolution thermique ; l'anthracite provient d'effet de pression anisotrope. Le degré d'évolution estimé à partir du kérogène correspondrait donc approximativement à une réflectance de 2%.



- Etude des bitumoïdes :

Les diverses méthodes utilisées (microthermométrie, thermovaporisation, C.P.V. couplée, microanalyse Mole) concordent et placent les roches étudiées dans le domaine à huile et à gaz humide sans méthane aux limites du domaine de la fluorescence. Ce stade se place entre les réflectances 1,4-1,5% (limite de la fluorescence) et 2% (disparition des huiles, apparition du méthane).

Il semble donc qu'il y ait une certaine discordance entre les degrés de transformation de la M.O. estimés d'après l'étude des kérogènes et d'après les huiles. L'équivalent en réflectance de ces transformations dépasse 2% dans le cas du kérogène et est inférieur à 2% dans le cas de l'huile.

Cette différence demanderait à être vérifiée et quantifiée : les données disponibles ici ne sont pas suffisantes pour le faire. A ce niveau de l'étude, on considérera qu'une valeur de la réflectance de 2% représente assez correctement le degré d'évolution moyen du matériel organique étudié. Dans l'échelle du L.O.M., cette valeur se place entre 12 et 14

Vis-à-vis du milieu environnant et des phases silicatées associées, l'histoire de la matière organique des gisements des Aiguilles de Chanrossa en Vanoise occidentale peut être résumée ainsi : (Fig. I<sub>13</sub>)

1. Dépôt au Dogger avec les sédiments alumineux. L'origine du matériel organique est au moins en partie terrestre (série II ou III). (Fig. I<sub>22</sub>)

2. Enfouissement progressif et sédimentation des séries plus récentes jusqu'à l'Eocène. L'enfouissement reste inférieur à 400m (Fig. 10). A l'Eocène l'évolution du matériel organique doit être faible : stade immature de la diagénèse.

3. Développement de l'orogénèse alpine avec montée en pression et température. On peut distinguer deux épisodes dans les roches étudiées :

- évolution des roches en milieu fermé et cristallo-génèse des phases métamorphiques (lawsonite, carpholite, pyrophyllite, etc...). Piégeage des fluides aqueux et des hydrocarbures sous leurs diverses formes dans les minéraux (quartz, lawsonite, carpholite)

- déformation intense contemporaine d'une cristallo-génèse peu développée des phases minérales (croissance de Mgcarpholite en fibre avec calcite et quartz dans les cisaillements au contact du Trias)

affectant une partie seulement des roches précédemment transformées. Ce stade tectonique déforme les minéraux métamorphiques ayant cristallisé dans l'épisode 1, les brise et provoque le départ des fluides inclus : eau, huile, gaz qui migrent à grande distance et dont on ne retrouve plus trace. Le kérogène et les hydrocarbures lourds migrent à faible distance et restent dans les structures tectoniques de la roche. C'est au cours de cet épisode de déformation qu'une partie du kérogène se transforme en anthracite.

Le premier épisode se déroule franchement au coeur des conditions métamorphiques. Dans le second épisode, ces conditions ne sont certainement plus exactement les mêmes mais elles sont encore insuffisantes pour permettre la cristallisation de la Mgcarpholite.

4. Décroissance des conditions métamorphiques et dénudation jusqu'à l'état actuel.

L'évolution la plus importante de la matière organique se fait donc au cours des événements métamorphiques alpins. Le degré d'évolution du matériel rencontré ici a été caractérisé par comparaison avec celui de la matière organique des bassins sédimentaires. Il faut cependant garder en mémoire que l'histoire de ce matériel est fondamentalement différente de celle de la matière organique de ces bassins.

Cette histoire ainsi que les conditions de la conservation de la matière organique dans une série métamorphique restent à déterminer. C'est ce problème que nous aborderons après avoir précisé les paramètres P et T du métamorphisme.

## Chapitre VII

### ESTIMATION DES CONDITIONS METAMORPHIQUES DU FACIES A Fe,Mg CARPHOLITE-CHLORITOÏDE D'APRES LES PHASES ASSOCIEES ET LES DONNEES EXPERIMENTALES.

Au cours des chapitres précédents nous avons montré que les conditions du métamorphisme ont évolué dans le temps, les conditions maximales atteintes étant différentes d'une région à l'autre.

On peut ainsi distinguer dans des conditions métamorphiques croissantes :

- . le faciès à kaolinite-chlorite dans les Préalpes,
- . le faciès à pyrophyllite-chlorite en relique en Vanoise occidentale et dans les gisements méridionaux ligures,
- . le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde avec :
  - un sous-faciès à Fe,Mgcarpholite-diaspore stable en Vanoise septentrionale et occidentale et dans tous les gisements ligures,
  - un sous-faciès à Fe,Mgcarpholite-quartz stable en Vanoise septentrionale et occidentale et dans les gisements méridionaux ligures. Ce sous-faciès est en relique en Vanoise méridionale et dans les gisements septentrionaux ligures.
- . le faciès à chloritoïde-pyrophyllite-chlorite qui apparaît en Vanoise méridionale et dans les gisements septentrionaux ligures ; c'est le seul présent dans les Alpes Apuanes.

Chacun de ces faciès ou sous-faciès représente un stade de l'évolution des conditions thermo-barométriques du métamorphisme.

Nous disposons, au terme de cette étude, de trois outils de calibration possibles de ces conditions thermobarométriques :

- la grille pétrogénétique des phases minérales,
- les valeurs thermobarométriques des fluides inclus,
- le degré d'évolution de la matière organique.

Il devient alors possible de proposer une estimation des valeurs des pressions et températures caractérisant chacun des stades métamorphiques.

#### I - LA GRILLE PETROGENETIQUE DES PHASES MINERALES

La construction de cette grille s'appuie sur les champs de stabilité des phases minérales établis expérimentalement par différents auteurs et dont la plupart ont été testés sur le terrain dans diverses régions métamorphiques.

Dans les milieux alumineux étudiés, les minéraux utilisables à des fins thermobarométriques sont : la lawsonite, la pyrophyllite et l'eucrase, c'est à dire les minéraux des systèmes :

- Si-Al-Ca-H<sub>2</sub>O
- Si-Al-H<sub>2</sub>O
- Si-Al-Be-H<sub>2</sub>O

Dans les milieux carbonatés sus et sous jacents aux niveaux alumineux, les seuls minéraux qui peuvent avoir le même rôle sont les muscovites et leurs substitutions céladonitiques.

Les données  
Ainsi, par exemple

A - LA LAWSONITE ET LE SYSTEME Si-Al-Ca-H<sub>2</sub>O.

La lawsonite est une phase intimement associée, en Vanoise et Ligurie, au faciès à Fe, Mg carpholite-chloritoïde.

Dans ce faciès, elle se rencontre en association avec le quartz, la pyrophyllite, la calcite et le diaspore (Goffé, 1979).

Dans ce type d'association, le domaine de stabilité de la lawsonite est limité par les réactions suivantes (cf. Nitsch, 1972, 1974 et Chatterjee, 1976) :

1. lawsonite = zoïsite + disthène + quartz + eau
2. lawsonite = zoïsite + disthène + pyrophyllite + eau
3. lawsonite = zoïsite + margarite + quartz + eau
4. lawsonite + quartz = zoïsite + pyrophyllite + eau
5. lawsonite + quartz + eau = laumontite
6. lawsonite + quartz + CO<sub>2</sub> = calcite + pyrophyllite + eau
7. lawsonite + CO<sub>2</sub> = calcite + pyrophyllite + disthène + eau
8. lawsonite + calcite = zoïsite + eau + CO<sub>2</sub>
9. lawsonite + diaspore = margarite + eau
10. lawsonite + pyrophyllite = margarite + quartz + eau

Dans un champ P-T (Fig. I<sub>52a</sub>) le domaine de stabilité de la lawsonite se situe :

- en pression : au-dessus de 3 kb entre 200 et 300°C (réaction 5)

Cette limite semble actuellement bien précisée : il existe d'une part un bon accord entre les données expérimentales des différents auteurs (Liaw, 1969 ; Thompson, 1970 ; Nitsch, 1972) et d'autre part des estimations soit microthermométriques (inclusions des fentes à lawsonite de l'anticlinal du Guil, Saliot 1978) soit régionales (données isotopiques et réflectance de la Matière Organique, Diessel et al. 1978) qui confirment ces valeurs (4,2 kb-300°C dans le premier cas, 3 kb-250°C dans le second).

- en température : en-dessous de 300-400°C entre 3 et 10 kb.

Cette limite en température est moins précise que la précédente. Les données obtenues par les différents auteurs divergent sensiblement. Ainsi, par exemple la réaction 3 se situe pour une pression de 5 kb à 350°C

d'après Nitsch, 1972 (données expérimentales) et à 390°C d'après Chatterjee, 1976 (données calculées) soit 40°C d'écart.

Or, on remarque que la réaction 9 qui limite la stabilité de la lawsonite associée au diaspore est placée à 340°C pour 5 kb par ce dernier auteur. Si l'on admet que la position de la réaction 3 étudiée expérimentalement par Nitsch est plus vraisemblable que celle calculée par Chatterjee, il faut en conclure que la position de la réaction 9 se situe à une température plus basse que celle proposée par le calcul de Chatterjee. L'écart de 40°C cité ci-dessus et la topologie du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (cf. Chatterjee, 1976) nous conduisent à placer la réaction 9 entre 300 et 320°C à 5 kb (cf. courbe univariante H "hypothétique" de la Fig. I<sub>52a</sub>).

Dans un diagramme T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> (Fig. I<sub>52b</sub>), le domaine de stabilité de la lawsonite est extrêmement réduit et se situe à moins de 3% de CO<sub>2</sub>. Au-dessus de cette valeur, c'est l'association pyrophyllite-calcite qui est stable.

Dans le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde, tel qu'il existe en Vanoise et Ligurie, la lawsonite et l'association pyrophyllite-calcite sont présentes ; par contre, ni la margarite ni le disthène ni la zoïsite n'ont jamais été rencontrés. Les conditions P et T de ce faciès sont donc celles du champ de stabilité de la lawsonite. Il faut cependant noter la présence d'une clinozoïsite en association avec la pyrophyllite et la calcite dans une metabauxite de Vanoise méridionale (éch. Val 762, Tableau I<sub>12</sub>) et ceci dans un gisement voisin de ceux contenant la lawsonite et le quartz (Arc 776...). Les conditions de stabilité de l'association clinozoïsite-pyrophyllite ne sont certainement pas très différentes de celles de l'association zoïsite + pyrophyllite telles qu'elles sont définies par la réaction 4 (Fig. I<sub>52b</sub>). Les valeurs de 360°C à 4 kb et 410°C à 7 kb (X CO<sub>2</sub> = 0) proposées par Nitsch sont alors maximales. (Le champ de stabilité de la clinozoïsite devant être plus grand vis-à-vis de la lawsonite que celui de la zoïsite). Les limites du domaine de stabilité de la lawso-

nite sont donc atteintes dans ce secteur de la couverture de Vanoise méridionale, ce qui est confirmé par l'absence totale de ce minéral dans le socle sous jacent où se rencontrent glaucophane et jadéite-quartz.

*Remarque sur l'apparition possible de la lawsonite par une réaction faisant intervenir la fluorine.*

L'étude minéralogique et géochimique des métasédiments alumineux de Vanoise met en évidence les points suivants :

- il existe une relation très nette entre la teneur en calcium (non lié à la calcite) de la roche et sa teneur en fluor (chapitre II, Fig. I<sub>19</sub>). Cette relation suggère la présence de la fluorine dans le stade sédimentaire, ce minéral étant actuellement absent du stade métamorphique.

- la Fe,Mgcarpholite contient jusqu'à 1% de fluor (Goffé, 1980) et la teneur en fluor de la roche est toujours d'autant plus élevée que ce minéral est abondant dans la roche. La Fe,Mgcarpholite apparaît donc comme le piège préférentiel du fluor dans ces roches.

- la lawsonite a toujours été rencontrée dans des roches contenant la Fe,Mgcarpholite et dans les roches les plus fluorées (Chan 763, Arc 771, Arc 776, cf. Tableaux 1 et I<sub>12</sub>).

Ces trois caractéristiques nous amènent donc à envisager l'apparition de la lawsonite par des réactions liant fluorine et Fe,Mgcarpholite telles que

kaolinite + Fe,Mgchlorite + fluorine + eau = Fe,Mgcarpholite fluorée + lawsonite

ou

pyrophyllite + Fe,Mgchlorite + fluorine + eau = Fe,Mgcarpholite fluorée + lawsonite + quartz

L'introduction d'éléments modifiant les pressions partielles de gaz (présence de HF et F<sub>2</sub>, cf. Munoz et Eugster, 1969) ne peut que réduire le domaine maximum de stabilité décrit précédemment.

#### B - LA PYROPHYLLITE ET LE SYSTEME SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Le champ de stabilité de la pyrophyllite est limité par les quatre réactions suivantes :

kaolinite + quartz = pyrophyllite + eau

kaolinite = pyrophyllite + diaspore + eau

pyrophyllite + diaspore = disthène (ou andalousite) + eau

pyrophyllite = disthène (ou andalousite) + quartz + eau

Les cinétiques de ces réactions sont très lentes à basse température. Afin de remédier à cet inconvénient, les travaux de calibration les plus

récents ont associé le calcul à l'expérimentation. Malgré cela, les données obtenues divergent notablement d'un auteur à l'autre. Un exemple en est donné Figure I<sub>53</sub> pour l'association du diaspore et de la pyrophyllite qui est l'assemblage le plus critique du système. On y constate que le champ de stabilité de cette association est enfermé dans un domaine de pression et de température étroit par les données de Chatterjee 1976, Day 1976 et Halbach-Chatterjee 1982. Par contre, le champ de stabilité est nettement élargi par les données de Hemley et al., 1980. Or, on constate que l'association d'une pyrophyllite et d'un diaspore est fréquemment rencontrée dans la nature que ce soit dans des domaines métamorphiques ou dans des domaines hydrothermaux (cf. Day, 1976 pour les citations antérieures à 1976 et cf. Loughnan et Steggle 1976, Ben et al. 1976, Seidel 1978, Viswanathan et Seidel 1979, Hemley et al. 1980 pour les plus récents et le Tableau I<sub>12</sub> pour la Vanoise et la Ligurie). Cette large répartition concorde mieux avec l'existence d'un vaste champ de stabilité de l'association diaspore-pyrophyllite qu'avec celle d'un champ de stabilité étroit. En ce qui concerne les températures d'apparition de la pyrophyllite à partir de kaolinite + quartz, les valeurs proposées par Hemley et al., 1980, qui se situent autour de 260, 270°C, sont actuellement les plus basses estimations pour cette réaction. Elles se rapprochent très nettement de celles que l'on estime pour l'apparition de la pyrophyllite dans la nature d'après des données thermométriques régionales. Les cas suivants en sont des exemples :

- la pyrophyllite apparaît dès 260°C dans des secteurs du bassin houiller de Westphalie affectés par des gradients géothermiques anormaux (Teichmüller et al., 1979).

- la pyrophyllite est présente en association avec des inclusions à méthane-H<sub>2</sub>O à la limite de l'anchizone et la diagénèse profonde au Nord des zones métamorphiques alpines de la Suisse centrale. Les conditions de température y sont estimées par le pouvoir réflecteur de la Matière Organique et la microthermométrie des inclusions, entre 250-300°C et 1,5-2 kb (Frey et al., 1980).



Les données de Hemley semblent donc les plus proches des conditions d'apparition de la pyrophyllite dans la nature et ce sont celles que l'on retiendra ici.

*Remarque sur le rôle possible de la diminution de l'activité de l'eau sur les limites d'apparition de la pyrophyllite :*

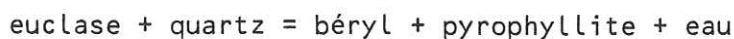
La baisse de l'activité de l'eau a pour conséquence de diminuer le champ de stabilité de la phase la plus hydratée, en l'occurrence la kaolinite. Chatterjee (1976) et Frey (1978) ont calculé des courbes univariantes pour l'apparition de la pyrophyllite à partir de l'association kaolinite-quartz pour diverses activités de l'eau. D'après ces auteurs, une activité de l'eau de 0,6 ou 0,7 diminue la limite de stabilité de (kaolinite + quartz) de près de 40°C.

Dans la roche, au sein des réactions métamorphiques, l'activité de l'eau est très proche de 1 : les conditions de stabilité de la pyrophyllite ne sont donc pas affectées. Par contre, dans les fentes, cette activité peut être inférieure à 1 : en effet, les fentes à pyrophyllite-calcite ne peuvent être stables qu'au-dessus de 3% de CO<sub>2</sub> dans le fluide. Cette teneur n'est pas limitée et dans un cas il a même été possible de mettre en évidence des inclusions à CO<sub>2</sub> pur associées à des inclusions à eau pure dans des fentes tardives à calcite-pyrophyllite de Vanoise méridionale. Dans ce dernier cas, l'activité de l'eau est notablement inférieure à 1 et les conditions de stabilité de la pyrophyllite seraient nettement inférieures à 260°C. Dans les autres fentes, la quantité de CO<sub>2</sub> ne devait pas dépasser 5% (limite de la détection en microthermométrie) et les conditions de stabilité de la pyrophyllite n'étaient donc pas très différentes de celles de la pyrophyllite en roche.

Le CO<sub>2</sub> semble être, dans le cas de la Vanoise, le seul gaz susceptible de réduire sensiblement l'activité de l'eau. Le CH<sub>4</sub> est en effet absent et les autres gaz C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ou les hydrocarbures susceptibles d'être miscibles à l'eau ont des extensions très limitées, incompatibles avec la généralité des associations observées.

#### C - L'EUCLASE ET LE SYSTEME Si-Al-Be-H<sub>2</sub>O.

L'euclase est un minéral peu répandu. Les études théoriques et expérimentales l'ont néanmoins pris en compte dans les relations de phase du système Si-Al-Be-H<sub>2</sub>O (Burt, 1978 ; Franz et Morteani, 1981). Ces travaux montrent que l'euclase est un minéral de haute pression-basse température. Le champ de stabilité de l'association euclase-quartz qui est présente en Vanoise est limité par la réaction :



D'après ces auteurs, le champ de stabilité de l'euclase associé au quartz s'étendrait de 275°C à 450°C au-dessus de 2 à 6 kb.

D - LES PHENGITES.

Les travaux expérimentaux (Velde, 1965 ; Massonne, 1981) et les études régionales récentes (Goffé, 1977 ; Saliot, 1978 ; Saliot-Velde, 1982 ; Liewig, 1981) ont montré la sensibilité de la composition des phengites aux conditions du métamorphisme. Le contenu en  $\text{Si}^{4+}$  du site tétraédrique est un des paramètres qui caractérise la substitution phengitique. Il peut varier de 3 (muscovite vraie) à 4 (céladonite). Les phengites les plus substituées actuellement connues ne dépassent pas  $\text{Si} = 3,7$ .

Les relations du contenu en Si des phengites en fonction de P et T sont présentées dans la Figure I<sub>54</sub> (données expérimentales de Velde, 1965 et Massonne, 1981). Ici encore les données expérimentales divergent entre les auteurs. A moins de 500°C, une même valeur de la substitution phengitique se situe à plus basse pression d'après les données de Velde que d'après celles de Masson (5 contre 3 kb pour  $\text{Si} = 3,4$  et 2 contre 1/ kb pour  $\text{Si} = 3,2$ ).

Pour ce qui nous concerne, c'est en Vanoise que les données sur la teneur en Si des phengites sont les plus nombreuses (Saliot, 1978).

Avec cet auteur, on peut distinguer deux types de données :

- celles qui sont obtenues dans les milieux défavorables, c'est-à-dire les roches où le feldspath potassique est absent, la paragonite présente et parfois sous-saturée en silice. C'est le cas des calcschistes crétacés ( $\text{Si} = 3,3$ ) et des métasédiments alumineux ( $\text{Si} = 3,15-3,3$  dans les roches,  $\text{Si} = 3,08-3,10$  dans les fentes à diaspore-pyrophyllite). Les valeurs de la substitution phengitique y sont alors minimales ;

- celles qui sont obtenues en milieu favorable, c'est-à-dire en présence de feldspath potassique, de quartz et d'un minéral ferromagnésien (chlorite, phlogopite). Les valeurs obtenues sont alors reliées directement aux conditions thermobarométriques du métamorphisme. C'est le cas du Trias calcodolomitique où se rencontrent l'adulaire et le quartz dans les zones externes (Vanoise occidentale  $\text{Si} = 3,5$ ) et la phlogopite dans les zones internes (Vanoise méridionale  $\text{Si} = 3,5$ ). La croissance de ces phengites correspond donc à des conditions de haute pression d'après les données expérimentales.

E - LES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-MONTMORILLONITE ET LA CRISTALLINITÉ DE L'ILLITE.

Classiquement, dans les zones métamorphiques de bas degré où se rencontrent le chloritoïde et la pyrophyllite, la cristallinité de l'illite est très forte. C'est le cas, en Vanoise occidentale, dans les calc-schistes crétacés directement voisins des gisements alumineux où la cristallinité des phases micacées est maximum (2,5 indice d'Esquevin, 1969, mesures de Dunoyer de Segonzac, 1969, échantillons 104 et 105, page 177). Cette valeur correspond bien à l'existence des phengites. Il semble également d'après les données récentes (Velde, 1981) que la présence d'interstratifiés soit également compatible avec la pyrophyllite. Des exemples d'une telle association sont connus (Dunoyer de Segonzac, 1969 ; Dunoyer de Segonzac et Heddebaut, 1976 ; Frey, 1970, 1974).

D'après Velde (1981), le domaine de stabilité des interstratifiés est limité vers les plus hautes températures et les plus basses pressions par l'association illite-chlorite (Fig. I<sub>53</sub>). Dans les domaines pélitiques et pour des compositions potassiques de l'interstratifié, cet auteur place une limite entre les interstratifiés de type allevardite et les interstratifiés de type IMII. Cette limite situe le champ de stabilité des types allevardite vers les plus basses pressions et températures (Fig. I<sub>53</sub>). Dans le cas présent de roches riches en aluminium et pauvres en potassium et en présence de silicate calcique, la composition du feuillet montmorillonitique peut ne pas être potassique. Le champ de stabilité d'un interstratifié de type allevardite non potassique pourrait alors atteindre le domaine de la pyrophyllite. Les données sont cependant encore actuellement insuffisantes pour établir une limite supérieure aux domaines de stabilité des interstratifiés de type allevardite ou IMII.

F - ESTIMATION DES CONDITIONS P et T D'APRES LA GRILLE PETROGENETIQUE (Fig. I<sub>55</sub>).

1er cas : le faciès Fe,Mgcarpholite-chloritoïde est stable (Vanoise occidentale, septentrionale, gisements méridionaux Ligures) : les associations pyrophyllite-diaspore et lawsonite-diaspore sont présentes. Les valeurs minimales en pression et la température dépendent essentielle-

ment de la limite de cette dernière association.

Ces valeurs sont : 3 kb et 300°C d'après Chatterjee, 1976 (courbe C 6, domaine I Fig. I<sub>55</sub>) ou 5 kb et 300°C d'après l'extrapolation des données de Nitsch, 1974 et Chatterjee, 1976 (courbe H, domaine Ia, Fig. I<sub>55</sub>).

Si l'on admet la correspondance de ce stade métamorphique avec celui de haute pression conservé dans le Trias voisin, nous pouvons alors par la substitution phengitique (Velde, 1965) préciser ces valeurs autour de 5 kb entre 300-350°C (C 6) ou 300-310°C (H), la valeur moyenne étant d'environ 330°C.

2ème cas : Le subfaciès à Fe,Mgcarpholite-quartz est instable

. en Vanoise méridionale la pyrophyllite est encore stable et la lawsonite est partiellement déstabilisée (clinozoïsite-pyrophyllite). La substitution phengitique dans le Trias est de 3,5.

Les conditions de disparition de ce subfaciès peuvent donc être comprises entre 3 kb-330°C et 5 kb-380°C (domaine II Fig. I<sub>55</sub>).

. en Ligurie septentrionale, l'association pyrophyllite-diaspore et la lawsonite sont encore présentes, les conditions de disparition du subfaciès sont donc intermédiaires entre les deux domaines précédents (domaine I et II, Fig. I<sub>55</sub>).

## II - LES INCLUSIONS FLUIDES

A - RAPPEL DES DONNEES (cf. chapitre V). DETERMINATION DES ISOCHORES (exprimés en volume spécifique).

- Température d'homogénéisation des inclusions à eau pure (Vanoise occidentale, en roche) : 130-135°C. Cette valeur correspond à l'intersection de la courbe critique de l'eau avec l'isochore 1,07 (Burnham et al., 1969).

- Température d'homogénéisation des inclusions à eau pure associées à des inclusions à hydrocarbures en roche (Vanoise occidentale : A. Chanrossa), on y distingue deux groupes, l'un à 100°C, l'autre à 120°C qui correspondent aux isochores 1,03 et 1,06 (en supposant qu'il n'y a pas d'hydrocarbures dissous).

- Température d'homogénéisation des inclusions biphasées à eau salée (> 23,3% NaCl sans cube de sel, fente à diaspore de Vanoise occidentale) : 122-123°C. Ces valeurs correspondent à l'isochore 1,12 d'une solution à 25% NaCl, d'après les données de Potter et Brown, 1975.

- Température d'homogénéisation d'une inclusion à CO<sub>2</sub> pur : 24°C, ce qui correspond à l'isochore 0,81 du CO<sub>2</sub> d'après Kennedy (1954).

- Différences moyennes ( $\Delta T$ ) entre les températures d'homogénéisation (Th) des inclusions triphasées à cube de sel de Vanoise méridionale et les températures de dissolution du sel (Ts) : elles se répartissent approximativement en trois groupes :

$$\Delta T = 85-100^\circ\text{C} \text{ à } Th = 85-110^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 50^\circ\text{C} \text{ à } Th = 120^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 10-20^\circ\text{C} \text{ à } Th = 145^\circ\text{C}$$

Ces valeurs nous permettent d'estimer les températures et pressions minimales de piégeage de ces inclusions (d'après Roedder, 1980) :

$$1000 \text{ bars } 190^\circ\text{C}$$

$$600 \text{ bars } 160^\circ\text{C}$$

$$200 \text{ bars } 165^\circ\text{C}$$

*B - ESTIMATION DES CONDITIONS P ET T DU PIEGEAGE DES INCLUSIONS EN VANOISE (Fig. I<sub>55</sub>-I<sub>56</sub>).*

- en roche : ces inclusions sont associées à la pyrophyllite, à la lawsonite, au chloritoïde et à la Fe,Mgcarpholite. Leur piégeage est contemporain (ou tout au plus légèrement postérieur) de la phase de cristallo-génèse principale des roches. Les valeurs minimales des piégeages sont donc voisines de 300-310°C à 3,5-4 kb (III Fig. I<sub>55</sub>).

- en fente : la minéralisation de la fente est généralement tardive vis-à-vis de la cristallogénèse de la roche. Cependant (cf. Chapitre fluide), il n'y a pas de coupure pétrographique franche entre la roche et la fente. Les conditions de la minéralisation de la fente sont toujours celles de la cristallisation de la pyrophyllite, de pyrophyllite-diaspore et du chloritoïde (la lawsonite est absente du fait de la teneur en  $\text{CO}_2$  supérieure à 3%). L'activité de l'eau y est proche de 1 (excepté dans un cas de Vanoise méridionale).

Les valeurs minimales de P et T lors du piégeage sont dans ces conditions (Fig. I<sub>56</sub>) :

- en Vanoise occidentale (Roc Merlet) : 260-300°C - 2 kb (IV, Fig. I<sub>55</sub>),
- Vanoise méridionale (association pyrophyllite-calcite- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) : 230 à 280°C (selon l'activité de l'eau) entre 1 et 1,2 kb (V, Fig. I<sub>55</sub>),
- Vanoise méridionale (Arcellin) : température 280°C et pressions variables entre 2 et 1,3 kb. (IV, Fig. I<sub>55</sub>)

Il existe donc un écart important entre les valeurs de la pression obtenues d'après l'assemblage typomorphe du métamorphisme dans les roches et celles obtenues par les inclusions fluides des mêmes roches.

Il existe également un net écart entre les valeurs de la pression déduites des inclusions dans les roches et celles dans les fentes.

Sur le premier point on peut faire deux hypothèses :

- les deux données sont correctes, les conditions de piégeage des inclusions se font alors dans un stade différent, à plus basse pression;
- l'une des deux données surestime ou sous-estime les conditions de pression.

#### Données de la paragenèse minérale.

Les valeurs expérimentales de la substitution phengitique, utilisées (Velde, 1965) et sur lesquelles repose une partie de l'estimation en pression, sont les valeurs les plus basses actuellement connues. Les valeurs de Masson (1981) nous conduiraient à estimer les conditions de pres-

sion à des valeurs très hautes (10 kb). L'écart entre les données des inclusions et les données de la paragenèse des roches serait alors dans ce cas de 7 kb. Les données de Velde permettent donc l'estimation qui minimise le mieux cet écart.

Données obtenues à partir des inclusions :

On peut faire les remarques suivantes :

. Il n'existe aucun cas connu dans la chaîne alpine d'inclusions fluides donnant un isochoire de l'eau pure égal ou inférieur à 1 (volume spécifique) susceptible de nous donner à 300°C des valeurs de pression de l'ordre de 5 à 6 kb.

. La pression de décrépitation des inclusions du quartz est estimée entre 850 et 3000 bars (Naumov et al., 1966 ; Naumov et Manilin, 1968) selon la taille de l'inclusion. Nous avons effectué des études de décrépitation des inclusions du quartz par analyse thermique différentielle ; elles montrent que la décrépitation est également fonction de la taille du grain et certainement du nombre d'inclusions qu'il contient. Or, dans les échantillons étudiés si les inclusions sont petites, les grains le sont également. La pression de décrépitation dans ces inclusions doit donc y être proche du minimum ( $\approx$  850 bars). Or, dans le cas d'un isochoire proche de 1, la pression de 850 bars est atteinte dès 50°C. Par conséquent, les quartz susceptibles de contenir de telles inclusions sont très fragiles et le moindre échauffement (climat, choc, broyage, préparation) peut y provoquer des distensions qui augmentent le volume des cavités. Dans ces conditions, il est tout à fait normal de ne pas retrouver des inclusions ayant un remplissage d'eau pure proche de 1.

. A 10 kb et 25°C, le taux de compressibilité du quartz est de 2,5% et à 20 kb de 4,5% (Bridgmann, 1948-1949) soit un taux moyen de 0,25% par kilobar. A 400°C et 1 bar, le taux d'expansion thermique du quartz est de 1,8% (Skinner, 1966), soit un taux moyen de 0,45% pour 100°C. Le volume d'un quartz piégé à 300°C, 6 kb n'est donc pas sensiblement modifié à 25°C, 1 bar (+ 1,25% pour P et - 1,23% pour T). Par contre, la mesure au laboratoire de l'homogénéisation entre 100 et 140°C, augmente le volume du cristal de 0,5 à 0,6%. On peut envisager que la variation de volume de l'inclusion est du même ordre de grandeur que celle du cristal. La sous-estimation de la pression serait alors de 300 à 500 bars pour l'eau pure et de l'ordre de 100 bars pour une eau salée à 25% (Potter et Brown, 1975).

Si l'on fait la somme des sous-estimations de pressions que nous venons de mettre en évidence (850 bars pression de décrépitation et 300 à 500 bars pression due à l'augmentation de volume) on atteint l'ordre de grandeur de 1 à 1,5 kb des écarts observés entre les données des inclusions et celles de la paragenèse, ce qui place bien à 300°C-5 kb les conditions de température et pression du faciès à Fe,Mgcarpholite et chloritoïde en Vanoise externe et Ligurie externe.

On a observé également qu'il existe un écart important entre les valeurs de la pression déduites des inclusions dans les roches et des inclusions dans les fentes.

De la même façon que précédemment, on peut dire que les pressions estimées pour les inclusions en fentes sont minimales mais, la pression de piégeage étant certainement plus faible, la sous-estimation de pression doit être moins importante ; les valeurs proposées (1,5-2 kb, 230-300°C) pour ce stade de piégeage dans les fractures ouvertes seraient alors proches des valeurs réelles.

### III - LES CONDITIONS DE STABILITE DE LA MATIERE ORGANIQUE

Le degré d'évolution du matériel organique associé au faciès à Fe, Mgcarpholite-chloritoïde est équivalent à celui de la Matière Organique rencontrée dans les bassins sédimentaires placés dans la catagénèse moyenne ou profonde pour les huiles et dans la catagénèse profonde pour le kérogène le moins organisé (seul révélateur des conditions thermiques, cf. Chapitre M.O.).

Dans l'état actuel des connaissances, la coexistence des minéraux métamorphiques et de la matière organique observée est contradictoire. Il n'existe en effet aucun autre exemple d'une telle association. Toutes les données obtenues sur la matière organique des bassins sédimentaires subsidents ne semblent pas permettre la conservation d'un tel type de matériel au-dessus de 230°C. Ailleurs, dans le domaine métamorphique y compris de



bas degré, seuls se rencontrent le  $\text{CH}_4$  associé ou non à des huiles légères ou des gaz humides et une phase organique solide insoluble de type anthracite ou métaanthracite et graphitoïde ou graphite pour les degrés élevés.

On sait que l'évolution du matériel organique est un phénomène cinétique. Des données liant la durée à la température existent. Ainsi, par exemple, Du Rouchet (1980) donne les équivalences suivantes :

- . 10 millions d'années à  $110^\circ\text{C}$  permettent la sortie de l'huile du kérogène, ce qui serait équivalent à 387 millions d'années à  $90^\circ\text{C}$  ;

- . 6 à 10 millions d'années à  $130^\circ\text{C}$  donneraient le maximum de production d'huile et le début de la gazification de l'huile produite, ce qui correspondrait à 6 et 10 milliards d'années à  $90^\circ\text{C}$  ;

- . 5 à 10 millions d'années à  $150^\circ\text{C}$  seraient une extrême limite à l'existence de l'huile.

Hood et al. (1975) propose l'utilisation d'une échelle permettant de lier la température à la durée. Cette échelle (graduée de 1 à 20) dite du LOM (Level of Organic Matter) est actuellement corrélée avec les caractéristiques de la matière organique (Fig. I<sub>51-52</sub>). Dans notre cas, la valeur du LOM serait comprise entre 10 et 13 selon que l'on considère les huiles ou l'équivalence en réflectance de l'organisation du kérogène.

Pour une valeur moyenne du LOM égale à 12, la température serait (Fig. I<sub>57</sub>) de  $260^\circ\text{C}$  pour une durée effective de chauffe de 0,1 million d'années, de  $180^\circ\text{C}$  pour 10 millions d'années ou enfin de  $160^\circ\text{C}$  pour 40 millions d'années (durée maximale possible correspondant à l'âge du métamorphisme, Fig. I<sub>57</sub>).

Les durées du métamorphisme sont difficiles à estimer et, à moins d'invoquer des phénomènes tectoniques ou hydrothermaux extrêmement brutaux, il ne semble pas raisonnable d'envisager des durées inférieures au million d'années pour le pic du métamorphisme à  $300-310^\circ\text{C}$ .

*En conclusion*, quelles que soient les durées du métamorphisme invoquées, l'existence de ce matériel organique de type sédimentaire dans un domaine métamorphique de Haute pression est extraordinaire et nécessite le développement de nouvelles hypothèses.

CONCLUSION

Les conditions thermobarométriques estimées d'une part par la grille paragenétique des phases minérales et les inclusions fluides d'autre part par le degré d'évolution de la Matière Organique, sont incompatibles dans l'état présent des données.

Le milieu étudié a cependant la particularité de contenir une phase nouvelle dont la présence est étonnante vis-à-vis de ce qui était connu jusqu'alors. Cette phase est la Fe,Mgcarpholite pour laquelle on ne dispose d'aucune donnée pouvant préciser ses conditions de stabilité.

Une étude expérimentale de ce minéral a été entreprise et elle est présentée dans la deuxième partie de ce mémoire.

**DEUXIEME PARTIE**

## 2ème PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE DE LA MAGNESIOPHOLITE

EN CONDITIONS HYDROTHERMALES

*I - OBJECTIFS ET DEMARCHE SUIVIE*

Les buts du présent travail ont été :

- de réaliser la synthèse de la Mgcarpholite,
- de mettre en évidence ses limites de stabilité
- et de définir les assemblages minéraux qui la remplacent dans les domaines où elle n'est plus stable.

Afin de répondre à ces objectifs, deux types d'expériences ont été menées :

- Les unes ont porté sur des produits synthétiques ayant la composition du pôle purement magnésien :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{MgO}_6\text{OH}_4$ ,
- Les autres ont porté sur une Fe,Mgcarpholite naturelle ferreuse à 30%.

### 1) Les expériences de synthèse

Elles peuvent être classées en 2 catégories selon la composition chimique de départ.

. Le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$  pur a été étudié dans un vaste domaine de pression et température (1 à 30 kb, 260-600°C) à partir de gels-oxydes-verres-cordiérite synthétique et sudoïte naturelle.

. Le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$  modifié par l'introduction de Fe, carbonates de Ca, Mg, Li,  $\text{Ca(OH)}_2$ , HCl, HF,  $\text{CaF}_2$ , hydrocarbures, dans le but de se rapprocher des données du milieu naturel, a été étudié à des pressions et températures plus basses (1 à 6 kb, 240-450°C).

### 2) Les expériences sur la magnésiocarpholite naturelle

Elles ont été effectuées à basse et moyenne pressions (1-6 kb, exceptionnellement 12 kb) dans un large domaine de températures (220 à 700°C).

Les limites de stabilité en système hydrothermal ont été testées

- en système statique dans de faibles volumes d'eau sur le minéral seul ou en présence de carbonates ou d'HCl,

- en système dynamique (convectif) sur le minéral seul.

## II - LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### A - LES AUTOCLAVES.

Le choix du type d'autoclave a été dicté par les besoins en pression et par les disponibilités d'emploi. Ont été ainsi utilisés :

\* au laboratoire de Géologie de l'E.N.S.

- des autoclaves à joint chaud de type Bridgman (1931) (pression < 2 kb calculée, expériences 1 à 35),

- des autoclaves à joint chaud de type Bridgman modifié (pression < 3 kb mesurée, expériences 88 à 107),

- des autoclaves à joint froid type Tuttle (1949) sur ligne à 4 kb (toutes les autres expériences effectuées à  $P < 4$  kb),
- des autoclaves à joint froid sur ligne à 6 kb (expériences entre 4 et 6 kb). Pression assurée par la montée en température à partir de 4 kb à froid.

Le vecteur de pression est l'eau. Les pressions sont mesurées électroniquement par des compteurs à jauge de contrainte (Sédème, précision  $1\% \pm 10$  bars). La température est maintenue par une régulation proportionnelle (Thermel, oscillations  $< 2^\circ\text{C}$ ). Elle est mesurée par des thermocouples chromel-alumel (lecture directe, précision  $1\% \pm 1^\circ$ ).

\* au laboratoire de Pétrologie de l'Université Paris VI

- un autoclave à chauffage interne (Basset, Loire). Expériences entre 6 et 13 kb réalisées en collaboration avec B. Velde. Le vecteur de pression est l'argon. L'erreur absolue sur les mesures de la pression ne dépasse pas  $\pm 150$  bars.

\* à l'Institut de Minéralogie de l'Université de Bochum (R.F.A.)

- des autoclaves à piston cylindrique type Boyd et England (1960). Expériences supérieures à 15 kb réalisées en collaboration avec C. Chopin. Le vecteur de pression est NaCl.

## B - L'ANALYSE DES PRODUITS

Après vérification du bon déroulement de l'expérience (température maintenue, absence de fuite) les produits sont récupérés et préparés pour l'analyse, par diffractométrie X, microscopie optique et électronique, microanalyse électronique et spectrophotométrie infrarouge.

### 1) La diffractométrie X

Elle a été assurée au moyen d'un diffractomètre C.G.R. Le rayonnement utilisé est celui du cuivre, le défilement du goniomètre est de

1°  $\theta/2\text{mm}$ . Les intensités et les réglages ont été maintenus constants sur l'ensemble des diffractogrammes. Il en a été de même pour la préparation des produits (rebroyage au mortier et étalement à la spatule sur la lame de verre dans une goutte d'alcool).

2) L'observation en microscopie électronique a été effectuée sur le M.E.B. stereoscan Cambridge du laboratoire de Géologie de l'E.N.S. de Montrouge. Les produits dispersés sur un autocollant double face ont été métallisés à l'or.

3) La microanalyse électronique a été réalisée sur la microsonde Mark V Cambridge du laboratoire de Géologie de l'E.N.S. Ulm. Le produit dispersé et inclus dans une résine, poli puis métallisé au carbone, a été analysé de la manière suivante :

- tension d'accélération du faisceau de 15 kV, courant de 10 nano A, temps de comptage de 20 secondes. La correction prend en compte les teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  présumées du minéral (programme de type ZAF, Dujon - Saliot, inédit).

Compte tenu de la taille particulièrement petite des minéraux (0,5 à 3  $\mu\text{m}$ ) des précautions très strictes ont été prises lors de l'analyse, ce sont :

- le non déplacement de l'échantillon entre les comptages sur les différents éléments,
- l'analyse simultanée de Fe-Mg, Fe-Si et Fe-Al,
- l'occultation du faisceau entre les comptages.

Néanmoins, les totaux des analyses sont toujours restés faibles. Des contrôles effectués sur des grains de magnésiocarpholite de composition connue et préparés de la même manière montrent que les formules structurales, malgré des sommes d'oxydes très faibles (50% et même 20%), restent toujours correctes. Ces analyses peuvent être considérées comme des analyses diluées avec la prise en compte, au point d'analyse, du minéral et de la résine lui



servant de support. L'influence de cette résine sur les proportions relatives de Si, Al, Fe et Mg dans l'analyse semble très faible. Ceci tient au fait que Si-Al-Mg, principaux éléments du système, ont des masses très proches. La correction sera donc sensiblement identique sur chacun d'eux. Le fer, plus lourd, sera corrigé différemment, mais sa faible abondance rend négligeable son influence sur l'analyse. Des essais de correction prenant en compte des teneurs différentes de résine (10-20% exprimés sous forme de  $\text{CO}_2$ ) montrent que la résine a un rôle très faible sur la correction d'analyse. L'utilisation d'autres supports (lame de nickel, de gypse, de graphite) sur lesquels les grains (1 à  $20\mu\text{m}$ ) ont été disposés par simple contact, donnent les mêmes résultats, le total faible permet cependant de calculer une formule structurale correcte (ces supports, mal commodes à l'emploi, n'ont pas été utilisés par la suite).

4) La spectrophotométrie infrarouge par transmission a été réalisée sur une poudre incluse dans une pastille de KBr sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 530 au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Normale Supérieure.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES DE SYNTHESE

#### A - LES PRODUITS DE DEPART.

Les produits utilisés sont présentés dans le Tableau II<sub>1</sub>, il s'agit :

- de gels préparés par N. Picot au laboratoire à partir de solution colloïdale de silice, de nitrate d'aluminium, de Fe métal et de Mg métal ;
- d'oxydes synthétiques ;
- de calcite synthétique ;
- de minéraux naturels : fluorine  $\text{CaF}_2$ , dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , sudoïte  $\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$  (Otté, Fransolet et Bourguignon, 1978) ;
- de mélange d'oxydes et de verres (Oxydes Mix) ;
- de cordiérite synthétique préparée à partir de mélange d'oxydes et de verres à l'Institut de Minéralogie de l'Université de la Ruhr à Bochum (Chopin-Goffé, 1981) ;

- d'associations à cordiérite-andalousite  $\pm$  chlorite  $\pm$  magnésiocarpholite provenant de la déstabilisation à haute température de la magnésiocarpholite naturelle ;
- de solutions acides (HF-HCl) ;
- d'hydrocarbures (dodécane Prolabo) ;
- de Portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$ .

L'ensemencement des poudres de départ a été effectué avec une Fe, Mgcarpholite naturelle (Chan 764) (voir expériences sur minéral naturel, Chap. IV).

Les expériences en capsules de platine sur des produits contenant du fer ont été tamponnées en oxygène par les couples Ni-NiO et Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Dans toutes les autres expériences les capsules utilisées étaient en or.

#### B - LES RESULTATS.

Les résultats expérimentaux décrits dans les Tableaux II<sub>2</sub>-II<sub>17</sub> divisent le cadre expérimental envisagé en deux domaines :

- un domaine à haute pression (15 kb et plus),
- un domaine à pression moyenne et basse (12 kb et moins).

##### 1) Le domaine à Haute pression (>15 kb).

La description des expériences à haute pression est présentée dans le Tableau II<sub>2</sub>.

##### a) Les produits néoformés

La composition  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$  est représentée après expérience par 7 phases réparties en 6 associations. Ce sont la magnésiocarpholite, la chlorite, le talc, le disthène, le quartz, le diaspore et

Le corindon dans (les parenthèses rappellent le type de produit de départ) :

- magnésiocarpholite seule, 25-28 kb à 500-550°C  
(Ox. Mix, cordiérite - Ox., sudoïte + Q) ;
- quartz-diaspore-chlorite<sup>+</sup>Mgcarpholite, 25 kb,  
T < 500°C (Ox. Mix, sudoïte) ;
- quartz-diaspore-talc+Mgcarpholite, 25 kb, 510-550°C  
(Ox. Mix, gel) ;
- talc-disthène-chlorite<sup>+</sup>Mgcarpholite, 25-30 kb, 600°C  
(Ox. Mix, gel, Mgcarpholite) ;
- talc-corindon-chlorite+Mgcarpholite, 15 kb, 550°C  
(gel) ;
- quartz-disthène-chlorite+Mgcarpholite, 15 kb, 550°C  
(Mgcarpholite + Q).

La magnésiocarpholite apparaît ainsi dans la plupart des expériences. Trois cas se présentent :

- la magnésiocarpholite est une phase de deuxième génération. Elle cristallise aux dépens d'un assemblage minéral apparu précocement (CA 7). Sa présence est alors favorisée, vis-à-vis de ces assemblages, par l'addition de germes (CA 6/CA 7, CA 29/CA 27). Il en est de même quand on augmente la température, bien que la durée de l'expérience soit plus courte (CA 9/CA 6). Les assemblages ayant ce comportement sont donc moins stables que la magnésiocarpholite. Il s'agit des assemblages à diaspore.

- la magnésiocarpholite est une phase de première génération, mais des assemblages se développent à ses dépens. La reprise des expériences (CA 23, CA 19, TKC 8 et CKT 1) ou l'augmentation de la température (CA 24/CA 27, CKT 1/SV 2 ou SV 1) ne favorisent plus sa croissance mais au contraire la font disparaître. C'est le cas des associations à disthène ou corindon.

- La magnésiocarpholite est la seule phase présente. Elle apparaît spontanément dans les expériences à 505°C - 28 kb (SV 1) et 550°C - 25 kb (CA 27 et CA 31). La présence de germes provoque sa cristallisation dans un domaine plus vaste (415-600°C) et améliore la réactivité des produits entre 500 et 550°C puisqu'elle est la seule présente en fin d'expérience dans ces conditions. Le meilleur domaine de synthèse de la magnésiocarpholite se situe donc entre 500 et 550°C à 25-28 kb. Ces conditions peuvent être considérées comme le domaine le plus stable de la magnésiocarpholite dans le système expérimental.

De l'ensemble de ces expériences, on peut déduire que la limite supérieure du domaine de la magnésiocarpholite doit donc être placée à moins de 600°C à 30 kb, entre 550 et 600°C à 25 kb, à moins de 530°C à 15 kb. La pente de cette limite est positive.

b) Description de la magnésiocarpholite synthétique

La magnésiocarpholite synthétique se présente sous l'aspect classique du minéral naturel, en prismes de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de long avec des faces (100) et (010) bien développées. La section losangique de base est fréquemment visible. L'indice moyen est de  $1.600 \pm 0.002$ . L'extinction droite est visible sur les plus gros cristaux.

Sa composition chimique est évidemment purement magnésienne dans les expériences non ensemencées avec le minéral naturel. En présence de germes, elle peut contenir une fraction de fer dans la mesure où les germes ont été détruits dans les premiers temps de l'expérience.

L'indexation du diagramme de RX est en accord avec l'indexation théorique calculée pour la magnésiocarpholite et avec l'indexation proposée antérieurement pour un minéral naturel (Goffé, 1980, Tableau II<sub>3</sub>).

Le calcul des paramètres de maille sur la base de cette indexation aboutit à donner pour le volume de la maille et pour les paramètres, en particulier b, des valeurs nettement supérieures à celles auxquelles on pouvait s'attendre pour un pôle purement magnésien (d'après la

droite de régression tracée pour les minéraux naturels) (Viswanathan et Seidel, 1979 ; Goffé, 1980 ; Tableau II<sub>4</sub>).

Si cet écart n'est pas dû, comme il semble (Chopin-Goffé, 1981), à des différences chimiques ou cristallographiques annexes, il est sans doute le résultat d'un degré d'organisation moindre du minéral synthétique par rapport au minéral naturel ; il faudra donc s'attendre à un écart des conditions de stabilité du minéral entre le système naturel et le système synthétique.

2) Le domaine à pression moyenne et basse (< 15 kb).

De 1 à 12 kb et de 240 à 600°C, la magnésiocarpholite n'a jamais pu être synthétisée quels que soient les produits de départ et les durées d'expériences (de quelques heures à 60 jours).

a) Les produits néoformés du système  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$  pur (Tableaux II<sub>5</sub> et II<sub>16</sub>)

De 300 à 500°C de 1 à 12 kb, la seule phase qui ait pu être synthétisée est un composé argileux. Trois exemples de diffractogrammes de RX obtenus sur cette phase sont présentés dans la Fig. II<sub>1</sub>. Les distances réticulaires des réflexions sont données pour quatre autres exemples dans le Tableau II<sub>6</sub>.

En première approximation, au-dessus de 300°C, les diffractogrammes de RX sont ceux d'une chlorite avec deux raies typiques autour de 14.24 Å et 4.75 Å sur lesquels se surimpose une forte raie autour de 4.43 Å dissymétrique vers les petits angles et qui pourrait être la raie 002 de la kaolinite. Les raies à 7.15 et 3.55 Å ont cependant des intensités nettement trop faibles pour être attribuées à ce minéral, d'autant plus que ce sont également des raies de la chlorite. En dessous de 300°C, les pics de diffraction à 14.24 et 4.75 Å n'existent pas. Trois raies principales dominent alors le diagramme à 4.43, 2.49 et 1.50 Å. Les raies à 7.15, 3.55 et 2.39 Å encore présentes ont une cristallinité nettement amoindrie. La raie à 1.50 Å traduit l'existence d'une structure phylliteuse diocatédrigue.

L'apparition des raies 4.75 et 14.24 Å se fait progressivement dès 300°C à température croissante. Au-delà de cette température et jusque vers 450-480°C, la cristallinité du composé argileux augmente. La pression n'a pas, semble-t-il, d'influence importante sur cette cristallinité, de même la durée de l'expérience : la cristallinité est comparable pour des expériences de quelques heures ou de 60 jours. C'est à 480°C-8 kb (exp. 219, Fig. II<sub>1</sub>, Tableau II<sub>6</sub>) que la cristallinité la plus grande est atteinte, une raie située autour de 1.53-1.54 Å apparaît alors. Cette réflexion associée à celle exprimée autour de 14 et 7 Å est typique des chlorites trioctaédriques. De 500 à 600°C (exp. 209, Tableau II<sub>6</sub>), les raies à 14.24, 4.75, 3.55, 1.54 Å attribuables à la chlorite se maintiennent tandis que disparaissent ou du moins sont fortement atténuées les raies à 4.43, 2.49 et 1.50 Å. De nouvelles phases apparaissent avec des caractéristiques radiocristallographiques très claires, ce sont : la pyrophyllite, le quartz et le corindon. Avec la chlorite, ces minéraux constituent les associations suivantes :

- chlorite-pyrophyllite-corindon à 550°C, 12 kb
- chlorite-quartz-corindon à 500°C, 2 kb et 600°C, 12 kb.

A température plus forte et pression basse, la cordiérite et le talc apparaissent dans les assemblages :

- chlorite-talc-corindon à 550°C, 4 kb
- chlorite-cordiérite-quartz à 525°C, 1 kb
- chlorite-cordiérite-corindon à 550°C, 2 kb.

En résumé, le système est représenté entre 300 et 500°C par un composé argileux formé d'une phase magnésienne de type chlorite trioctaédrique et d'une phase ou structure de type dioctaédrique indéterminée. A plus basse température, cette dernière structure représente à elle seule le système et incorpore alors le magnésium. A haute température, elle se déstabilise en pyrophyllite-corindon ou quartz-corindon tandis que la chlorite reste stable : il s'agit donc d'une phase silicoalumineuse équivalente à basse pression au couple diaspore-quartz apparu avec la chlorite dans le domaine de synthèse de la magnésiocarpholite à très haute pression.

b) Les produits néoformés du système  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  en présence d'autres éléments

Un grand nombre d'expériences ont été effectuées entre 1 et 9 kb et 240-475°C, dans le but de synthétiser la magnésiocarpholite en brisant la métastabilité de l'association argileuse du système purement magnésien. Dans tous les cas envisagés, le milieu naturel a été pris comme modèle et les éléments ajoutés ont visé à se rapprocher des conditions de ce milieu. La synthèse n'a cependant pas été réalisée et, excepté quelques réactions liées aux nouveaux éléments présents, le système est resté fondamentalement le même. L'association argileuse composée d'une phase de type chlorite et d'une phase ou une structure SiAl, s'exprimant à 4.43 Å aux RX, est restée la phase dominante du système.

\* *Essais de synthèse de la Fe,Mgcarpholite*

- dans le système  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$  (gel entre 320-375°C et 2,5-5,8 kb, Tableau II<sub>7</sub>), la cristallinité est très faible. La chlorite ne s'individualise de la phase à 4.43 Å qu'au-delà de 350°C.

- dans le système  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$  (reprise de Mgcarpholite naturelle déstabilisée en cordiérite entre 350-480°C et 1 à 9 kb, Tableau II<sub>9</sub>). A 8 et 9 kb, la phase argileuse est identique sous tous ses aspects à celle du système magnésien. A 1 kb et 450°C elle n'apparaît pas, c'est le domaine de la cordiérite.

\* *Essais de synthèse en milieu acide*

- dans le système  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$  (gel) + HF 2% et 4% entre 240 et 355°C à 6 kb (Tableau II<sub>8</sub>, Fig. II<sub>2</sub>), la chlorite s'individualise de la phase à 4.43 Å dès 240°C. La cristallinité des raies à 14.24 et 4.75 Å croît régulièrement avec la température. Par contre, la raie à 4.43 Å ne progresse pas et son intensité décroît régulièrement avec la croissance des raies à 7 et 3.55 Å. Parallèlement, deux raies situées à 4.35 et 4.15 Å se développent et se superposent à la raie à 4.43 Å. A terme, c'est une véritable kaolinite qui apparaît.

- dans le système  $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (gel) + HCl entre  $425\text{-}475^\circ\text{C}$  et 2-4 kb (Tableau II<sub>10</sub>), les phases argileuses sont identiques à celles du système purement magnésien. Leur cristallinité croît fortement avec la température.

\* *Essais de synthèse en présence de produits organiques*

- dans le système  $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (gel) + dodécane entre  $270\text{-}350^\circ\text{C}$  à 6 kb (Tableau II<sub>11</sub>), comme précédemment, les phases sont identiques à celles du système magnésien, aux mêmes températures. Elles sont ici associées à un kérogène noir, une huile et un gaz.

\* *Essais de synthèse en milieu carbonaté*

- dans le système  $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (gel) + carbonates à  $375^\circ\text{C}$  - 2,5 kb (Tableau II<sub>11</sub>), la cristallinité est faible en présence de calcite. La chlorite est mal exprimée. La dolomite ne modifie pas sensiblement le système, une part de son magnésium ayant cependant été libérée.

- dans le système  $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (gel) +  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  entre  $330\text{-}375^\circ\text{C}$  et 2,5-5 kb (Tableau II<sub>11</sub>), l'individualisation de la chlorite n'apparaît qu'à  $360^\circ\text{C}$ . Le carbonate de lithium disparaît complètement, il est remplacé par la magnésite. Un échange a donc eu lieu entre Mg et Li dans la phase à  $4.43 \text{ \AA}$ . L'eucryptite ( $\text{SiAlLiO}_4$ ) se développe en phase accessoire à 230 et  $375^\circ\text{C}$ .

- dans le système  $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(oxydes)-MgCO}_3$  ou  $\text{MgCa(CO}_3)_2$  entre  $260\text{-}350^\circ\text{C}$  de 4 à 6 kb (Tableaux II<sub>12</sub>, II<sub>13</sub>), la raie à  $4.43 \text{ \AA}$ , toujours présente, régresse fortement avec l'apparition de la kaolinite (raie à 7 et  $3.55 \text{ \AA}$  intenses). La chlorite (raie à  $4.75 \text{ \AA}$ ) s'individualise dès  $270^\circ\text{C}$ . La raie à  $14.24 \text{ \AA}$  attribuée à la chlorite a une forte cristallinité sans relation avec celle de la raie à  $4.75 \text{ \AA}$ . Elle est encore présente dans les cas où la raie à  $4.75 \text{ \AA}$  n'existe pas et dans un cas où la magnésium n'a pas été libéré dans le milieu (absence de calcite dans l'exp. 154). Le milieu est alors purement silico-alumineux. Cette structure à  $14 \text{ \AA}$  n'est donc pas, ici, celle d'une chlorite magnésienne. Elle est liée aux structures SiAl traduites par la raie à  $4.43 \text{ \AA}$  et ses réflexions associées.



- dans le système  $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(oxydes)-MgCO}_3$  ou  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2 + (\text{CaF}_2 \text{ ou } \text{Ca}(\text{OH})_2)$  entre 250-400°C de 4 à 6 kb ( $\text{CaF}_2$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ont été introduits pour piéger le  $\text{CO}_2$  sous forme de calcite en libérant F ou OH, Tableaux II<sub>14</sub>, II<sub>15</sub>).

En présence de fluorine, l'assemblage chlorite-phase à 4.43 Å apparaît à 250°C avec la magnésite, à 270°C avec la dolomite. La boehmite présente dans deux cas souligne une individualisation de l'aluminium. Le fluor libéré dans le milieu (apparition de la calcite et de la dolomite avec la magnésite au départ) ne modifie pas l'allure des phases.

Dans l'expérience 147 en présence de dolomite, la calcite n'apparaît pas, le magnésium n'est donc pas libéré hors des carbonates. La seule phase alors présente est la phase à 4.43 Å dont la composition est par conséquent  $2 \text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

En présence de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), le système est représenté, à moins de 300°C, par l'association chlorite-phase à 4.43 Å + calcite et au-dessus de 300°C par l'association chlorite-anorthite vraie ou hexagonale + calcite. La phase à 4.43 Å a totalement disparu, ce qui implique que sa composition était bien de  $2 \text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ . La réaction d'apparition de l'anorthite s'écrit alors :

$$\text{phase } 4.43 \text{ \AA (SiAl)} + \text{calcite} \rightleftharpoons \text{anorthite} + \text{CO}_2$$

La chlorite n'est pas modifiée.

*Remarque : épisodiquement, sur les diffractogrammes de RX des produits argileux synthétiques des raies d'intensité faible, comprises entre 9 et 10 Å, apparaissent. En l'absence d'autres raies correspondant aux minéraux classiques (pyrophyllite-talc), elles seront considérées, pour l'instant, comme des réflexions mineures de produits précédemment décrits.*

Le Tableau II<sub>17</sub> résume les principaux résultats de ces expériences entre 240 et 400°C. Dans ce Tableau, la phase ou structure à 4.43 Å a été dénommée MH ("Métahalloysite") et les phases ou structures à 14 et 4.75 Å sont dénommées Chl (chlorite).

c) Détermination du composé argileux néoformé entre 250 et 500°C

\* *Observation et analyse des produits*

En microscopie optique et électronique, ces produits apparaissent comme des paquets phylliteux sans structure clairement visible. La microanalyse électronique ne met en évidence aucune hétérogénéité de composition.

\* *Traitement des argiles*

Les résultats des traitements sont exposés dans le Tableau II<sub>18</sub>. Les résultats principaux à retenir sont :

- . au glycolage, gonflement à 15.75 Å de la raie à 14 Å et élargissement de la raie à 4.43 Å,
- . au chauffage à 500°C, maintien de la raie à 14 Å et, dans un cas, disparition de la raie à 4.43 Å avec formation de l'assemblage quartz-corindon.

\* *Comparaison avec les données de la littérature*

Les principales données radiocristallographiques obtenues sont présentées dans le Tableau II<sub>19</sub> ainsi que les données de la littérature auxquelles on peut se référer.

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

1) Les produits argileux obtenus lors de nos expériences sont constitués de deux phases distinctes, l'une silicoalumineuse et magnésienne, l'autre purement silicoalumineuse.

Les caractères de la première phase (raie autour de 14.20 Å expansible à 15.76 Å, présence de réflexions entre 9 et 10 Å, raie 060 mal exprimée) sont typiques des interstratifiés réguliers chlorite-chlorite gonflante (Thorez, 1975). Velde (1973) décrit des phases argileuses aux propriétés semblables dans les produits synthétisés entre 350 et 400°C dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$ .

Les caractères de la deuxième phase purement silicoalumineuse (raie à 4.43 Å asymétrique et intense, raies à 2.49 et

1.49 Å fortes, raies à 7 et 3.55 Å faibles) sont ceux des métahalloysites décrites par Brindley (1948) et Murray (1954) (respectivement raies 020, 200, 060, 001, 002). Le passage continu, tel qu'il existe dans les expériences, de la métahalloysite à une kaolinite s.s. est en accord avec les observations de Murray (1954) et Zhukhrov et Zviagin (1966) sur les relations de ces deux minéraux.

2) Ces produits sont représentés par une seule et unique phase silicoalumineuse magnésienne. Trois minéraux argileux naturels ont des caractéristiques radiocristallographiques très proches.

- un interstratifié alumineux, chlorite-chlorite gonflante de composition  $\text{Si}_{3.4}\text{Al}_{4.3}\text{Mg}_{0.28}\text{Li}_{0.41}\text{OH}_8\text{O}_{10}$  décrit par Heckrodt et Roering (1965). Ces auteurs le classent comme une chlorite di ou di-trioctaédrique intermédiaire entre la sudoïte et la cookéite. Ses caractéristiques radiocristallographiques sont tout à fait semblables à celles du composé argileux décrit ici. La composition chimique ne diffère, vis-à-vis du système étudié, que par un léger déficit en silice. En effet, le remplacement du magnésium par le lithium, tel qu'il existe dans cette chlorite naturelle, ne peut pas être un caractère de différenciation, cet échange étant également une caractéristique du composé argileux synthétique (Tableau II<sub>11</sub>).

- une chlorite dioctaédrique (sudoïte) de composition  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  décrite par Henmi et Yamamoto (1965) ayant un diffractogramme tout à fait comparable mais dont la raie à 14 Å n'est pas expansible. Il faut noter l'absence de magnésium dans la composition chimique et cette chlorite serait alors à rapprocher du résultat de l'expérience 154 (Tableau II<sub>13</sub>).

- une chlorite di-trioctaédrique décrite par Tsukahara (1964) de composition  $\text{Si}_{3.25}\text{Al}_{3.8}\text{Mg}_{1.6}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  très proche de celle du système étudié. Le diffractogramme de rayons X présente les mêmes raies que celui des produits synthétisés mais avec des intensités légèrement différentes. On note également que la raie à 14 Å n'est pas expansible.

\* *Conclusion*

L'ensemble de ces observations, appuyées par une littérature assez confuse dans laquelle la définition des chlorites di-trioctaédriques n'est pas encore clairement fixée, nous conduit aux conclusions suivantes :

A basse température < 300°C,

Le système est représenté par la seule phase dioctaédrique de type métahalloysite, le magnésium (le lithium ou le fer) y étant incorporé sans modification visible de structure.

Entre 300 et 500°C,

Le système est représenté par un assemblage de la structure dioctaédrique précédente et d'une structure trioctaédrique expansible de type chlorite. L'ensemble a les caractères d'un interstratifié alumineux chlorite-chlorite gonflante, ou d'une chlorite di-trioctaédrique de type sudoïte.

Au-dessus de 500°C,

la structure dioctaédrique disparaît et la structure trioctaédrique perd son pouvoir gonflant en se transformant en une véritable chlorite.

Un passage continu existant entre ces deux termes entre 300 et 500°C, il ne semble donc pas justifié de faire une distinction entre les deux hypothèses envisagées : mélange de deux phases ou phase unique.

La composition du feuillet dioctaédrique (ou kaolinite ou métahalloysite) s'écrit  $2 \text{SiO}_2 \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

La composition du feuillet trioctaédrique (ou chlorite), si on le place sur le joint serpentine-clinocllore, amésite, s'écrit  $\text{Si}_{2.66} \text{Al}_{2.66} \text{Mg}_{4.67} \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ .

La composition globale du système calculé pour une chlorite étant  $\text{Si}_{3.66} \text{Al}_{3.66} \text{Mg}_{1.6} \text{O}_{10} (\text{OH})_3$ , on en déduit que le composé argileux obtenu est constitué d'un tiers de feuillets de structure trioctaédrique et de deux tiers de structure dioctaédrique.

C - SYNTHÈSE DES RESULTATS.

Les principaux résultats de cette étude expérimentale du système  $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$  sont présentés dans la Figure II<sub>3</sub>. Les limites proposées sont strictement liées au système expérimental étudié ici et ne prennent pas en compte les résultats acquis par ailleurs.

Les conclusions essentielles de cette étude sont les suivantes :

- à haute pression (>15 kb), entre 400 et 500°C, la magnésio-carpholite est stable. A haute température (500°C - 15 kb et 550°C - 25 kb), elle est remplacée par les assemblages à chlorite-disthène-quartz et chlorite-talc-disthène. A basse température (400°C - 25 kb), c'est l'assemblage chlorite-quartz-diaspore qui domine.

- à basse et moyenne pression (<15 kb) et à moins de 450-500°C, les phases silicoalumineuses classiques (quartz-diaspore-pyrophyllite-disthène-andalousite) qui, comme précédemment, pourraient être associées à la chlorite, sont absentes. Elles sont remplacées par une phase argileuse. A basse température (<300°C), il s'agit d'une phase dioctaédrique de type métahalloysite ou kaolinite ou chlorite dioctaédrique. A plus haute température (300-500°C), il s'agit d'un assemblage argileux de structures di et trioctaédrique ayant des caractères proches des chlorites di/trioctaédriques de type sudoïte. Cette phase argileuse est probablement métastable sur une bonne part du champ P-T. Son développement ne dépend que de la température et des conditions chimiques du milieu. Ni la pression ni la durée ne semblent jouer un rôle quelconque. Ce dernier point implique que les phases argileuses aient atteint leur plein développement dans les premiers instants de l'expérience, le système étant ensuite bloqué. La présence d'une phase argileuse proche des chlorites di/trioctaédriques confirme cependant l'équilibre possible de la magnésiocarpholite avec une phase de type sudoïte. A haute température (>500°C), la phase dioctaédrique se brise en pyrophyllite-corindon ou quartz-corindon. La phase argileuse trioctaédrique subsiste sous la forme d'une chlorite.

IV - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DES EXPERIENCES EFFECTUEES SUR LA  
Fe,MgCARPHOLITE NATURELLE DANS LE SYSTEME HYDROTHERMAL

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent permettent de placer la limite en pression du domaine de la magnésiocarpholite, au-delà de 15 kb. En dessous de cette pression, le système est représenté par des phases argileuses métastables. Afin d'essayer d'obtenir des résultats à plus basses pressions, proches de celles que l'on a défini dans le milieu naturel, un certain nombre d'expériences ont été tentées à partir de la Fe,Mgcarpholite naturelle.

A - LES PRODUITS DE DEPART ET LEUR PREPARATION.

Le minéral naturel provient de deux roches très riches en Fe,Mgcarpholite prélevées en Vanoise occidentale. La séparation, effectuée sur des fractions comprises entre 20 et 50 microns (lavage à l'eau, liqueurs denses, triage magnétique, contrôle au microscope et aux RX), ne laisse subsister que les impuretés à l'état de traces (quartz, micas blancs, rutile, matière organique).

Les deux produits obtenus sont les Fe,Mgcarpholites référenciées Van 73 et Chan 764 (Goffé, 1980 et Tableau I<sub>9</sub>) dont les formules structurales s'écrivent :

	Si	Al	Ti	Fe <sup>3</sup>	Fe <sup>2</sup>	Mn	Mg	Ca	Na	K	O	F
Van 73	2.028	1.791	0.041	0.114	0.267	0	0.712	0.016	0.009	0.012	8	4
Chan 764	1.999	1.935	0.039	0.039	0.321	0.003	0.622	0.008	0.006	0.001	8	4

Les teneurs en eau et en autres éléments sont :

	H <sub>2</sub> O %	P %	F %	Mg/Mg+Fe %
Van 73	11.73	0.3	-	72.7
Chan 764	10.67	0.04	0.98	65.96

- le broyage

Deux types de broyage ont été effectués. Le premier, classique, dans un mortier en agate donne des poudres de granulométrie comprise entre 1 et 20 microns. Le deuxième, plus intense, a été mené durant 10 mn. dans un broyeur à anneaux en carbure de tungstène. La poudre ainsi obtenue a une granulométrie très faible, inférieure à la limite de résolution du microscope optique (0,1 à 0,05  $\mu\text{m}$ ) et qui ne permet plus la diffraction cohérente des rayons X.

- les conditions d'oxydation

Bien que la Fe,Mgcarpholite naturelle utilisée contienne du fer (28-35%), les expériences n'ont pas été spécifiquement tamponnées. Le potentiel d'oxydo-réduction maintenu par les parois de l'autoclave a été jugé suffisant pour réaliser la réduction du fer. Un contrôle de l'état d'oxydation du fer en sortie d'expérience confirme cette hypothèse (poudre au départ dans un tube en or : FeO = 5.3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.7% ; après 17 jours à 600°C FeO = 6.73% et après 15 jours à 550°C puis 17 jours à 450°C FeO = 7.93%, le tout à 1 kb).

B - LES RESULTATS

1) Expériences en système statique dans de faibles volumes d'eau.

Expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite (50mg de poudre, grains de 1 à 20 microns dans 150 microlitres de solution).

a) Le minéral en présence d'eau

Ces expériences effectuées entre 400 et 700°C et 1 à 12 kb sont présentées dans le Tableau II<sub>20</sub>.

Aucune transformation de la Fe,Mgcarpholite n'a pu être mise en évidence au-dessous de 500°C.

Entre 500 et 550°C, les premières déstabilisations apparaissent, mais la disparition du minéral est, dans le laps de temps des expériences (13 à 50 jours), rarement complète.

Les principaux assemblages néoformés sont : cordiérite-andalousite, chlorite-quartz, chlorite-talc.

Au-delà de 550°C, la Fe,Mgcarpholite disparaît complètement dans toutes les expériences pour laisser place aux assemblages cordiérite-andalousite- $Al_2O_3$  et cordiérite-andalousite-amphibole.

Ces résultats, s'ils ne mettent pas en évidence une limite cohérente de stabilité de la Fe,Mgcarpholite, montrent que la métastabilité de ce minéral est très grande et qu'en dessous de 500°C, dans les conditions expérimentales utilisées ici, sa mise en solution est quasiment nulle. Il est donc nécessaire de faciliter cette mise en solution. Cela va être le but des expériences suivantes.

*b) Le minéral en présence d'HCl (0,1N)*

Ces expériences ont été effectuées entre 400 et 600°C et de 1 à 4 kb (durée 16-28 jours). Elles sont présentées dans le Tableau II<sub>21</sub>.

Dans ces conditions, la Fe,Mgcarpholite se déstabilise partiellement entre 400 et 500°C. La quantité de produits néoformés est faible. La diffraction des RX met en évidence la présence de chlorite, de pyrophyllite et de diaspore. Par l'observation en microscopie optique et électronique, on distingue en outre une phase indéterminée, appelée ici Si Al Mix.

Cette phase Si Al Mix se présente sous forme de plaquettes et de fibres assemblées en sphérules. Ces plaquettes ou ces fibres présentent parfois des associations cristallines de type macle du diaspore. Les fibres sont fréquemment associées aux clivages de la Fe,Mgcarpholite dans lesquels elles apparaissent comme fichées (Fig. II<sub>4</sub>). A la microanalyse, il s'agit de minéraux alumino-silicatés dont les compositions varient en continu depuis une composition de type kaolinite à celle d'un diaspore (analyse des produits de l'expérience 52, Tableau II<sub>23</sub>). Dans ces compositions, il existe une certaine liaison entre les teneurs en silice et les teneurs en ferromagnésiens. Le comportement du fer et du magnésium n'y est cependant pas identique : la présence de l'un semblant exclure la présence de l'autre (Fig. II<sub>5</sub>). La phase chloriteuse semble ne pas être identique



dans toutes les expériences.

A 500°C, l'abondance de la chlorite est suffisamment grande pour permettre sa caractérisation par la diffraction des RX. Il s'agit d'une chlorite de structure comparable à celle de la chlorite analysée dans l'expérience 159 (Si/Al  $\approx$  1, Tableau II<sub>28</sub>) dont la composition a été figurée à titre indicatif dans la figure II<sub>5</sub>. Dans ce cas, la chlorite associée aux phases silicoalumineuses (pyrophyllite + Si Al Mix type diaspore) satisfait à la stoechiométrie du système.

A plus basse température, les chlorites sont peu abondantes et par conséquent leur détermination aux RX est tout au plus indicative. Elles sont par contre très bien visibles en microscopie optique et électronique. Dans le cas de l'expérience 52, elles se regroupent en bouquets aux extrémités des prismes de Fe,Mgcarpholite (Fig. II<sub>4</sub>). A la microanalyse, leur composition n'est pas celle des chlorites trioctaédriques, mais est proche de celle des chlorites di/trioctaédriques de type sudoïte (Fig. II<sub>5</sub>, Tableau II<sub>23</sub>). L'association Si Al Mix-chlorite type sudoïte de l'expérience 52 ne respecte plus la stoechiométrie du système (déficit en fer). Or, la Fe,Mgcarpholite résiduelle présente également vis-à-vis du minéral de départ (Tableau II<sub>23</sub>) un déficit en fer.

Il existe donc un phénomène d'individualisation du fer. Dans un tel milieu acide, la dissolution sélective de la Fe,Mgcarpholite associée à un degré d'oxydation élevé pourrait être un mécanisme envisageable pour interpréter ce phénomène (l'oxyde de fer devrait alors être recherché).

c) Le minéral en présence de calcite

Ces expériences ont été menées entre 350 et 450°C à 4 kb (durée 5-17 jours). Elles sont présentées dans le Tableau II<sub>22</sub>.

La tendance amorcée en présence d'HCl s'accroît et la Fe,Mgcarpholite se déstabilise dès 365°C avec l'apparition d'une chlorite et d'une autre phase : Si Al Mix ou métahalloysite du type de celle rencontrée dans les expériences de synthèse.

d) Le minéral en présence de dolomite

Les expériences menées entre 330-450°C et 1 à 4 kb (durée 9-16 jours) sont présentées dans le Tableau II<sub>24</sub>.

Dans ces conditions, à 450°C, la Fe,Mgcarpholite est complètement déstabilisée en 16 jours en chlorite et métahalloysite. Aux températures plus basses, les phases silicoalumineuses, provenant d'une fraction de la Fe,Mgcarpholite déstabilisée, réagissent avec le magnésium libéré par la dolomite et donnent une chlorite.

2) Expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite dans un système convectif.

L'ensemble des expériences précédentes met en évidence l'influence de la mise en solution du minéral et de la cristallisation de phases néoformées sur la cinétique de la réaction de déstabilisation. Ces expériences réalisées en présence d'HCl ou de carbonates ont permis la déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite à des températures inférieures à 500°C dans des laps de temps de l'ordre de 15 jours. En présence d'eau pure cette même déstabilisation a nécessité des températures supérieures à 500°C pour des durées pouvant atteindre 50 jours.

Afin de montrer clairement le rôle de la dissolution du minéral sans changer le système et de clarifier la nature des phases obtenues, il était nécessaire de tenter de nouvelles expériences favorisant la dissolution et la recristallisation. Ceci peut être obtenu par l'utilisation de systèmes convectifs à grand volume.

a) Le système

Il repose sur l'utilisation du gradient de température normalement établi entre les deux extrémités de l'autoclave.

Ce gradient a été mesuré, sous des pressions d'eau de 0.5 à 4 kb, par des thermocouples placés en différents points de l'autoclave. Ces thermocouples, soudés sur un raccord de tube capillaire, sont introduits dans l'autoclave par l'intermédiaire d'un raccord en T ce qui permet le contrôle de la pression par des moyens habituels.

b) Expériences en système semi-ouvert (Tableau II<sub>25</sub>).

La poudre de Fe,Mgcarpholite (50 mg, 1 à 20 microns) est placée dans un tube en or de 3 à 4 cm de long soudé à une de ses extrémités et simplement pincé à l'autre, dans le but de permettre à la solution de circuler sans entraîner de grains de minéraux.

Deux dispositions des tubes dans l'autoclave ont été utilisées : dans la première, un seul tube a été placé au point le plus chaud à proximité du point de mesure de la température (Fig. II<sub>7</sub>). Dans l'autre, 8 tubes disposés les uns à la suite des autres couvrent tout le gradient de température établi dans l'autoclave. Dans toutes ces expériences, l'autoclave est placé en position horizontale. Ce système assez grossier permet néanmoins de souligner l'importance des phénomènes de transport sur la cinétique de destruction de la Fe,Mgcarpholite. Dans les trois séries d'expériences, n° 130, 132, 133, Les rapports Poids H<sub>2</sub>O/ Poids Fe,Mgcarpholite sont de l'ordre de 30. Les phases néoformées apparaissent en moyenne dès 350°C. Leur nature (chlorite-Si Al Mix) souligne la perte en silice. La disparition complète de la Fe,Mgcarpholite est réalisée à 430°C en 76 jours. Les teneurs moyennes en silice de la solution baignant l'ensemble des capsules disposées les unes à la suite des autres dans l'autoclave sont respectivement de 392 mg/l et 332 mg/l pour les séries n° 132 et 133. Dans l'expérience n° 134, le volume de poudre est dix fois plus faible, le minéral est entièrement remplacé par l'association Chl-Si Al Mix à 350°C en 40 jours. La teneur en silice de l'eau est de 28.5 mg/l.

c) Expériences en système convectif clos.

Ces expériences reposant sur le même principe que les précédentes ont été effectuées dans un tube scellé afin d'éviter les contaminations.

Le système est réalisé par un tube en or de 15 cm de long et 4 mm de diamètre soudé aux deux extrémités. L'autoclave et le tube sont en position horizontale. La température évolue entre les deux extrémités du tube le long du gradient de température.

La Fe,Mgcarpholite est placée dans l'eau pure à l'extrémité la plus chaude du tube (Fig. II<sub>7</sub>).

5 expériences ont été effectuées dans ces conditions entre 510 et 260°C (Tableau II<sub>26</sub>).

\* *Expériences à basse température (<300°C)*

- La plus longue expérience (n° 159) menée à 300°C, 3 kb a duré 180 jours et a conduit à la disparition complète de la Fe,Mgcarpholite au point chaud du tube. Elle y est remplacée in situ par une chlorite, tandis qu'à l'autre extrémité, plus froide, la kaolinite cristallise à partir de la solution.

La chlorite de composition  $\text{Si}_{2.8}\text{Al}_{1.2}^{\text{IV}}\text{Al}_{1.5}^{\text{VI}}\text{Fe}_{1.75}\text{Mg}_{2.75}$  (Tableau II<sub>27</sub>) est une chlorite à 7 Å (Tableau II<sub>28</sub>). En microscopie électronique, elle apparaît sous forme de rosettes ouvertes qui pseudomorphosent complètement les cristaux de Fe,Mgcarpholite (Fig. II<sub>8</sub>).

Les rapports Si/Al de ces pseudomorphoses sont toujours proches de 1. Les rapports Mg/Mg+Fe sont légèrement plus faibles que celui de la Fe,Mgcarpholite de départ. Les rapports Si+Al/Fe+Mg, groupés autour de 1.20 pour les chlorites, augmentent localement et traduisent l'existence de restes de Fe,Mgcarpholite (Tableau II<sub>27</sub>).

Le chimisme de ces chlorites peut, vis-à-vis du minéral de départ, se résumer à une perte en Si-Al dans le rapport Si/Al = 1.

La kaolinite a des caractères radiocristallographiques typiques (Tableau II<sub>28</sub>) et sa composition chimique (Tableau II<sub>29</sub>, analyses 1 à 4) est proche de celle des kaolinites théoriques. Elle se dispose en rouleaux de taille plurimillimétrique, constitués par l'amoncellement d'une multitude de "plaquettes" de kaolinite dressées sur leur champ (Fig. II<sub>8</sub>).

Quelques cristaux de Fe,Mgcarpholite (5 à 6 de 20 à 40 microns), disposés en début d'expérience au point le plus froid du tube ont été retrouvés (en microscopie électronique) dans la masse de kaolinite néoformée (Fig. II<sub>8</sub>). Leur morphologie porte les traces indiscuta-

bles d'une dissolution le long des clivages et les cristaux ne sont plus que des squelettes sur lesquels sont accrochés des cristaux de kaolinite et de chlorite. L'analyse systématique de ces grains (Tableau II<sub>29</sub>) montre une évolution continue du chimisme entre la Fe,Mgcarpholite intacte et la chlorite. Les rapports Si+Al/Fe+Mg s'étalent de 4 (Fe,Mgcarpholite) à 1.20 (chlorite). Dans aucun cas il n'a pu être retrouvé de composition intermédiaire entre la Fe,Mgcarpholite et la kaolinite. Ceci s'illustre particulièrement bien sur un diagramme triangulaire Si-Al-Fe,Mg (Fig. II<sub>9</sub>).

En fin d'expérience, la composition de la solution baignant la chlorite et la kaolinite (la Fe,Mgcarpholite pouvant être considérée comme disparue) est  $\text{SiO}_2 = 87 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \text{ mg/l}$ ,  $\text{FeO} = 9 \text{ mg/l}$ ,  $\text{MgO} = 89 \text{ mg/l}$ . Le pH de cette solution est de 5.8-6.

- Une expérience (n°166) menée aux mêmes températures à 5.7 kb a été interrompue au 60ème jour. La réaction décrite précédemment est amorcée mais peu intense. Les proportions de chlorite et de kaolinite apparues sont faibles vis-à-vis de la Fe,Mgcarpholite restante.

La composition de la solution ( $\text{SiO}_2 = 153 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \text{ mg/l}$ ,  $\text{MgO} = 2.08 \text{ mg/l}$ ,  $\text{FeO} = 0$ ) est radicalement différente de la précédente.

- Entre 260 et 220°C à 3 kb en 90 jours (expérience n° 165), la transformation de la Fe,Mgcarpholite est à peine décelable. Seule au point froid l'apparition de quelques plaquettes de kaolinite permet de mettre en évidence une amorce de réaction. Au point chaud, au sein de la poudre de Fe,Mgcarpholite apparemment intacte, la chlorite n'a pu être détectée.

- En présence de périclase (expérience n° 167) placé au point le plus froid du tube, la Fe,Mgcarpholite disparaît complètement en 90 jours à 300°C et 3 kb. Le système est entièrement représenté par une chlorite, aussi bien au point le plus froid du tube, sur le lieu où cristallisait jusqu'alors la kaolinite, qu'au point chaud sur la trame de la Fe,Mgcarpholite. Il s'agit d'une chlorite à 7 Å aux caractères radiocristallographiques identiques à ceux de la chlorite néoformée dans l'expérience n° 159 (Tableau II<sub>28</sub>).

\* *Expériences à plus haute température (500°C)*

Dans ces conditions (500-390°C) à 2.5 kb en 38 jours (expérience n° 126), la Fe,Mgcarpholite est entièrement transformée, in situ, en une association chlorite-quartz-magnétite-SiAl (type mullite). Aucune phase n'apparaît au point le plus froid du tube. La chlorite est plus alumineuse que celle des expériences précédentes, c'est une chlorite à 14 Å ayant la composition d'une amésite (Tableau II<sub>30</sub>, Fig. II<sub>10</sub>). Le rapport Mg/Mg+Fe est proche de celui de la Fe,Mgcarpholite de départ (0.59-0.64).

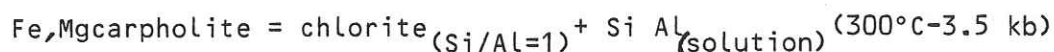
d) Synthèse des résultats

L'ensemble des résultats des expériences décrites précédemment a fait ressortir le rôle considérable des convections de fluides sur la cinétique de dissolution de la Fe,Mgcarpholite et ceci va nous permettre d'étudier en détail le phénomène de dissolution-recristallisation.

\* *Le régime de dissolution-recristallisation.*

A basse température (220-300°C) tout le fer et le magnésium se fixent dans le réseau d'une chlorite qui se développe selon ses propres formes sur la trame de la Fe,Mgcarpholite dont elle pseudomorphose le prisme. Sa composition, avec le maintien du rapport Si/Al = 1 tel qu'il existe dans la Fe,Mgcarpholite, est remarquable. La part de Si/Al restante est transportée dans la solution et va permettre la cristallisation d'une kaolinite au point le plus froid du gradient de température.

Le bilan global des phases néoformées (chlorite-kaolinite) et le maintien dans ces phases du rapport Si/Al = 1 permettent d'écrire les réactions suivantes :



L'absence de ferro-magnésiens dans la solution au cours du régime dissolution-recristallisation (exp. 166) ne peut être expliquée que par une vitesse de cristallisation de la chlorite plus grande que la vitesse de dissolution de la Fe,Mgcarpholite, la chlorite en fixant ces éléments vis-à-vis de la solution joue un rôle de "pompe" sur les ferro-magnésiens. La cristallisation de la kaolinite à 15 cm du lieu de la mise

en solution du couple Si-Al est nécessairement, par le temps de transport, postérieure à la cristallisation de la chlorite.

L'introduction du périclase à l'extrémité libre du tube sur le lieu de cristallisation de la kaolinite accélère considérablement le processus de disparition de la Fe,Mgcarpholite. L'excès de magnésium en solution réagit avec le couple Si-Al libéré par la Fe,Mgcarpholite pour donner une chlorite. La vitesse de cristallisation de la chlorite est, comme on l'a observé précédemment, nettement plus rapide que celle de la kaolinite. Sa cristallisation en lieu et place de la kaolinite va donc "extraire" de la solution la silice et l'alumine plus rapidement que ne le faisait la cristallisation de la kaolinite et par conséquent augmenter la cinétique de dissolution de la Fe,Mgcarpholite.

Il est tout à fait remarquable de constater que, dans le système étudié, ce sont les éléments Si et Al qui se déplacent et c'est alors la cinétique de cristallisation de la phase Si-Al qui contrôle la cinétique de la dissolution de la Fe,Mgcarpholite. La chlorite est donc une phase moins soluble que les minéraux Si-Al dans le système expérimental décrit.

Cette conclusion rejoint parfaitement les observations faites en milieu naturel : les phases silicoalumineuses de basse température (pyrophyllite-diaspore) sont plus solubles que les phases ferromagnésiennes (chlorite-chloritoïde-Fe,Mgcarpholite) (cf. 1ère partie, chapitre V : Les fluides).

A haute température (390-500°C) la Fe,Mgcarpholite se déstabilise et cristallise sur place l'association amésite-quartz-silicate d'alumine-magnétite. Cette association est à rapprocher des résultats décrits par Fleming et Fawcett (1974) sur le système chlorite + quartz qui ne diffère du nôtre que par un déficit en alumine. La similitude des phases obtenues (mis à part le silicate d'alumine) montre le comportement identique des expériences de haute température en système statique et en système convectif, ce dernier ayant alors seulement pour effet d'accélérer la cinétique de déstabilisation.

\* Les conditions de stabilité de la Fe,Mgcarpholite  
A haute température.

Tous les minéraux cristallisant dans le site de la dissolution de la Fe,Mgcarpholite, la stoechiométrie en ce point est globalement respectée (éléments fixés par les minéraux néoformés et éléments dissous) et l'on peut considérer que la Fe,Mgcarpholite est instable dans les conditions de pression et température choisies.

A basse température.

La cristallisation de nouvelles phases au point froid du tube change la stoechiométrie globale dans le site de la dissolution. A ce niveau, deux hypothèses peuvent être formulées.

- La dissolution de la Fe,Mgcarpholite est congruente, c'est à dire que ses éléments constitutifs sont libérés dans les proportions de la phase solide. Au début de l'expérience, ces éléments seront présents en solution au contact de la Fe,Mgcarpholite. Si à cet instant ce minéral est stable, la chlorite ne pourra l'être en présence de Si et Al dans la solution, elle ne pourra donc pas cristalliser ; Si, Al, Fe, Mg en solution pourront alors migrer dans le fluide. Au point froid, si la Fe,Mgcarpholite est encore dans son champ de stabilité, ni la kaolinite ni la chlorite ne pourront cristalliser ; si à ce point froid la Fe,Mgcarpholite est instable (conditions de température), la kaolinite et la chlorite pourront alors cristalliser.

Si, par contre, au début de l'expérience la Fe,Mgcarpholite n'est pas stable, la chlorite devient stable en présence de Si et Al et cristallise alors sur le lieu de dissolution de la Fe,Mgcarpholite. La kaolinite (ou la phase Si Al stable dans ces conditions) plus stable peut alors migrer et cristalliser seule au point froid du tube.

Dans l'hypothèse d'une dissolution congruente de la Fe,Mgcarpholite, sa disparition dans les conditions de l'expérience (300°C-3 kb ou 300°C-5.7 kb) devient alors significative de son instabilité dans le champ P-T.

- la dissolution de la Fe,Mgcarpholite est incongruente. Les éléments sont alors libérés sélectivement, la stoechiométrie du système est brisée et les résultats de l'expérience n'ont plus aucune signification thermobarométrique.

Les données actuelles ne nous permettent pas de trancher entre les deux hypothèses.



\* *La composition des chlorites*

A 300°C dans le système expérimental, la composition de la chlorite provenant de la déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite est très proche de celle de la chlorite de déstabilisation de la Fe,Mgcarpholite dans le milieu naturel (Vanoise méridionale, cf. 1ère partie), à savoir :

$\text{Si}_{2.8}^{\text{IV}} \text{Al}_{1.2}^{\text{VI}} \text{Al}_{1.5}^{\text{VI}} \text{Fe}_{1.75} \text{Mg}_{2.75}$  dans le système expérimental (moyenne des chlorites Tableau II<sub>27</sub>)

$\text{Si}_{2.78}^{\text{IV}} \text{Al}_{1.22}^{\text{VI}} \text{Al}_{1.62}^{\text{VI}} \text{Fe}_{1.35} \text{Mg}_{2.83}$  dans le système naturel (moyenne de 4 analyses : Arc 774-776, Tableau I<sub>7</sub>).

La convergence des compositions des chlorites issues du milieu naturel et obtenues dans les travaux expérimentaux permet d'affirmer que les chlorites provenant de la destruction de la Fe,Mgcarpholite à basse température ont un rapport Si/Al peu différent de 1.

La comparaison des compositions des chlorites issues des expériences effectuées à 300 et 500°C met en évidence une évolution de la composition en fonction de la température. La teneur en aluminium croît avec l'augmentation de la température et l'on passe d'une chlorite où Si/Al = 1 à 300°C à une chlorite où Si/Al = 0.66 à 500°C. Les rapports Fe/Mg restent toujours constants. Cette dépendance de la teneur en aluminium des chlorites avec la température semble être le cas général, elle se retrouve dans les données de B. Velde (1973) et Fleming et Fawcett (1976).

3) Expériences effectuées à partir de Fe,Mgcarpholite naturelle ultrabroyée.

Les expériences décrites précédemment ont montré l'importance de la mise en solution des éléments dans la déstabilisation de la Fe,Mg-carpholite. Afin d'accélérer le processus de dissolution, tout en gardant la stoechiométrie globale, grâce à un petit volume d'eau, nous avons effectué un certain nombre d'expériences sur la Fe,Mgcarpholite ultrabroyée (cf. 2ème partie, chapitre IV - A).

Cette poudre était suffisamment divisée pour ne plus permettre de diffraction cohérente des rayons X. Avant de décrire les résultats de ces expériences, nous allons donner un aperçu des caractères radiocristallographiques des phases néoformées à partir de la Fe,Mgcarpholite ultrabroyée.

a) Les caractères radiocristallographiques des phases néoformées.

A l'issue des expériences réalisées à partir de Fe,Mgcarpholite naturelle ultrabroyée, on a pu déceler, par diffraction des rayons X, la présence de Fe,Mgcarpholite recristallisée associée ou non à deux autres phases : la chlorite et la métahalloysite.

Les caractères radiocristallographiques des chlorites et métahalloysites sont identiques à ceux obtenus sur ces mêmes phases néoformées dans les expériences réalisées avec des produits synthétiques purs. Ces phases sont reconnaissables sans équivoque sur les diagrammes de RX par leurs raies principales (Tableau II<sub>6</sub>). La chlorite, moins abondante que la métahalloysite (1 Mgcarpholite = 1 chlorite + 2 métahalloysite), est assez mal exprimée et sa cristallinité n'a pu être mesurée (Tableau II<sub>31</sub>).

La Fe,Mgcarpholite présente une cristallinité variant en fonction des paramètres expérimentaux. On peut la caractériser par le rapport  $C_i = H/L_{1/2}$  (hauteur de la raie / largeur de la raie à mi-hauteur)

de la raie 220 (Tableau II<sub>31</sub>) qui peut être très proche de celle du minéral initial avant ultra-broyage ou s'en éloigner considérablement. Le calcul des paramètres de la maille met cependant en évidence un certain nombre de différences vis-à-vis du minéral initial.

- le paramètre a est plus grand (13.737 Å au lieu de 13.723),

- le paramètre b est plus petit (20.081 Å au lieu de 20.096),

- l'incertitude sur le calcul des paramètres est plus grande  $\pm 0.011$  Å au lieu de 0.004 pour a et  $\pm 0.01$  Å au lieu de 0.002 pour b) pour une indexation des raies identique à celle du minéral de départ.

Ces écarts ne peuvent être imputés à une différence dans la composition chimique, dans la mesure où seule de la Fe,Mgcarpholite recristallise. Il semble plus probable que, comme dans le cas de la Mgcarpholite synthétisée à 25 kb, on soit en présence d'un minéral de structure moins ordonnée (Chopin et Goffé, 1981).

*b) Résultats des expériences d'après les caractères radio-cristallographiques des phases formées.*

On distinguera essentiellement trois domaines en fonction de la pression.

Domaine de 1 à 4 kb : on est en présence d'un mélange de trois phases : Fe,Mgcarpholite, chlorite et métahalloysite, dont la cristallinité est mauvaise. Celle-ci n'est pas améliorée par l'augmentation de la température et seule l'expérience de 72 jours permet d'observer une meilleure cristallinité. La cristallisation se fait très rapidement (cf. expérience de 10 mn) et évolue ensuite extrêmement lentement.

Domaine de 5.5 à 5.7 kb : on observe encore la présence de trois phases, mais la croissance de la Fe,Mgcarpholite augmente avec la température et la durée de l'expérience : par exemple, pour les expériences de 72 jours, une augmentation de 100°C accroît  $C_i$  de 15 unités, et pour les expériences faites à 400°C,  $C_i$  passe de 20 à 38 entre les expériences de 1 heure et 72 jours. En revanche, la métahalloysite et la chlorite, encore présentes, voient leur cristallinité décroître avec le temps et la température. Il est donc vraisemblable que la chlorite et la métahalloysite cris-

tallissent de façon métastable au tout début de l'expérience et que la phase stable dans ces conditions est la Fe,Mgcarpholite.

Domaine situé au-dessus de 8 kb : pour des températures de 350 à 385°C, la Fe,Mgcarpholite cristallise seule. Sa cristallinité est directement fonction de la température et de la pression ( $C_1$  augmente de 10 à 15 unités en 2 kb).

A 480°C et 8 kb, à 350 et 500°C et 11 kb, la Fe,Mgcarpholite est toujours présente avec une très bonne cristallinité mais des traces de minéraux argileux apparaissent.

A 600°C, 12 kb, la Fe,Mgcarpholite est entièrement transformée en un assemblage à quartz-chloritoïde-staurotide-chlorite.

L'ensemble de ces observations nous conduit à placer la limite basse en pression, du domaine de la Fe,Mgcarpholite stable, entre 4 et 5.5 kb et la limite haute en température à 480°C pour 8 kb et 500°C pour 11 kb.

c) Etude des produits néoformés par spectroscopie infrarouge.

\* La Fe,Mgcarpholite naturelle présente un spectre infrarouge bien marqué (Fig. II<sub>12</sub>). Sur ce spectre, la substitution du magnésium par le fer se marque par un déplacement de certaines bandes de vibration (968 → 963  $\text{cm}^{-1}$ , 728 à 718  $\text{cm}^{-1}$ ) par l'atténuation de la bande 906  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition simultanée de bandes à 911  $\text{cm}^{-1}$  et 916  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, on observe des changements d'amplitude dans les bandes de couplage des liaisons Si-O avec Fe et Mg autour de 436 et 421  $\text{cm}^{-1}$ .

\* La Fe,Mgcarpholite ultra-broyée présente un spectre dans lequel l'amplitude des principales bandes de vibration est fortement atténuée et où les plus faibles ont disparu. L'allure du spectre est celle d'un verre et il est évident que l'organisation cristalline est fortement perturbée (Fig. II<sub>13.1</sub>).

\* *Les phases néoformées (Fig. II<sub>13</sub>)*

A haute pression (11 kb), les spectres des phases néoformées sont en tous points comparables à ceux de la Fe,Mgcarpholite naturelle et la position des bandes sensibles au contenu en Fe et Mg est bien conservée (965, 911, 878 et 720  $\text{cm}^{-1}$ , bandes de couplage à 436  $\text{cm}^{-1}$ ).

A basse pression (4 kb), les spectres obtenus sont très différents de ceux de la Fe,Mgcarpholite naturelle : les bandes attribuables aux liaisons Si-O sont décalées vers les petites longueurs d'onde (1023, 931 et 888  $\text{cm}^{-1}$ ) ; il apparaît une bande nouvelle à 536  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de couplage à 436  $\text{cm}^{-1}$  est absente. On note une évolution des spectres avec la température marquée par des déplacements de 1023 à 1008  $\text{cm}^{-1}$  et de 931 à 919  $\text{cm}^{-1}$  entre 230 et 450°C (4 kb).

Par comparaison avec les données de diffraction des rayons X, le spectre obtenu est celui d'un mélange de Fe,Mgcarpholite mal recristallisée et de chlorite et métahalloysite que l'on peut repérer aisément par la bande de vibration située à 536  $\text{cm}^{-1}$ .

Aux pressions intermédiaires :

A 5.7 kb, 400°C (1h), la plupart des bandes du mélange chlorite-métahalloysite sont présentes excepté celle à 536  $\text{cm}^{-1}$ .

A 5.5 kb, 450°C (72 j), le spectre est celui de la Fe,Mgcarpholite.

A 8 kb, 480°C (7 j), le spectre est celui de la Fe,Mgcarpholite avec, cependant, l'apparition de la bande à 536  $\text{cm}^{-1}$  (présence de chlorite-métahalloysite).

#### d) Synthèse des résultats obtenus

L'étude des produits néoformés par spectroscopie infrarouge confirme totalement les données obtenues par la diffraction des rayons X. Ces deux types de données montrent que la "synthèse" de la Fe,Mgcarpholite à partir de ce même minéral ultra-broyé est possible dans une partie du domaine P-T dans laquelle il avait été jusque là impossible de la réaliser. Par contre, dans une autre partie du domaine P-T, on assiste à la déstabilisation de ce minéral ultra-broyé qui sous sa forme cristallisée n'avait pas été transformé dans les expériences sous faible volume d'eau. Il semble donc que cette méthode d'ultra-broyage puisse permettre dans les cas où la métastabilité des minéraux est forte, d'une part de faire une véritable synthèse d'un minéral "récalcitrant" et d'autre part de placer les limites de son champ de stabilité.

4) Conclusion de l'étude expérimentale de la Fe,Mgcarpholite naturelle.

La Fe,Mgcarpholite s'est révélée être un minéral de cinétique réactionnelle extrêmement lente. Seuls les systèmes expérimentaux ayant favorisé sa dissolution ont permis d'obtenir des résultats cohérents :

A basse pression (inférieure ou égale à 4 kb) dans des systèmes non convectifs et à faible volume d'eau, la Fe,Mgcarpholite se déstabilise (Fig. II<sub>14</sub>) :

- . dans l'eau pure, au-dessus de 500°C, en andalousite-chlorite-quartz ou cordiérite-andalousite<sup>+</sup>-talc<sup>+</sup>-corindon ou talc-chlorite ?

- . en milieu acide (HCl), au-dessus de 380°C, en pyrophyllite-diaspore (ou phase Si Al intermédiaire)-chlorite ou diaspore-chlorite et chlorite di-trioctaédrique (de type sudoïte ?).

- . En milieu carbonaté, au-dessus de 340°C, en chlorite-métahalloysite.

- . Dans l'eau pure et avec le minéral ultra-broyé, à toutes températures entre 200 et 450°C, en chlorite-métahalloysite.

A basse pression et dans un système convectif avec un grand volume d'eau pure, la Fe,Mgcarpholite se déstabilise à 300°C, 3 kb en chlorite (Si/Al = 1) et kaolinite.

A haute pression (au-dessus de 4 kb jusque 12 kb) :

La limite en pression entre le champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite et de l'assemblage chlorite-métahalloysite se situe autour de 5 kb. La pente de cette limite est faiblement positive. La limite supérieure en température du champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite se situe de 460 à 500°C entre 5 et 11 kb avec une pente positive et une forte inclinaison.

Aux plus basses températures, le champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite semble limité par l'assemblage chlorite-kaolinite vers 300°C, 5 kb avec une limite de pente négative moyenne à forte et par la chlorite vers 350°C, 11 kb par une limite de pente positive très forte. Cette chlorite, en l'absence d'autres phases, serait une chlorite di-trioctaédrique de composition identique à celle de la Fe,Mgcarpholite.

V - CONCLUSION GENERALE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA Fe,MgCARPHOLITE

Les deux grands groupes d'expériences qui ont été menées sur la Fe,Mgcarpholite, les unes sur le pôle synthétique purement magnésien et les autres sur un terme naturel partiellement substitué en fer, ont permis :

- de définir le champ de stabilité des Fe,Mgcarpholites qui se situe à haute pression et basse température. On remarque cependant que les conditions expérimentales utilisées n'ont pas conduit à la synthèse du pôle magnésien en dessous de 15 kb alors que le terme ferromagnésien s'est révélé stable dès 5 kb. Il semble donc que le champ de stabilité des termes substitués en fer ferreux s'étende vers les plus basses pressions que celui des termes purement magnésiens.

- de préciser la nature des phases qui participent aux réactions limitant le champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite

. à moins de 15 kb : la chlorite et les phases du système Al-Si-H<sub>2</sub>O,

. à 25-30 kb : la chlorite, le talc, le disthène et le quartz,

. à basse température : l'existence possible de chlorites alumineuses di-trioctaédriques de composition proche de celle de la Fe,Mgcarpholite dont l'extension dans le champ P-T dépendrait de la nature et de la concentration des ions en solution : ces milieux acides (HCl ou HF) ne favoriseraient pas leur présence alors que les milieux lithinifères les rendraient stables vis-à-vis de l'assemblage équivalent (chlorite-phase Si-Al).

- de montrer que la cinétique de dissolution d'une phase instable dépend des phénomènes de transport des éléments dans la solution et de la cinétique de croissance de la phase néoformée la plus soluble : dans nos expériences portant sur un système de composition équivalente à l'assemblage chlorite + kaolinite, entre 220 et 300°C, seuls Al et Si sont transportés en solution et la kaolinite est plus soluble que la chlorite.

Cette étude expérimentale nous apporte donc un certain nombre de données nouvelles qui peuvent dès maintenant être confrontées à celles du milieu naturel. Cette confrontation va permettre de compléter et préciser les résultats obtenus dans chacun de ces domaines et ainsi de proposer des valeurs thermobarométriques les meilleures possibles pour le métamorphisme à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde.



**TROISIEME PARTIE**

3ème PARTIE ET CONCLUSIONS

LES CONDITIONS DE STABILITE DU FACIES A Fe,Mg CARPHOLITE-CHLORITOIDE.

IMPLICATIONS.

*I - LES RELATIONS DE PHASES DE LA Fe,MgCARPHOLITE DANS LE CHAMP P-T.*

*A - CONSTRUCTION DE LA GRILLE PETROGENETIQUE*

La construction de la grille pétrogénétique va s'appuyer

- sur les réactions mises en évidence dans les milieux naturels entre kaolinite-pyrophyllite-diaspore-quartz-chlorite-Fe,Mgcarpholite-eau ;

- sur les réactions étudiées expérimentalement à haute pression entre Mgcarpholite-Mgchloritoïde-Mgchlorite-disthène-talc-quartz-diaspore-eau (données présentées ici et complétées par les données récentes de Chopin-Schreyer, 1982) ;

- sur les limites expérimentales du champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite définies dans ce travail. On supposera que ces limites établies entre une Fe,Mgcarpholite (66% Mg) et un assemblage métahalloysite-chlorite sont peu différentes de celles existant entre cette même Fe,Mgcarpholite et les assemblages stables du système Si-Al-H<sub>2</sub>O associé à une chlorite ;

- sur les limites de stabilité des phases du système Si-Al-H<sub>2</sub>O proposées par Hemley & al. 1980 (Fig. III<sub>1</sub>) et Halbach et Chatterjee, 1982 (Fig. III<sub>2</sub>) ;

- sur l'hypothèse que la composition de la chlorite reste identique dans tout le champ P-T. Cette composition est caractérisée par le rapport  $Si/Al = 1$  (cette hypothèse valable autour de  $300^{\circ}C$  ne l'est peut-être plus à des températures supérieures : présence d'amésite ?) ;

- sur l'hypothèse simplificatrice que les chlorites di-trioctaédriques ferromagnésiennes de type sudoïte ne participent pas aux réactions ;

- et enfin sur l'hypothèse que les réactions de déshydratation sont favorisées par l'augmentation de la température.

Ces différents points nous permettent de tracer les relations de phases de la  $Fe, Mg$  carpholite sur la grille pétrogénétique (Fig. III<sub>1</sub> et III<sub>2</sub>).

#### B - DISCUSSION DES LIMITES PROPOSEES

Il est important de préciser dans quelle mesure on peut s'appuyer sur les résultats présentés dans les Fig. III<sub>1</sub> et III<sub>2</sub> et pour cela un certain nombre de remarques s'imposent :

- la position des courbes univariantes

$Mg$  carpholite = chlorite + pyrophyllite + disthène + eau

et

$Mg$  carpholite = chlorite + pyrophyllite + diaspoire + eau,

x qui limitent en pression le champ de stabilité de la  $Mg$  carpholite, dépend étroitement des positions et des pentes respectives des courbes univariantes suivantes :

$Mg$  carpholite = chlorite + quartz + disthène + eau

et

pyrophyllite = disthène + quartz + eau.

Une légère modification de ces courbes peut entraîner une forte variation dans la position en pression des deux premières. Ainsi, par exemple,

Chopin et Schreyer, 1982, en utilisant les données d'Halbach et Chatterjee, 1981 pour le système Si-Al-H<sub>2</sub>O placent la limite en pression de la Mgcarpholite à 7 kb au lieu de 12 kb d'après les données de Hemley et al., 1980 (Fig. III<sub>1</sub> et III<sub>2</sub>).

- de même, la courbe univariante qui limite en température le champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite 566% Mg) :

Fe,Mgcarpholite = disthène + quartz + chlorite + eau

dépend de la position de la courbe univariante :

pyrophyllite = disthène + quartz + eau.

Elle est proche de celle obtenue dans notre système expérimental si l'on utilise les données de Hemley et al. (440 et 500°C à 5 et 11 kb) et elle s'en écarte de près de 40°C si l'on s'appuie sur les données de Halbach et Chatterjee, 1982.

- par contre, quelles que soient les données retenues, celles de Hemley et al., 1980 ou celles de Halbach et Chatterjee, 1982, la limite en pression du champ de stabilité de la Fe,Mgcarpholite (66% Mg) est peu modifiée ; elle se situe entre 5 et 6 kb entre 300 et 400°C. La limite de l'assemblage Fe,Mgcarpholite + quartz peut quant à elle être placée à environ 1 kb de la précédente (elle dépend de la pente de la réaction Fe,Mgcarpholite = pyrophyllite + disthène + quartz + eau et de la réaction Fe,Mgcarpholite + eau = kaolinite + chlorite).

De façon générale, quelles que soient les valeurs possibles que l'on prenne pour la limite en pression de la Mgcarpholite, il apparaît que celle-ci se place toujours à plus haute pression que celle du terme substitué en fer (34% Fe).

On constate de plus sur les Figures III<sub>1</sub> et III<sub>2</sub> que les champs de stabilité définis pour des compositions variables de la Fe,Mgcarpholite s'emboîtent les uns dans les autres, le domaine à Mgcarpholite se situant à plus haute pression que le domaine à Fecarpholite.

Cette disposition est étonnante. Elle implique, en effet, que, dans une évolution thermique isobare, la substitution magnésienne croisse puis décroisse avec l'augmentation de la température, la ferrocapholite étant alors théoriquement plus stable que la magnésiocarpholite.

Or, l'observation de l'évolution de la substitution magnésienne dans les minéraux des roches en fonction de l'accroissement des conditions du métamorphisme ne montre qu'un seul sens dans l'évolution de la substitution magnésienne : elle croît en fonction de l'augmentation des conditions globales du métamorphisme.

On peut alors proposer deux hypothèses pour interpréter ces faits contradictoires :

- l'évolution observée dans les roches correspond à une augmentation de la pression à température constante ou à une température basse, inférieure au point d'inversion (Fig. III<sub>3a</sub>) ;

- la disposition relative des champs de stabilité n'est pas celle proposée : elle serait telle que la substitution magnésienne ne peut que croître avec l'augmentation des paramètres P et T. Cette disposition implique que ces champs se croisent (Fig. III<sub>3b</sub>), une des courbes (carpholite = chlorite + pyrophyllite + disthène par exemple) ayant une pente de plus en plus forte en fonction de la substitution.

Le problème est ouvert, il ne semble pas pour l'instant pouvoir être discuté plus avant faute de données plus précises.

C - CONFRONTATION ENTRE LES DONNEES THERMOBAROMETRIQUES EXPERIMENTALES ET CELLES ESTIMEES DANS LE MILIEU NATUREL CONTENANT LA Fe,MgCARPHOLITE (Fig. III<sub>4</sub>)

1) Estimation des conditions de formation de la Fe,Mgcarpholite (70% Mg).

\* Dans le milieu naturel

Les valeurs thermobarométriques estimées dans les roches où la Fe,Mgcarpholite est stable sont de 300-310°C pour des pressions supérieures à 5 kb. Dans ces conditions, la substitution magnésienne maximale moyenne est de 70% (les Fe,Mgcarpholites les plus substituées ne dépassent jamais 80%). Dans ce domaine la Fe,Mgcarpholite est associée au quartz ou au diaspore.

Les valeurs thermobarométriques estimées pour la disparition de la Fe,Mgcarpholite en présence de quartz se situent le long d'une limite s'étendant de 340°C, 3 kb à 370°C, 6 kb; les valeurs de la substitution magnésienne des Fe,Mgcarpholites instables étant comprises entre 45 et 78%.

\* Si l'on utilise nos données expérimentales obtenues sur une Fe,Mgcarpholite (66% Mg) et celles de Hemley et al., 1980 pour les minéraux du système Si-Al-H<sub>2</sub>O, l'estimation des conditions P et T de stabilité de la Fe,Mgcarpholite correspond à 300-375°C au-dessus de 6 kb dans un domaine métamorphique où l'association pyrophyllite-diaspore serait stable.

Les deux types de données présentées se regroupent donc et nous pouvons considérer que

LES CONDITIONS METAMORPHIQUES NECESSAIRES A LA CROISSANCE D'UNE Fe,MgCARPHOLITE A 70% DE Mg SE SITUENT

- AU-DESSUS DE 5 Kb POUR LE MINERAL SEUL OU ASSOCIE AU DIASPORE
- AU-DESSUS DE 6 Kb POUR LE MINERAL EN PRESENCE DE QUARTZ

ET CECI POUR DES TEMPERATURES N'EXCEDANT PAS 370°C.

2) Estimation de la substitution ferromagnésienne en fonction de la pression

Dans le domaine étudié, la substitution magnésienne de la Fe,Mg-carpholite varie de 20 à 80%. Il est difficile d'établir des relations chronologiques très strictes entre la croissance de la lawsonite et celle des diverses Fe,Mgcarpholites, mais il semble cependant, sur les quelques observations de relation entre ces deux minéraux, que leur croissance soit contemporaine y compris pour les termes les plus ferreux. L'apparition des Fe,Mgcarpholites les plus ferreuses se ferait donc dans le champ de la lawsonite, c'est-à-dire au-dessus de 3 kb. Cette proposition est en accord avec la répartition connue de la Ferrocarpholite dans les chaînes métamorphiques de haute pression et basse température (exemples : Calabre, Haute Ubaye et zone d'Acceglio, Célèbes ; cf. Introduction).

LA FERROCARPHOLITE NE SERAIT DONC PLUS STABLE EN-DESSOUS DE 3 kb ET LA SUBSTITUTION MAGNESIENNE AUGMENTERAIT DE 50% ENTRE 3 ET 6 kb.

3) Estimation des limites d'apparition du chloritoïde ferreux (20%Mg maximum)

Le chloritoïde est associé aux différents aspects du domaine à Fe,Mgcarpholite. En Vanoise où la Fe,Mgcarpholite n'a pas une substitution en Mg inférieure à 45%, l'apparition du chloritoïde est postérieure à celle de la Fe,Mgcarpholite. En Ligurie, la substitution magnésienne de la Fe,Mg-carpholite est très basse (20%) ; l'apparition du chloritoïde y semble également plus tardive. Dans ce même secteur, l'apparition de la Fe,Mgcarpholite et du chloritoïde est postérieure à celle de l'association pyrophyllite-diaspore-chlorite. Par ailleurs, le chloritoïde est connu dans des régions de métamorphisme à basse pression où la Fe,Mgcarpholite n'est pas stable. Par conséquent,

LE CHAMP DE STABILITE DU CHLORITOIDE SE SITUE, A HAUTE PRESSION, A PLUS HAUTE TEMPERATURE QUE CELUI DE LA FeMgCARPHOLITE. IL LE DEBORDE VERS LES PLUS BASSES PRESSIONS EN MENAGEANT UN DOMAINE OU L'ASSOCIATION PYROPHYLLITE-DIASPORE-CHLORITE EST STABLE.

Une limite approximative de l'apparition du chloritoïde peut donc être proposée et représentée sur la Figure III<sub>4</sub>.



## II - IMPLICATIONS.

### A - LES CONDITIONS DU METAMORPHISME DANS LES METASEDIMENTS ALUMINEUX DES DIVERSES REGIONS ETUDIEES.

Nous pouvons donc maintenant proposer une bonne estimation des conditions métamorphiques des différents faciès et sous-faciès mis en évidence dans les zones étudiées (Fig. III<sub>4</sub>).

1) Le faciès à pyrophyllite-chlorite se situe à moins de 3 kb dès 270°C dans les milieux contenant du quartz et dès 290°C dans les milieux contenant le diaspre.

Ce faciès est présent à l'état de relique dans les couvertures de Vanoise occidentale et dans les gisements méridionaux ligures.

#### 2) Le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde

Les conditions du sous-faciès à Fe,Mgcarpholite-quartz évoluent dès 270°C entre 3 et 6 kb et celles du sous-faciès à Fe,Mgcarpholite-diaspre dès 290°C entre 3 et 5 kb.

Ces deux sous-faciès sont présents ensemble dans les couvertures de Vanoise occidentale et septentrionale et dans les gisements méridionaux ligures ; l'apex du métamorphisme peut alors être estimé à 300-330°C vers 6 kb.

En Vanoise méridionale, ce faciès est à l'état de relique alors que dans les gisements septentrionaux ligures, seul le sous-faciès à quartz se trouve à l'état de relique.

#### 3) Le faciès à chloritoïde-pyrophyllite-chlorite

D'une manière générale, ce faciès couvre la partie du champ de stabilité de la pyrophyllite dans lequel la Fe,Mgcarpholite n'est pas stable, c'est-à-dire un domaine de plus basse pression et de plus haute température. La culmination thermique en Vanoise méridionale (autour de 350°C entre 3 et 4 kb), celle des gisements septentrionaux ligures (autour de 350°C entre 4 et 5 kb) et enfin celle des Alpes Apuanes (autour de 350-400°C entre 2 et 4 kb) sont divers exemples représentatifs de ce faciès.

### B - CONSEQUENCES SUR L'EVOLUTION DU MATERIEL ORGANIQUE.

D'après les conclusions précédentes, le matériel organique présent en Vanoise occidentale a été soumis, pendant une durée difficilement estimable, à des températures de 300-320°C sous 6 kb de pression. Quelles que soient les hypothèses tectonométamorphiques retenues, cette durée est largement supérieure à celle qu'aurait dû pouvoir supporter le matériel organique mis en évidence si l'on se réfère aux hypothèses classiques d'évolution de la matière organique en fonction du temps et de la température. Il faut remarquer que ces hypothèses ne prennent pas en compte l'influence de pressions de l'ordre de celles du métamorphisme alpin. En effet, dans le domaine pétrolier classiquement exploré, les profondeurs atteintes ne sont pas supérieures à 8 ou 9 km, ce qui correspond à des pressions de l'ordre de 2 à 2,5 kb. Dans ces conditions, il n'a pas été possible de mettre en évidence le rôle de la pression sur la matière organique. Par contre, des expériences en laboratoire effectuées à 3 kb (B. Durand, communication personnelle) semblent montrer que la pression puisse jouer un rôle quand elle atteint ou dépasse 3 kb.

Il est alors possible de proposer un modèle d'évolution de la matière organique qui tienne compte de l'influence de la température, de la pression et de la durée (Fig. III<sub>5</sub>). Ce modèle conduit à conserver à haute pression (6 kb), dans des conditions de température relativement élevées (300°C), un matériel organique qui n'était rencontré jusqu'alors que dans des domaines de températures plus faibles (200-230°C) à basse pression (moins de 2 kb).

Un tel modèle demande à être vérifié expérimentalement mais pourrait conduire dans l'avenir à des estimations barométriques d'un type nouveau.

### C - LES CHEMINEMENTS METAMORPHIQUES.

Les cheminements métamorphiques proposés tiennent compte (Fig. III<sub>6</sub> et III<sub>7</sub>) :

- de la substitution magnésienne progressive dans les minéraux et en particulier dans la Fe,Mgcarpholite pour laquelle elle varie en Vanoise de 45 à 80% et en Ligurie de 20 à 78% ;

- des conditions thermobarométriques proposées précédemment pour chacun des faciès et subfaciès ;

- du degré d'évolution du matériel organique en fonction du temps, de la température et de la pression selon le modèle envisagé.

1) En Vanoise, ces trois points impliquent que les conditions P-T successives du métamorphisme soient :

. au-dessus de 2 kb à 130-150°C, ceci pour retarder l'évolution du matériel organique (voir les données sur les Huiles de Du Rouchet, 1980 dans les domaines de basse pression, Chap. VII 1ère partie) ;

. à 3 kb dès 270°C, pour permettre la cristallisation de la Fe,Mgcarpholite à partir de pyrophyllite-chlorite en présence de lawsonite ;

. à 6 kb et 310-320°C à l'apex du métamorphisme.

Ces conditions doivent être réalisées dans un temps relativement court pour éviter la destruction trop importante de la matière organique.

Ces trois conditions - limites conduisent à l'apparition du faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde. Ce faciès est représenté dans les couvertures réparties sur les trois domaines structuraux de la Vanoise (occidentale, méridionale et septentrionale). C'est à ce stade que l'histoire métamorphique va évoluer différemment dans chacune des trois régions.

- En Vanoise méridionale :

Le chemin métamorphique est défini par la disparition des assemblages métamorphiques de haute pression - basse température et par les données des inclusions fluides qui dans le cas des inclusions à CO<sub>2</sub> sont clairement associées à la pyrophyllite. Ce chemin métamorphique est compatible avec celui d'une roche enfouie rapidement à grande profondeur

par l'arrivée d'un ensemble charrié (Oxburgh et England, 1980). Selon l'hypothèse de ces auteurs, l'histoire métamorphique de cette roche, postérieurement à sa surcharge, correspond d'une part à la montée des isothermes par réajustement thermique dans un ensemble à gradient géothermique continu (c'est-à-dire sans zone froide en profondeur), d'autre part à une diminution de la pression par un délestage du bâti dû à l'érosion.

- En Vanoise occidentale (et septentrionale ?)

La matière organique et le faciès à Fe, Mg carpholite-chloritoïde sont conservés.

Le chemin métamorphique est donc fondamentalement différent de celui de la Vanoise méridionale. A l'apex du métamorphisme, la température est voisine de 310°C. Pour conserver la matière organique dans l'état d'évolution où elle s'observe en Vanoise occidentale, il n'est pas possible de maintenir ces conditions de température. Il est nécessaire de faire intervenir un refroidissement rapide.

L'existence d'un tel refroidissement ne peut être interprétée que par le charriage et l'arrivée de la couverture de l'actuelle Vanoise occidentale sur une série plus froide. Un mécanisme de ce type est aisément imaginable dans le cadre tectonique alpin où les charriages sont prédominants.

L'évolution thermique des roches impliquées dans une telle structure a été envisagée par Oxburgh et Turcotte (1974). Selon ces auteurs, la température à l'interface entre le bloc charrié chaud (T) et le bloc en place froid ( $T_0$ ), dans le cadre de séries ayant eu avant charriage un même gradient géothermique, est de  $(T-T_0)/2$ . Postérieurement au charriage, cette température va tendre vers T.

Dans un système statique (sans délestage de la série et sans autre modification), la température T sera atteinte dans un laps de temps très long (> 70 MA) et, 10 MA après le charriage, la température à proximité de l'interface sera peu différente de la température initiale de cet interface  $[(T-T_0)/2]$ .

Or, il est évident que le système n'est pas statique, la Vanoise occidentale subissant un délestage (érosion) comparable à celui de la Vanoise méridionale. Le chemin métamorphique que subissent les roches de Vanoise occidentale tend alors à être parallèle à celui des roches de Vanoise méridionale.

D'autre part, le chemin métamorphique parcouru après l'apex du métamorphisme ne doit en aucun cas se situer à plus haute température que les limites d'évolution temps/température/pression définies pour la matière organique. Le refroidissement des séries de la couverture de Vanoise occidentale lors de leur charriage sur la zone plus froide doit donc être suffisamment important, au minimum de 60°C. La température, avant charriage, de la série froide peut alors être estimée à 200°C d'après le modèle d'Oxburgh et Turcotte (1974).

*1ère Remarque* : le schéma proposé n'est pas en accord avec les données fournies par les inclusions à eau salée des fentes tardives à diaspore dans les parties les plus occidentales de la Vanoise occidentale (région de Courchevel : 270-300°C à 2 kb). Cependant, ces valeurs ont été obtenues en supposant que le piégeage de ces inclusions était synchrone de la croissance de la pyrophyllite. Or, cette pyrophyllite n'existe pas dans la fente considérée ; elle est uniquement présente dans des gisements voisins et n'est peut-être pas synchrone du piégeage. La prise en compte du diaspore seul autorise des températures beaucoup plus basses (100°C ?). Les données thermobarométriques obtenues sur ces inclusions sont discutables et il ne semble donc pas opportun de les utiliser sans autre contrôle.

*2ème Remarque* : le chemin métamorphique tel qu'il est tracé sur les Fig. III<sub>6</sub> et III<sub>7</sub> implique le maintien de la pression lors du partage de la couverture sur chacune des zones structurales actuelles (Vanoise occidentale, septentrionale, méridionale), mais cette disposition est arbitraire, une baisse de pression pourrait en effet être envisagée dès ce stade.

2) En Ligurie, les données thermobarométriques sont moins complètes qu'en Vanoise. On y observe cependant la succession des faciès chlorite-pyrophyllite-diaspore puis Fe,Mgcarpholite-chloritoïde, la substitution magnésienne minimale de la Fe,Mgcarpholite étant inférieure à celle de Vanoise (20 contre 45% Mg/Fe+Mg). L'apparition des premiers faciès métamorphiques a donc dû se faire à plus basse pression et plus haute température qu'en Vanoise. Par la suite, l'assemblage Fe,Mgcarpholite-quartz disparaît mais la lawsonite reste stable. Le chemin métamorphique rétrograde est comparable à celui de la Vanoise méridionale mais se situe à température un peu plus basse.

3) Dans les Alpes Apuanes, les conditions métamorphiques ne sont pas celles du métamorphisme de haute pression-basse température, mais celles d'un métamorphisme intermédiaire de type Barrowien. L'histoire métamorphique de cette région est certainement différente de celle des deux autres régions alpines étudiées ici. Malheureusement, un seul faciès métamorphique est observable et les données thermobarométriques disponibles par ailleurs ne sont pas suffisantes pour reconstituer l'histoire métamorphique de cette région.

Les données (300-400°C à 3-4 kb) de Carmignani et al., 1978 s'écartent peu de celles proposées ici (350-400°C à 2-4 kb). Les données (450°C à 6-8 kb et 350-370°C à 7-9 kb) de Di Sabatino et Negretti, 1980 sont par contre incompatibles avec les assemblages minéraux observés.

A défaut d'autres données, je me limiterai donc, dans ce travail, à proposer ces valeurs de pression et température pour le métamorphisme des Alpes Apuanes, sans tenter de les intégrer dans une histoire tectonométamorphique.

#### D - CONSEQUENCES STRUCTURALES.

En conclusion, d'après les données thermobarométriques et leur évolution dégagées précédemment, on peut proposer un mécanisme tectonométamorphique de mise en place des structures en plusieurs étapes représentées dans la Fig. III<sub>7</sub>.

##### 1) Pour la Vanoise

Etape I : mise en place d'une surcharge de 8 à 9 km d'épaisseur, suivie d'un réajustement thermique jusque vers 230°C.

Etape II : mise en place d'une surcharge supplémentaire de 12-13 km d'épaisseur plaçant les conditions P et T autour de 6 kb et 300-320°C.

Ces deux étapes, dans lesquelles s'établissent les conditions du métamorphisme prograde, sont identiques pour les trois parties de la couverture de la Vanoise.

Etape III : dissociation de la couverture en plusieurs unités (Vanoise occidentale, méridionale, septentrionale).

En Vanoise méridionale, l'unité de couverture évolue comme une série ayant la même histoire métamorphique que son soubassement. Or, ce soubassement est actuellement constitué par un socle de micaschistes polymétamorphiques. Sur les parties hautes et externes de ce socle, les conditions du métamorphisme évoluent de 6-7 kb-350°C lors d'un stade prograde jusque 400°C-2 kb dans un stade rétrograde (Goffé, 1977). Les conditions de haute pression de ce métamorphisme prograde développent la cristallisation du glaucophane, cristallisation synchrone des structures tectoniques, qu'elles soient précoces ou tardives (plis en rebours de type rétrocharriage, Goffé, 1975).

Les structures tectoniques contemporaines du glaucophane observées dans le socle se retrouvent, quelle que soit leur échelle, avec les mêmes orientations et les mêmes caractéristiques dans la couverture sus-jacente (Goffé, 1975).

Les similitudes entre le socle de la Vanoise méridionale et sa couverture actuelle sont donc très grandes et on peut conclure que leur histoire métamorphique est identique. La couverture actuelle de la Vanoise méridionale était donc, au moins dans les premières phases du métamorphisme, solidaire du socle actuel.

Cette conclusion nous amène à discuter de la signification de l'assemblage jadéite + quartz qui existe dans les parties les plus profondes et les plus internes de ce socle (Saliot dans Goffé, 1975).

- D'après Desmons (1977 et 1981), cet assemblage est à lui seul représentatif des conditions du métamorphisme telles qu'elles sont définies par la courbe univariante expérimentale : jadéite + quartz = albite, c'est à dire au-dessus de 10 kb à 350°C. Il faudrait alors invoquer une différence de pression, de l'ordre de 4 kb, entre le coeur du massif et son pourtour.

- Or, Saliot (1979) montre que dans le même gisement, l'assemblage jadéite + quartz ne provient pas de l'albite mais d'un feld-

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GEOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 B.P. 53  
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
 Tel. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

spath potassique de haute température riche en sodium et probablement dans des conditions de pression moindres que les précédentes. Dans ces conditions, il n'y aurait pas de différence de pression importante entre le coeur du massif et son pourtour.

En Vanoise occidentale, la couverture repose sur la série Paléozoïque de la zone houillère. Cette série est peu métamorphique. Le glaucophane y est absent et seule la lawsonite est présente dans les parties les plus internes de la zone houillère, en bordure des limites de la couverture et elle disparaît très rapidement vers l'Ouest (Saliot, 1978).

Le contact entre la couverture de la Vanoise occidentale et la zone houillère se fait par l'intermédiaire de la nappe de gypse qui est manifestement allochtone. La position structurale de la couverture de la Vanoise occidentale est celle d'un vaste domaine charrié (Ellenberger, 1958).

Les arguments structuraux et métamorphiques convergent donc pour faire de la zone houillère la série froide sur laquelle a été charriée la couverture Vanoise et sur laquelle elle s'est refroidie.

Cette conclusion peut être étendue à la Vanoise septentrionale où la couverture est également associée à une série Paléozoïque peu métamorphique. Le contact entre cette série et sa couverture est moins clair que celui de la Vanoise occidentale mais il y est cependant manifestement anormal.

Etape IV : délestage relativement rapide (0,9 mm/an d'après le modèle de Oxburgh et England, 1980) ne permettant pas la remontée normale des isothermes et amenant la Vanoise occidentale à 230°C au-dessus de 2 kb et la Vanoise méridionale autour de 270-290°C à 2 kb.

Etape V : délestage plus lent permettant l'établissement d'un gradient géothermique normal et ramenant les roches à la surface.



2) Pour la Ligurie, un scénario identique à celui de la Vanoise méridionale pourrait être construit. Cependant, les relations structurales entre socle et couverture y sont encore malheureusement peu claires et il semble difficile de conclure.

#### E - LA CHRONOLOGIE DES PHENOMENES EN VANOISE.

L'étape I est obligatoirement postérieure au dépôt du Flysch noir. Ces sédiments sont les derniers dépôts de la série Mésozoïque de la couverture de la Vanoise. Ils font suite aux marbres chloriteux qui, par la présence de *Globorotalia* genre *Morozonella* dans leur partie inférieure, peuvent maintenant être datés de l'Eocène inférieur à moyen (Ellenberger et Raoult, 1979) (cf. Fig. I<sub>10</sub> niveaux datés comme Crétacé supérieur par Ellenberger, 1958). Le dépôt du Flysch noir se fait après les marbres, au milieu ou à la fin de l'Eocène. Les derniers dépôts de Flysch dans les Préalpes médianes rigides, série équivalente à la couverture de la Vanoise, se font à l'Eocène supérieur (Baud et Septfontaine, 1980).

Les datations radiochronologiques effectuées sur les minéraux métamorphiques alpins ne donnent en Vanoise aucun âge plus jeune que 38-40 MA (Bocquet et al., 1974). Chopin et Maluski (1980) datent de la même époque les dernières manifestations métamorphiques dans les Schistes lustrés plus internes. Si l'on pose l'hypothèse que cet âge correspond à l'apex du métamorphisme dans la couverture de la Vanoise, le laps de temps qui s'est écoulé entre le dépôt du Flysch noir et les conditions maximales du métamorphisme est donc très court et inférieur à 5 MA.

L'évolution de la matière organique est un phénomène lié au temps. Nous pouvons, si l'on accepte le modèle d'évolution temps/pression/température de la matière organique tel qu'il est présenté ici, proposer une durée de l'ordre de 1 MA pour l'étape II de mise en place de la plus forte surcharge.

La durée des autres étapes est plus difficilement appréciable. En Vanoise occidentale, les températures plus basses permettent une évolution plus lente de la matière organique, les durées peuvent être plus longues, de l'ordre de 10 ou 20 MA pour chacune des étapes rétrogrades.

*F - LES MECANISMES GENERATEURS DU METAMORPHISME DE HAUTE PRESSION EN VANOISE.*

Les hypothèses précédemment proposées pour l'interprétation des cheminements métamorphiques impliquent que tous les lambeaux de la couverture de la Vanoise ont eu une histoire métamorphique commune durant l'évolution prograde du métamorphisme. Seule, l'évolution rétrograde de ce métamorphisme est différente entre chacun de ces lambeaux : les conditions thermiques n'y sont plus semblables; par contre, les pressions y restent sensiblement identiques.

Durant l'évolution prograde du métamorphisme, les lambeaux de couverture actuellement dispersés entre Vanoise méridionale, occidentale et septentrionale, devaient donc avoir un socle commun : la Vanoise méridionale, qui est le seul socle ayant les caractères du métamorphisme de haute pression présent dans la couverture.

L'acquisition de la haute pression est donc un caractère antérieur au contact entre le socle de Vanoise méridionale et les socles de Vanoise occidentale et septentrionale.

Le modèle (Fig. I<sub>13</sub>) proposé par Caby et al., 1978 qui admettait l'existence à ce niveau d'un contact subductif à pendage Ouest, générateur de haute pression, doit donc être abandonné.

Il faut donc proposer un autre modèle évolutif de la chaîne alpine pour la région considérée.

On peut alors résumer les données récentes qui vont permettre d'établir ce modèle.

1) Les éléments constitutifs du modèle.

a) dans la région étudiée

4 étapes successives de phénomènes métamorphiques ont été cernées :

- surcharge de 8 à 9 km et température inférieure à 230°C,
- surcharge supplémentaire de 12 km et température atteignant 310°C,
- séparation de la couverture métamorphique en 2 parties, l'une à température croissante, l'autre décroissante pour la même surcharge,
- rétomorphose dans la partie chaude.

Des limites chronologiques ont été proposées :

- début de la 1ère étape 45 à 42 MA (Eocène moyen à supérieur)
- début de la 2ème étape 41 MA
- apex du métamorphisme 40 MA.

b) Ces données s'intègrent dans un ensemble structural où l'on dispose d'éléments susceptibles de contribuer à l'élaboration du modèle :

\* Le Grand Paradis.

D'après les mesures de Chopin et Maluski (1980), on sait que cette région connaît 2 étapes de métamorphisme :

- l'une vers 60-75 MA (Crétacé supérieur) avec une surcharge de 35 km environ et à 450°C,
- l'autre vers 40 MA (Eocène moyen) avec une surcharge de 20 km environ et une température constante ou décroissante.

\* Les Préalpes

nous fournissent une indication supplémentaire dans la mesure où une partie de leur matériel a pu être associé aux régions étudiées. Leur départ de la zone d'origine est estimé à 40 MA, la fin de

sédimentation du Flysch étant datée à l'Eocène supérieur (Préalpes médianes) (Baud et Septfontaine, 1980).

L'ensemble de ces données doit prendre place dans une reconstitution de l'histoire de la chaîne appliquée à la transversale étudiée.

## 2) Les grands modèles proposés.

Il faut alors considérer les grands modèles proposés qui tendent à intégrer la structure de la région.

a) Pour F. Ellenberger (1960), le moteur principal du mécanisme tectonique est l'avancée de la nappe de la Dent Blanche. C'est cette unité qui entraîne sous elle l'ensemble des Schistes lustrés et séries assimilées créant la structure du géosynclinal de nappes.

b) On peut ensuite schématiser les modèles proposés par différents auteurs qui tiennent compte des données générales sur le métamorphisme de haute pression et le modèle de la tectonique globale (Ernst, 1971 ; Dal Piaz et al., 1972 ; Bocquet, 1974 ; Caby et al., 1978 ; Mattauer et Tapponnier, 1978). Dans ces modèles, le moteur principal du mécanisme tectonique est l'obduction du matériel piémontais et insubrien sur la marge européenne. Selon les auteurs, des mécanismes plus ou moins évolués d'obduction océan/océan et océan/continent sont proposés. Ces modèles tentent de rendre compte de façons différentes des conséquences du grand phénomène dans les parties plus externes de la chaîne qui nous occupent ici. Deux types de solutions sont proposées :

- une subduction hypothétique à l'Ouest du Grand Paradis, génératrice du métamorphisme de haute pression en Vanoise (Bocquet),
- une subduction tardive à pendage Ouest entre zone houillère et Vanoise méridionale expliquant les paragénèses de haute pression (Caby et al.)

Les données retenues plus haut nous conduisent à discuter certains de ces modèles.

c) Le modèle de F. Ellenberger présente un inconvénient important. En effet, il est difficile d'admettre que l'unité austro-alpine est responsable de la surcharge sur la Vanoise alors que l'on sait qu'au même moment le Grand Paradis est délesté d'une grande partie de sa surcharge. Ceci ne serait possible que si l'on admettait que l'austro-alpin était érodé à l'Est. Cette unité se serait alors retrouvée isolée sur la Vanoise sans possibilité de progression ni de retour.

d) Nous avons montré précédemment que le modèle de subduction à pendage externe (Caby et al.) ne pouvait être retenu.

e) Comme le proposait J. Bocquet (1974) dans l'une de ses hypothèses, il faut donc rechercher l'origine des hautes pressions en Vanoise dans des phénomènes de cisaillements intracrustaux affectant le domaine européen lors d'un mécanisme global de type obductif.

Il faut remarquer que, dans tous les modèles proposés, le Grand Paradis est considéré comme cisailé et transporté dans un stade relativement précoce. C'est sans doute dans ce mécanisme qu'il faut rechercher le déplacement de la surcharge vers l'Ouest.

On peut alors proposer un schéma d'évolution tectonique rendant compte des particularités de la région.

### 3) Modèle tectonométamorphique dans la région de la Vanoise.

Ce modèle est schématisé Figure III<sub>g</sub>.

① au Crétacé, le Grand Paradis est en condition métamorphique de haute pression. Il est surchargé par l'obduction du matériel piémontais et probablement d'unités austro-alpines. A cette époque, la Vanoise est encore en conditions de sédimentation.

Les relations entre les séries Paléozoïques de la zone houillère de la Vanoise septentrionale, de la Vanoise méridionale et du Grand Paradis sont encore énigmatiques, elles sont figurées en pointillés sur le schéma. Nous avons cependant supposé ici que la position de la Vanoise septentrionale est intermédiaire entre zone houillère et Vanoise méridionale.

② à la fin de l'Eocène le Flysch noir se dépose en Vanoise. Le Grand Paradis ou un massif cristallin interne homologue, sous la poussée du matériel situé plus à l'Est, se cisaille et avance sur son avant-pays. A cette époque, il est certainement déjà délesté de sa surcharge qui, à l'avant du massif, pouvait être constituée de "bourrelets" de Schistes lustrés et de flysch à Helminthoïdes. Cette surcharge s'écoule alors vers l'Ouest en nappes de glissement.

③ elles atteignent alors la Vanoise et provoquent sa première surcharge de 8 à 9 km.

④ par la suite le Grand Paradis (ou le massif cristallin interne équivalent) et une partie de sa surcharge résiduelle progressent vers le haut et vers les zones externes. Ceci entraîne un cisaillement important dans le socle de Vanoise. C'est à ce stade que les unités plastiques (accumulées sur la Vanoise) se décolent et glissent vers les zones externes. Ces unités sont sans doute représentées actuellement dans les Préalpes. Une partie de la Vanoise et de la zone houillère se trouve ainsi dénudée de sa couverture. Le métamorphisme de haute pression affecte alors la série de la Vanoise placée sous le Grand Paradis (actuellement masqué) et la base des grands cisaillements plus externes. Un bourrelet d'unités sus-jacentes au Grand Paradis se trouve placé au front de ce dernier (peut-être engagé parfois dans le chevauchement). Il est représenté par les unités prépiémontaises et certains ensembles de Schistes lustrés conservés à un degré de métamorphisme plus élevé.

⑤ Le déplacement vers l'Est des séries charriées ou obductées se bloque. Les séries "s'encapuchonnent" les unes dans les autres : Vanoise méridionale dans zone houillère, Grand Paradis dans Schistes lustrés eux-mêmes encapuchonnés sur l'arrière de la Vanoise méridionale (cf. Fig. I<sub>5</sub>). Ces structures sont synchrones d'un grand cisaillement qui écaille vers l'Est toutes les structures non redressées dans les "encapuchonnements". Ces mécanismes correspondent à la formation des structures dites des plis en retour ou de rétrocharriage. Les conditions métamorphiques de ce stade sont toujours de haute pression comme l'attestent les données présentées ici et la présence du glaucophane dans toutes les structures tardives. C'est à ce stade que la couverture de la Vanoise se partage : une partie reste collée sur la Vanoise méridionale, l'autre s'écaille sur la zone houillère en se refroidissant.

Par la suite, le système évolue peu, il s'érode. Les pressions se relâchent et des fissures minéralisées tardives s'ouvrent.

Le système proposé ici est évidemment schématique : il n'a pris en compte que les déplacements majeurs et demanderait à être précisé. Il constitue néanmoins une approche qui intègre, autant que faire se peut, les données issues du présent travail et de la littérature récente.

### III - CONCLUSION.

Le travail présenté ici avait pour objectif de répondre aux questions suivantes :

\* La série des Fe,Mgcarpholites peut-elle être utilisée comme un marqueur des conditions du métamorphisme de Haute pression-Basse température ?

\* La pétrographie des métasédiments alumineux peut-elle permettre une quantification pour ce type de métamorphisme ?

Les réponses à ces questions sont positives et bien que tous les problèmes n'aient pas été abordés ou résolus, que ce soit dans le milieu expérimental ou le milieu naturel, on peut conclure que les milieux alumineux ayant contenu l'association kaolinite-chlorite sont particulièrement sensibles à l'évolution des conditions du métamorphisme.

L'étude des transformations successives de ce système au cours d'une progression métamorphique permet de reconstruire l'histoire métamorphique d'un bâti structural placé en conditions de Haute pression et Basse température.

L'association de la Fe,Mgcarpholite avec le chloritoïde définit un nouveau faciès métamorphique : le faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde. Ce faciès caractérise d'une part les conditions progrades d'un métamorphisme de Haute pression-Basse température (gradient moyen de 15°C/km) et d'autre part les conditions rétrogrades de ce métamorphisme qui doivent se faire avec un refroidissement rapide (gradient inférieur ou égal à 15°C/km). Les conditions de ce refroidissement peuvent, dans certains cas, être comparables à celles d'une "trempe".

L'existence d'un tel type de métamorphisme implique donc des mécanismes tectoniques particuliers. Le chevauchement par une série chaude d'un avant-pays froid est un exemple d'un tel mécanisme, c'est le cas de la couverture de la Vanoise occidentale qui chevauche vers l'Ouest la zone houillère.



Les conditions métamorphiques du faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde sont telles qu'elles permettent la conservation de la matière organique dans un état d'évolution comparable à celui du matériel organique rencontré dans la fenêtre pétrolière classique. L'existence du faciès à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde peut être considéré comme un indice de conservation du pétrole dans une zone profonde de l'écorce, même si les transformations de la matière organique qui interviennent au cours d'un métamorphisme de ce type restent à préciser.

Les résultats acquis au cours de ce travail nous donnent d'une part un nouvel outil de compréhension et d'étude des chaînes métamorphiques de type alpin et nous ouvrent d'autre part de nouvelles perspectives de recherche, à savoir :

\* Quel est le comportement géochimique des éléments légers (Li, Be, F) dans l'altération continentale et lors de la diagenèse et du métamorphisme dans les milieux silico-alumineux ; quelles sont les phases silico-alumineuses qui les piègent ?

\* Quelles sont les conditions de stabilité et les cinétiques d'évolution des phases organiques dans les zones de Haute pression et de faible gradient géothermique ; peut-on utiliser ces phases comme thermomètre et chronomètre des événements métamorphiques ?

\* Quel est le rôle des phénomènes de transport d'éléments et celui des néoformations minérales sur les cinétiques réactionnelles et sur la stabilité des phases des systèmes silico-alumineux ?

## REFERENCES

- ALPERN B., 1980 - Pétrographie du kérogène. In Kerogen, B. Durand ed., Technip. Paris, 339-371.
- AMAUDRIC DU CHAFFAUT S., 1980 - Les unités alpines à la marge orientale du massif cristallin corse. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 247 p. 106 Figures, 5 Planches.
- AMAUDRIC DU CHAFFAUT S. et VILLEY M., 1979 - Compte-rendu de la réunion extraordinaire de la S.G.F. : une coupe des Alpes de l'Argentera-Mercantour à la zone de Sestri-Voltaggio. Bull. S.G.F., t. 21, p. 349-378.
- ATHERTON M.P., 1977 - The metamorphism of the Dalradian rocks of Scotland. Scott. J. Geol., 4, 331-370.
- AUTRAN A., FONTEILLES M. et GUITARD G., 1970 - Relations entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional considérées principalement du point de vue du rôle de l'eau : cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées orientales. Bull. Soc. Géol. de France (7) XII, p. 673-731.
- BADOUX H. et DE WEISSE G., 1959 - Les bauxites siliceuses de Devreneuse (Préalpes Valaisannes). Bull. Soc. Vaudoise, Sc. Nat. N° 300, vol. 67, Fasc. 4, 169-177.
- BAILEY S.W. et TYLER S.A., 1960 - Clay Minerals associated with the lake Superior iron ores. Econ. Geol. 55, 150-175.
- BALTATZIS E., 1980 - Chloritoid forming reaction in the eastern scottish Dalradian : a possibility. N. Jb. Miner. Mh., H. 7, 306-313.
- BARDOSSY G., MESKO L., PANTO G. et SAJGO C., 1970 - Le métamorphisme de contact de la bauxite de Bédarieux et quelques aspects généraux du métamorphisme des bauxites. Bull. Soc. Géol. de France (7), XII, n° 5, p. 856-869.
- BARDOSSY G., 1973 - Le rôle des hydromicas dans les bauxites, les latérites et les terra-rossa. IXth Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association, vol. IV.

- BARLIER J., 1974 - Recherches paléothermométriques dans le domaine des terres noires sub-alpines méridionales. Thèse 3è Cycle Orsay, 98 p.
- BAUD A., MASSON H. et SEPTFONTAINE M., 1977 - Karsts et paléotectonique jurassiques du domaine Briançonnais des Préalpes. Symposium : sédimentation jurassique W. Européen. A.G.F. Publ. Spéciale, n° 1979, p. 441-452.
- BAUD A. et SEPTFONTAINE M., 1980 - Présentation d'un profil palinspastique de la nappe des Préalpes médianes en Suisse occidentale. *Eclogae Geol. Helv.*, vol. 73/2, p. 651-660.
- BEHAR F., 1978 - Analyses de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, hydrocarbures des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse. Application aux fentes alpines et aux roches métamorphiques. Thèse 3ème cycle, Paris VII.
- BEN : voir JANSEN J.B.H. and SCHUILING R.D., 1976.
- BLOCH J-P., 1963 - Aperçu général sur le Trias du "domaine Briançonnais" ligure. *Mém. B.R.G.M. n° 15*, 38-445.
- BOCQUET J., 1974 - Etudes minéralogiques et pétrologiques sur les métamorphismes d'âge alpin dans les Alpes françaises. Thèse d'Etat, Grenoble, 489 p.
- BOCQUET J., DELALOYE M., HUNZIKER J-C., KRUMENACHER D., 1974 - K-Ar and Rb-Sr dating of blue amphiboles micas and associated minerals from the western Alps. *Contr. Miner. Petrol.* 47, 7-26.
- BOHANNON R.G., 1976 - The tectonic and sedimentologic environment of lithium occurrences in the Muddy mountains, Clark country, Nevada. In "Lithium resources and requirements by the year 2000" U.S. Geological survey professional paper 1005, 109-116.
- BONIJOLY-ROUSSEL M., 1980 - Evolution des substances carbonées naturelles. Formation du graphite. Thèse 3è Cycle, Orléans, 98 p., 8 Pl.
- BOYD F.R., ENGLAND J-L., 1960 - Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kb and temperatures up to 1750°C. *J. Geoph. Res.* 65, 741-748.
- BRAMMAL A., LEECH J.G.C., BANNISTER F.A., 1937 - The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofan, Carmathenshire. *Min. Mag.* 24, 507.

- BRIDGMAN P.W., 1931 - The Physics of High Pressure. MacMillan Co, New-York, 398 p.
- BRIDGMAN P.W., 1948 a - Rough compressions of 177 substances to 40,000 kg/cm<sup>2</sup>. Am. Acad. Arts & Sci. Proc. 76, 71-87.
- BRIDGMAN P.W., 1948 b - The compression of 39 substances to 100,000 kg/cm<sup>2</sup>. Am. Acad. Arts & Sci. Proc., 76, 55-87.
- BRIDGMAN P.W., 1949 - Linear compressions to 30,000 kg/cm<sup>2</sup>, including relatively incompressible substances. Am. Acad. Arts & Sci. Proc., 77, 187-234.
- BRIGGS R.M., 1978 - Ferrocapholite associated with low-grade blueschists, Northern New Caledonia (synopsis) Miner. Mag. vol. 42, 147, M 16.
- BRINDLEY G.W. and ROBINSON K., 1948 - X-ray studies of halloysite and meta-halloysite. Miner. Mag., Part I, 203, vol. 28, 393-406.
- BRINDLEY G.W. and WARDLE R., 1970 - Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. Am. Mineral. 55, 1259-1272.
- BRINDLEY G.W. and BROWN G., 1980 - Crystal structures of clay minerals and their X-ray identifications. Mineralogical Society, Monograph n° 5, London.
- BRUSH in QUENSEL P., 1937.
- BRYDON J.E., CLARK J.S., OSBORNE V., 1961 - Dioctahedral chlorite. Can. Mineral 6, 595-609.
- BURNHAM C.W., HOLLOWAY J.R. and DAVIS N.F., 1969 - Thermodynamics properties of water to 1000°C and 10000 bars. Geol. Soc. Am. Special paper 132, 96 p.
- BURT D.M., 1978 - A working model of some equilibria in the system alumina-silica-water. Am. J. Sci., vol. 278, 244-253.
- BURT D.M., 1978 - Multisystems analysis of beryllium mineral stabilities : the system BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Am. Miner. 63, 664-676.

- CABY R., KIENAST J.-R., SALIOT P., 1978 - Structure, métamorphisme et modèle d'évolution tectonique des Alpes occidentales. *Revue Géographie physique et Géologie dynamique* (2), vol. XX, Fasc. 4, 307-322.
- CAILLERE S. et SARC-LAHODNY O., 1966 - A propos de l'étude minéralogique du contact mur-bauxite dans la mine de Maron (Var). *Nouvelles remarques sur la genèse des bauxites*. C.R. Acad. Sci. série D, 262, 1661-1664.
- CAILLERE S., HENIN S., POBEGUIN T., 1962 - Présence d'un nouveau type de chlorite dans les "bauxites" de Saint-Paul de Fenouillet (Pyrénées orientales). C.R. Acad. Sci. série D, 254, 1657-1658.
- CARMIGNANI L. et GIGLIA G., 1975 - Aperçu sur la géologie des Apuanes. *Bull. Soc. Géol. de France*, (7), XVII, 6, 963-978.
- CARMIGNANI L., GIGLIA G., KLIGFIELD R., 1978 - Structural evolution of the Apuane Alps : an example of continental margin deformation in the Northern Apennines, Italy. *J. Geol.* 86, 487-504.
- CARON J.-M., 1979 - Relations entre métamorphisme et déformation dans les Alpes cottiennes. *Eclogae Geol. Helv.*, vol. 72/2, 497-507.
- CERNY P., 1970 - Composition variations in cookeite. *Canad. Miner.* 10, 636.
- CERNY P., POVONDRA P., STANEK J., 1971 - Two cookeites from Czechoslovakia : a boron-rich variety and a IIB polytype. *Lithos* 4, 7-15.
- CHASHKA A.I., MARCHENKO E.Y., GUROV E.P., KHOSTOVA V.A. and PATERSON R.M., 1973 - A potash-fluorine bearing carpholite. *Zapiski Vses. Mineral. Obshe*, 102, 82-86 (en russe).
- CHATTERJEE N.D., 1976 - Margarite stability and compatibility relations in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  as a pressure-temperature indicator. *Am. Miner.* 61, 699-709.
- CHERNOSKY J.V., 1974 - The upper stability of clinocllore at low pressure and the free energy of formation of Mg cordierite. *Am. Miner.* 59, 496-507.
- CHERNOSKY J.V., 1976 - The stability of clinocllore + quartz at low pressure. *Am. Mineral.* 63, 73-82.
- CHINNER G.A., 1967 - Chloritoid and the isochemical character of Barrow's zones. *Journ. Petrol.*, 8, 2, 268-282.

- CHOPIN C., 1979 - De la Vanoise au massif du Grand Paradis. Thèse 3è Cycle, Paris VI.
- CHOPIN C., MALUSKI H., 1980 -  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating of high pressure metamorphic micas from Gran Paradiso area (Western Alps) : evidence against the blocking temperature concept. *Contrib. Mineral. Petrol.* 74, 109-122.
- CHOPIN C., GOFFE B., 1981 - High-pressure synthesis and properties of magnesiochloritoid  $\text{MgAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_4$ . *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 260-264.
- CHOPIN C., SCHREYER W., 1982 - Magnesiochloritoid and magnesiochloritoid : two index minerals of pelitic blueschists and their preliminary phase relations in the model system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Am. J. Sci. Orville* volume (à paraître).
- CHUKHROV F.V., ZVYAGIN B.B., 1966 - Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Proc. Int. Clay Conf.* 1, 11-25.
- COMBES P.J., 1969 - Recherches sur la genèse des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, le Languedoc et l'Ariège (France). *Mémoires du Centre d'Etudes et de Recherches Géologiques et hydrogéologiques, Montpellier* tomes III-IV, 331 p., 71 Fig.
- COMBES P.J., 1973 - Etude géologique sur les conditions de mise en place d'une bauxite allochtone à substratum carbonaté. 3ème Congrès ICSOBA Nice, 1973, p. 89-108.
- DAL PIAZ G.V., HUNZIKER J.C., MARTINOTTI G., 1972 - La zona Sesia-Lanzo e l'evoluzione tettonico-metamorfica delle Alpi nordoccidentali interne. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 11, 433-460.
- DAY H.W., 1976 - A working model of some equilibria in the system alumina-silica-water. *Am. J. Sci.*, 276, 1254-1284.
- DEER W.A., HOWIE R.A. and ZUSSMAN J., 1962 - Rocks-forming minerals. 5 vol. Longmans, Green and Co, London.
- DE ROEVER E.W.F., 1977 - Chloritoid-bearing metapelites associated with glaucophane rocks in western Crete. Some remarks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 60, 317-319.
- DE ROEVER E.W.F. and BEUNK F.F., 1971 - Ferrocchloritoid associated with lawsonite-albite facies rocks near Sanginetto, Calabria, Italy. *Min. Mag.* 38, 519-521.

- DE ROEVER W.P., 1951 - Ferrocapholite, the hitherto unknown ferrous iron analogue of carpholite proper. *Am. Miner.*, 36, 736-745.
- DE ROEVER W.P., DE ROEVER E.W.F., BEUNK F.F. and LAHAYE P.H.J., 1967 - Preliminary note on Ferrocapholite from a glaucophane and lawsonite-bearing part of Calabria, southern Italy. *Proceedings Koninkl. Nederl. Akademie Van Wetenschappen - Amsterdam, série B*, 70, n° 5, 534-537.
- DE ROEVER W.P. and KIEFT C., 1971 - Additional data on ferrocapholite from Sulawesi (Celebes) Indonesia. *Am. Miner.* 56, 1976-1982.
- DESMONS J., 1977 - Mineralogical and Petrological investigations of alpine metamorphism in the internal french western Alps. *Am. J. Sci.*, 277, 1045-1066.
- DESMONS J., 1980 - Le métamorphisme alpin dans : "Les Alpes franco-italiennes". 26ème Cong. Geol. Int. G 18-4, 47-55.
- DAMELINCOURT P., 1979 - Developments and applications of the mole laser Raman microprobe. In "Microbeam Analysis". D.E. Newbury ed. San Francisco Press, 155-164.
- DAMELINCOURT P., BENY J-M., DUBESSY J., POTY B., 1979 - Analyse d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman. *Bull. Minéral.*, 102, 600-610.
- DIESEL C.K.F., BROTHERS R.N., BLACK P.M., 1978 - Coalification and graphitization in high pressure schists in New Caledonia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 63-78.
- DI SABATINO B. et NEGRETTI G., 1980 - Caractères génétiques différenciés du métamorphisme alpin dans les unités tectoniques des Alpes Apuanes (Apennin septentrional). 26ème Cong. Geol. Int. Résumés vol. 1, p. 37.
- DUBOIS R., 1976 - La structure calabro-apenninique Crétacé-Eocène et l'ouverture tyrrhénienne néogène : étude pétrographique et structurale de la Calabre centrale. Thèse d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris VI, 3 vol.
- DUBOIS R. et KIENAST J-R., 1975 - La Fe,Mgcarpholite et le chloritoïde du Gimigliano (Calabre) dans le métamorphisme alpin. 3ème Réunion Annuelle des Sciences de la Terre, Montpellier, 133.

- DUNOYER de SEGONZAC G., 1969 - Les minéraux argileux de la diagénèse. Passage au métamorphisme. Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 29, 317 p.
- DUNOYER de SEGONZAC G., 1970 - The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism : a review. *Sedimentology*, 15, 281-346.
- DUNOYER DE SEGONZAC G. et HEDDEBAUT C., 1971 - Paléozoïque anchimétamorphique à illite, chlorite, pyrophyllite, allevardite et paragonite dans les Pyrénées basques. Bull. Serv. géol. carte Alsace Lorraine 24, 277-290
- DURAND B., 1980 - Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In "Kerogen", B. Durand ed., Technip., Paris, 13-34.
- DURAND B. and MONIN J-C., 1980 - Elemental analysis of kerogen (C, H, O, N, S, Fe). In "Kerogen", B. Durand ed., Technip., Paris, 113-142.
- DU ROUCHET J., 1980 - Le programme DIAGEN, deux procédures pour apprécier l'évolution chimique de la matière organique. Bull. Centre Recherche Exp. Prod. Elf-Aquitaine, 4, 813-831.
- EGGLESTON R.A. and BAILEY S.W., 1967 - Structural aspects of dioctahedral chlorite. *Am. Miner.* 52, 673-689.
- ELLENBERGER F., 1952 - Sur l'extension des faciès briançonnais en Suisse, dans les Préalpes médianes et les Pennides. *Eclogae Geol. Helv.*, 45, 285-286.
- ELLENBERGER F., 1958 - Etude géologique du pays de Vanoise. Mém. explic. Carte Géol. Fr. 561 p.
- ELLENBERGER F., 1963 - La Vanoise : un géanticlinal métamorphique. Mém. h. Ser. Soc. Géol. Fr., 2, 383-393.
- ELLENBERGER F. et RAOULT J-F., 1979 - Les enseignements géologiques des roches de la Loze à Pralognan. Travaux scientifiques du Parc National de la Vanoise, 10, 37-63, 6 Pl.
- ELTER P., 1975 - Introduction à la géologie de l'Apennin septentrional. *Bull. Soc. Géol. France* (7), 17, 956-962.
- EMMERMAN R., DAIEVA L., SCHNEIDER J., 1975 - Petrologic significance of rare earths distribution in granites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 52, 267-283.



- ENGELHARDT T. Von, MULLER G., KROMER H., 1962 - Dioktaedrischer Chlorit ("Sudoit") in Sedimenten des Mittleren Keupers von Württemberg. Naturwiss., 49, 205-206.
- ERICKSEN G.L., CHONG G.D., VILA T.G., 1976 - Lithium resources of Salas in the Central Andes. In "Lithium resources and requirements by the year 2000". U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 1005, 66-74.
- ERNST W.G., 1971 - Metamorphic zonation of presumably subducted lithospheric plates from Japan, California and Alps. Contrib. Mineral. Petrol., 34, 43-59.
- FAWCETT J.J. and YODER H.S., 1966 - Phase relationships of chlorites in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Am. Miner., 51, 353-380.
- FLEHMIG W., MENSCHER G., 1972 - Über die Lithiumgehalte und das Auftreten von Cookeit (Lithiumchlorit) in permischen Sandsteinen von Nordhessen. Contrib. Mineral. Petrol., 34, 211-223.
- FLEMING P.D., FAWCETT J.J., 1976 - Upper stability of chlorite + quartz in the system  $MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  at 2 kbar water pressure. Am. Miner., 61, 1175-1193.
- FONTON S. de, 1978 - Croissance cristalline des carbones sous pression et à haute température. Thèse Doct. Ing. Orléans, 51 p.
- FRANKLIN R.E., 1950 - The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. Acta Cryst., 3, 107-121.
- FRANKLIN R.E., 1951 - Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc. Roy. Soc., 209, 196-218.
- FRANK-KAMENETSKY V.A., 1960 - A crystallochemical classification of simple and interstratified clay minerals. Clay Mineral. Bull., 4, 161.
- FRANK-KAMENETSKY V.A., LOGVINENKO N.V., DRITS V.A., 1965 - Tosudite - a new mineral, forming the mixed-layer phase in alushtite. Proc. Int. Clay Conf. Stockholm, vol. 2, 181-186.
- FRANSOLET A.M., BOURGUIGNON P., 1978 - Di/trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardenne, Belgium. Can. Miner., 16, 365-373.

- FRANZ G. and MORTEANI G., 1981 - The system  $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  hydrothermal investigation of the stability of beryl and euclase in the range from 1 to 6 kb and 400 to 800°C. N. Jb. Miner. Abh. 140, 273-299.
- FRENZEL G., SCHEMBRA F.W., 1965 - Ein Oktaedrischer Chlorit von Kaiserbachtal (Sudpfälz). N. Jb. Miner. Monatsh., 108-114.
- FREY M., 1970 - The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during Alpine Orogenesis. Sedimentology, 15, 261-279.
- FREY M., 1974 - Alpine metamorphism of pelitic and marly rocks of the Central Alps. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 54, 489-506.
- FREY M., 1978 - Progressive low-grade metamorphism of a black shale formation, Central Swiss Alps, with special reference to pyrophyllite and margarite bearing assemblages. J. Petrol., 19, 93-135.
- FREY M. and WIELAND B., 1975 - Chloritoïd in autochton-parautochtonen Sedimentenen des Aarmassivs. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 55, 407-418.
- FREY M., BUCHER K., FRANK E., MULLIS J., 1980 - Alpine metamorphism along the geotraverse Basel-Chiasso : a review. Eclogae Geol. Helv., 73, 527-546.
- FREY M., TEICHMULLER M. & R., MULLIS J., KUNZI B., BREITSCHMID A., GRUNER U., SCHWIZER B., 1980 - Very low grade metamorphism in external parts of the Central Alps : illite crystallinity, coal rank and fluid inclusion data. Eclogae Geol. Helv., 73, 73-203.
- FROST B.R., 1973 - Ferroan gahnite from quartz-biotite-almandine schist Wind River Mountains, Wyoming. Amer. Mineral., 58, 831-834.
- GANDHI S.M., 1971 - On the ferroan gahnite of Mamandur, Madras state, India. Min. Mag., 38, 528-529.
- GOFFE B., 1975 - Etude structurale et pétrographique du versant occidental du massif Paléozoïque de Chasseforêt (Vanoise méridionale). Thèse 3ème Cycle, Univ. Paris-Sud, 181 p.
- GOFFE B., 1977 - Présence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). Bull. Soc. Fr. Miner. et Cristall., 100, 254-257.

- GOFFE B., 1979 - La lawsonite et les associations à pyrophyllite-calcite dans les sédiments alumineux du Briançonnais. Premières occurrences. C.R. Acad. Sci. série D, 289, 813-816.
- GOFFE B., 1980 - Magnésiocarpholite, cookéite et euclase dans les niveaux continentaux métamorphiques de la zone briançonnaise. Données minéralogiques et nouvelles occurrences. Bull. Minér., 103, 297-302.
- GOFFE B., GOFFE-URBANO G. et SALIOT P., 1973 - Sur la présence d'une variété magnésienne de ferrocapholite en Vanoise (Alpes françaises). Sa signification probable dans le métamorphisme alpin. C.R. Acad. Sci., série D, 277, 1965-1968.
- GOFFE B., SALIOT P., 1977 - Les associations minéralogiques des roches hyperalumineuses du Dogger de Vanoise. Leur signification dans le métamorphisme régional. Bull. Soc. Fr. Miner. Cristall., 100, 302-309.
- GOLDSCHMIDT V.M., 1954 - Geochemistry. Clarendon Press, Oxford, 730 p.
- GRAPPIN C., 1977 - Contribution à l'étude géochimique du brome en milieu évaporitique par activation neutronique. Thèse 3ème Cycle, Orléans, 132 p.
- GRAPPIN C., SALIOT P., SABOURAUD C., TOURAY J.-C., 1979 - Les variations du rapport Cl/Br, Na/Br, K/Br dans les inclusions fluides des quartz de la cicatrice de Bramans-Termignon (Vanoise, Alpes françaises). Chemical Geology, 25, 41-52.
- GUTKIN E.S., 1971 - Geochemistry of lithium in bauxites of the North Urals basin. Geoch. Int., 8, 37-44.
- HALBACH H. and CHATTERJEE N.D., 1982 - The use of linear parametric programming for determining internally consistent thermodynamic data for minerals. In "High-pressure researches in geosciences". W. Schreyer ed., Schweizerbart, Stuttgart (sous presse).
- HAYASHI H. and OINUMA K., 1964 - Aluminian chlorite from Kamikita mine. Clay Science, 2, 22-30.
- HECKROODT R.O., ROERING C., 1965 - A high-aluminous chlorite-swelling chlorite regular mixed-layer clay mineral. Clay Minerals, 6, 83-89.

- HEMLEY J.J., MONTOYA J.W., MARINENKO J.W. and LUCE R.W., 1980 - Equilibria in the system  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  and some general implications for alteration/mineralization processes. *Economic Geology*, 75, 210-228.
- HENMI K. and YAMAMOTO T., 1965 - Dioctahedral chlorite (sudaïte) from Itaya, Okayama prefecture, Japan. *Clay Sci.*, 2, 92-101.
- HENSEN B.J., 1967 - Mineralogy and petrography of some tin, lithium and beryllium bearing albite-pegmatites near Doade, Galicia, Spain. *Leidse Geol. Meded.*, 39, 249-259.
- HERMAN P., VANDERSTAPPEN R., HUBAUX A., 1961 - Contribution à l'étude des minéraux congolais. *Ann. Soc. Geol. Belgique*, 84, p. 297.
- HEY M.H., 1954 - A new review of the chlorites. *Min. Mag.*, 30, 277-292.
- HOOD A., GUTJAHR C.M. and HEACOCK R., 1975 - Organic metamorphism and the generation of petroleum. *A.A.P.G. Bulletin*, 59, 986-996.
- HORSTMAN E.L., 1957 - The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous, sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 1-28.
- HUNT J.A. and KERRICK D.M., 1977 - The stability of sphene : experimental redetermination and geological implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 279-288
- JANSEN J.B.H. and SCHUILING R.D., 1976 - Metamorphism on Naxos : petrology and geothermal gradients. *Am. J. Sci.*, 276, 1225-1253.
- KENNEDY G.C., 1954 - Pressure-volume-temperature relations in  $CO_2$  at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 252, 225-241.
- KNORRING O. Von and DEARNLEY R., 1960 : voir VON KNORRING.
- KOKUBU N., 1956 - Fluorine in rocks. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser.C* 2, n° 3, 95.
- KORITNIG S., 1963 - Zur Geochemie des Fluors in den Sedimenten. *Fortschr. Geol. Rheinld. Westf.* 10, 231.
- KORITNIG S., 1969-1978 - Fluorine (B-0). In *Handbook of Geochemistry*, vol. II-1. K.H. Wedepohl ed. Springer, Berlin.

- KOSTETSKAYA E.V. and MORDVINOVA V.I., 1968 - Distribution of fluorine in the minerals of granitoids of the Ozhida complex, West Transbaykalia. *Geochem. Int.*, 5, 519-524.
- KOSTETSKAYA E.V., PETROV L.L., PETROVA Z.I., MORDVINOVA V.I., 1969 - Distribution of beryllium and fluorine and correlation between their contents in the minerals and rocks of the Ozhida Paleozoic granitoid complex. *Geochem. Int.*, 6, 72-79.
- KRAMM U., 1980 - Sudoite in low-grade metamorphic manganese rich assemblages. *N. Jb. Miner. Abh.*, 138, 1-13.
- KUBLER B., PITTION J-L., HEROUX Y., CHAROLLAIS J., WEIDMANN M., 1979 - Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite dans quelques roches du Jura, de la Molasse et des Nappes préalpines, helvétiques et penniques. *Eclogae Geol. Helv.*, 72, 347-373.
- LACROIX A., 1922 - *Minéralogie de Madagascar*. 1, Soc. Éd. Géogr. Maritimes et Col., Paris.
- LAROCHE M., 1973 - Etude pétrographique et géochimique des dépôts résiduels argilo-bauxitiques et argileux de la région des Pyrénées Atlantiques. Thèse 3ème Cycle, Univ. Paris VI, 150 p., 34 Fig.
- LATTARD D., 1974 - Les roches du faciès schistes verts dans la zone de Sesia-Lanzo (Alpes italiennes). Thèse 3ème Cycle, Paris, 76 p.
- LEFEVRE R. et MICHARD A., 1965 - La jadéite dans le métamorphisme alpin, à propos des gisements de type nouveau de la bande d'Acceglio (Alpes cottiennes italiennes). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristall.*, 88, 664-677.
- LIEWIG N., CARON J-M., CLAUER N., 1981 - Microstructures, Mineralogy, Chemistry and isotopic composition (K-Ar and Rb-Sr) of alpine phengites during progressive deformation and recrystallization. *Tectonophysics*, 78, 273-290.
- LIU J.G., 1969 - P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite (abs). *Am. Geophys. Union Trans.*, 50, p. 352.
- LOUGHNAN F.C. and STEGGLES K.R., 1976 - Cookeite and diaspore in the Back Creek pyrophyllite deposit near Pambula, New South Wales. *Min. Mag.*, 40, 765-772.

- LUGEON M. et GAGNEBIN E., 1941 - Observations et vues nouvelles sur la géologie des Préalpes. Bull. Lab. Géol. Univ. Lausanne n° 72 et Mém. Soc. Vaudoise Sci. Nat., 7, n° 1.
- MASSONNE H.J., 1981 - Phengite : eine experimentelle Untersuchung ihres Druck-Temperatur-Verhalten im System  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Dissertation. Ruhr Universität Bochum.
- MASSONNE H.J., MIRWALD P.W., SCHREYER W., 1981 - Experimentelle Überprüfung der Relationskurve Chlorite + Quarz = Talc + Disthen in System  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Fortschr. Mineralogie, B. 59, Beih. 1, 122-123.
- MATTAUER M. et TAPPONNIER P., 1978 - Tectonique des plaques et tectonique intracontinentale dans les Alpes franco-italiennes. C.R. Acad. Sci., série D, 287, 899-902.
- MAUREL P., 1969 - Distribution des minéraux et des éléments majeurs dans une poche de bauxite des environs de Maussane (Bouches du Rhône). Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristall., 92, 493-496.
- MEGARD-GALLI J. et BAUD A., 1977 - Le Trias moyen et supérieur des Alpes nord-occidentales et occidentales : données nouvelles et corrélations stratigraphiques. Bull. BRGM, 2ème série, section 4, n° 3, 233-250.
- MONTHIOUX M., 1980 - Caractérisation de produits pétroliers lourds par traitements thermiques, diffraction des rayons X et microscopie électronique à haute résolution. Thèse 3ème Cycle, Orléans, 97 p.
- MOSSER C., 1980 - Etude géochimique de quelques éléments trace dans les argiles des altérations et des sédiments. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 217 p.
- MOTTANA A., SCHREYER W., 1977 - Carpholite crystal : chemistry and preliminary experimental stability. N. Jb. Miner. Abh., 129, 113-138.
- MULLER G., 1961 - Vorläufige Mitteilung über ein neues di-oktaedrisches Phyllosilikat mit Chloritstruktur. N. Jb. Miner. Monatsh., 5, 112.
- MULLER G., 1963 - Zur Kenntnis di-oktaedrischer Vierschicht-Phyllosilikat (Sudoit-Reihe der Sudoit-Chlorit Gruppe). Proc. Int. Clay Conf. Stockholm, 1, 121-130.

- MULLIS J., 1979 - The system Methane Water as geologic Thermometer and Barometer from the external part of the Central Alps. *Bull. Mineral.*, 102, 526-536.
- MULLIS J., POTY B., LEROY J., 1973 - Nouvelles observations sur les inclusions à méthane des quartz du Val d'Illeiez, Valais (Suisse). *C.R. Acad. Sci., série D*, 277, 813-816.
- MUNOZ J-L. and EUGSTER H.P., 1969 - Experimental control of fluorine reactions in hydrothermal systems. *Am. Miner.*, 54, 943-960.
- MURRAY H.H., 1954 - Structural Variations of some Kaolinites in relation to dehydrated Halloysite. *Am. Miner.*, 39, 97-108.
- NAUMOV V.B., BALITSKIY V.S., KETCHIKOV L.N., 1966 - Correlation of the temperatures of formation, homogeneization and decrepitation of gas-fluid inclusions. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 171, n° 1, 146-178.
- NAUMOV V.B., MALININ S.D., 1968 - A new method for determining pressure by means of gas-liquid inclusions. *Geoch. Int.*, 5, 382-391.
- NELSON B. and RAY R., 1958 - Synthesis of the chlorites and their structural and chemical constitution. *Am. Miner.*, 43, 707-725.
- NITSCH K.H., 1972 - Das P-T-X CO<sub>2</sub> stabilitätsfeld von Lawsonit. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 34, 116-134.
- NITSCH K.H., 1974 - Neue Erkenntnisse zur Stabilität von Lawsonit. *Fortschr. Miner.* 51, 34-35
- OBERLIN A., BOULMIER J-L., VILLEY M., 1980 - Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In "Kerogen", B. Durand ed., Technip, Paris, 191-241.
- OINUMA K., SHIMODA S., SUDO T., 1972 - Triangular diagrams in use of a survey of crystal chemistry of chlorites. *Proc. Int. Clay Conf., Madrid*, 1, 123-130.
- ORLIAC M., PERMINGEAT F., TOLLON F., PASSAQUI B., 1971 - Cookéite dans les filons de quartz des Pyrénées centrales (Ariège et Haute Garonne). *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristall.*, 94, 396-401.
- OXBURGH R.E., TURCOTTE D.L., 1974 - Thermal gradients and regional metamorphism in overthrust terrains with special reference to the Eastern Alps. *Schweiz Miner. Petrogr., Mitt.*, 54, 641-662.

- OXBURGH R.E., ENGLAND P.C., 1980 - Heat flow and the metamorphic evolution of the Eastern Alps. *Eclogae Geol. Helv.*, 73, 379-398.
- PAMPURA V.D. and TRUFANOVA L.G., 1968 - Lithium and Cesium in zones of argillic alteration Baley'sk gold deposit (Eastern Transbaikal). *Geoch. Int.*, 5, 825-827.
- PARADIS S., 1981 - Le métamorphisme hercynien dans le domaine centre armoricain occidental : essai de caractérisation par l'étude des phylites des formations grésopélitiques. Thèse 3ème Cycle, Univ. de Bretagne occidentale, Brest, 170 p., 91 Fig., 21 Tabl.
- PECORA W.T., SWITZER G., BARBOSA A.L., MYERS A.T., 1950 - Structure and mineralogy of the Golconda pegmatite, Minas Gerais, Brazil. *Am. Miner.*, 35, 889-901.
- PEHRMAN G., 1948 - Gahnit von Rosendal auf Kimito, SW-Finland. *Bull. of Geol. Inst. Upsala*, 32, 329-336.
- PENFIELD S.L., 1894 - On cookeite from Paris and Hebron, Maine. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristall.*, 17, 223-224.
- POTTER R.W. and BROWN D.L., 1975 - The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of the available literature data. *U.S. Geol. Surv.*, open-file Rept. 75-636, 30 p.
- PRICE R.C., TAYLOR S.R., 1977 - The rare earth element geochemistry of granite, gneiss and migmatite from the Western metamorphic belt of South-Eastern Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 62, 249-263.
- QUENSEL P., 1937 - Minerals of the Varutrask pegmatite. VI. on the occurrence of cookeite. *Geol. Foren. Forhandl.*, 59, 262-268.
- QUENSEL P., 1937 - Minerals of the Varutrask pegmatite. VII. Beryl. *Geol. Foren. Forhandl.*, 59, 262.
- QUENSEL P., 1957 - The paragenesis of the Varutrask pegmatite including a review of its mineral assemblage. *Arkiv. Miner. Geol.*, 2, 9-125.
- RAGOT J-P., 1976 - Evolution du degré d'organisation des particules carbonées disséminées dans les roches. *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, 10, 221-251.



- REYNOLDS R.C. and HOWER J., 1970 - The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 18, 25-36.
- ROBERT J.-L., 1981 - Etudes cristallographiques sur les micas et les amphiboles. Applications pétrographiques et géochimiques. Thèse d'Etat, Univ. Paris-Sud, Orsay.
- ROBERT P., 1980 - The optical evolution of kerogen and geothermal histories applied to oil and gas exploration. In "Kerogen", B. Durand ed., Technip., Paris, 385-414.
- ROEDDER E., BODNAR R.J., 1980 - Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.*, 8, 263-301.
- ROSENBERG P.E., 1974 - Pyrophyllite solid solutions in the system  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . *Am. Miner.*, 59, 254-260.
- ROSENBERG P.E., CLIFF G., 1980 - The formation of pyrophyllite solid solutions. *Am. Miner.*, 65, 1217-1219.
- ROY D.M. and ROY R., 1955 - Synthesis and stability of minerals in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . *Am. Miner.*, 40, 147-178.
- ROYANT G., 1978 - Aperçu de la structure des nappes en Ligurie centrale. La nappe d'Arnasco-Castel Bianco, témoin possible de l'ensemble austro-alpin. *C. R. Acad. Sci., série D*, 286, 13-15.
- SABOURAUD-ROSSET C. et TOURAY J.-C., 1970 - Sur les conditions de néoformation du quartz en terrains salifères, d'après l'étude d'inclusions fluides (exemples pris en Vanoise et dans les Corbières). *Schweiz. Miner. Petrogr., Mitt.*, 50, 91-97.
- SAHAMA T.G., KNORRING O. von, LEHTINEN M., 1968 - Cookeite from the Muiane pegmatite, Zambezia, Mozambique. *Lithos* 1, 12-19.
- SALLOT P., 1978 - Le métamorphisme dans les Alpes françaises. Thèse d'Etat, E.N.S., Paris, 183 p.
- SALLOT P., 1979 - La jadéite dans les Alpes françaises. *Bull. Mineral.*, 102, 391-401.

- SALIOT P., GRAPPIN C., GUILHAUMOU N., TOURAY J.-C., 1978 - Conditions de formation des inclusions fluides hypersalines de quelques quartz de la "zone des gypses" (Vanoise, Haute Savoie). C.R. Acad. Sci., série D, 286, 379-381.
- SALIOT P., VELDE B., 1982 - Phengite compositions and post-nappe High-pressure metamorphism in the Pennine zone of the french Alps. Earth Plan., Sci., Let., 57, 133-138.
- SCAINI G., MOTTANA A., ABRAHAM K., 1976 - Ferrocapholite from Colle Ciaronet (Cottian Alps). Min. Mag., 40, 900-902.
- SHELLMANN W., JEPSEN K., 1973 - Die Bauxitbildung in der Lagerstätte Weipa/Australien als ein Beispiel der lateritischen Verwitterung. 3ème Congrès ICSOBA, Nice, 253-261.
- SCHREYER W., 1968 - A reconnaissance study of the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  at pressures between 10 and 25 kb. Carnegie Inst. Washington, Ybook 66, 380-392.
- SCHREYER W. and YODER H.S., 1964 - The system Mg-cordierite- $H_2O$  and related rocks. N. Jb. Miner. Abh., 101, 271-342.
- SCHREYER W. and SEIFERT F., 1969 - High-pressure phases in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Am. J. Sci., 267 A, 407-443.
- SCHULTZ L.G., 1963 - Clay minerals in Triassic rocks of the Colorado Plateau. U.S. Geol. Surv. Bull. 1147 C.
- SEIDEL E., 1978 - Zur Petrologie der Phyllit-Quartzit-Serie Kretas. Habilitationsschrift, Braunschweig, 145 p.
- SEIDEL E., 1981 - Fe-Mg-Verteilung zwischen koexistierenden Karpholithen und Chloritoiden. Fortschr. Miner., 59, B. 1., 180-181.
- SEIDEL E. and OKRUSCH M., 1977 - Chloritoid-bearing metapelites associated with glaucophane rocks in Western Crete. Additional comments. Contrib. Mineral. Petrol., 60, 321-324.
- SEIFERT F., 1973 - Stability of the assemblage cordierite-corundum in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Contrib. Mineral. Petrol., 41, 171-177.

- SEIFERT F. and SCHREYER W., 1970 - Lower temperature stability limit of Mgcordierite in the range 1-7 kb water pressures : a redetermination. *Contrib. mineral. Petrol.*, 27, 225-238.
- SHIROZU H. and MOMOI H., 1972 - Synthetic Mgchlorite in relation to natural chlorite. *Mineral. Journal*, 6, 464-476.
- SINKOVEC B., 1973 - The origin of early paleogene bauxites of Istria, Yugoslavia. 3ème Congrès ICSOBA, Nice, 151-164.
- SKINNER B.J., 1966 - Thermal expansion. In Clark S. ed. *Handbook of Physical constants*. *Geol. Soc. America Mem.*, 97, 75-96.
- SMITH G.I., 1976 - Origin of lithium and other components in the scarles lake evaporites, California. In "Lithium resources and requirements by the year 2000". *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 1005, 92-103.
- STALDER H.A., TOURAY J-C., 1970 - Fensterquarze mit Methan. Einschlüssen aus dem Westlichen Teil der Schweizerischen Kalkalpen. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 50, 109-130.
- STEEN D. et BERTRAND J., 1977 - Sur la présence de ferrocapholite associée aux schistes à glaucophane de Haute Ubaye (Basses Alpes, France). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 57, 157-168.
- SUDO T. and SATO M., 1966 - Dioctahedral chlorite. *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem*, 1, 33-39.
- TABORSZKY F.K., 1962 - Geochemie des Apatites in Tiefengesteinen am Beispiel des Odenwaldes. *Beitr. Mineral. Petrogr.*, 8, 354.
- TARDY Y., KREMP G., TRAUTH N., 1972 - Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 397-412.
- TEICHMULLER M., TEICHMULLER R., WEBER K., 1979 - Inkohlung und Illit-Kristallinität Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen. *Fortschr. Geol. Rheinld. Westf.*, 27, 201-276.
- THOMPSON A.B., 1970 - Laumontite equilibria and the zeolite facies. *Am. J. Sci.*, 268, 267-275.

- THOREZ J., 1975 - Phyllosilicates and clay minerals. Editions G. Lelotte, Dison, Belgique. 579 p.
- TISSOT B.P. and WELTE D.H., 1978 - Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer, Berlin, 538 p., 243 Fig.
- TRAUTH N., 1977 - Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelle (France), Jbel Ghassoul (Maroc). Mém. Sci. Géol. Strasbourg, n° 49.
- TSUKAHARA N., 1964 - Dioctahedral chlorite from the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan. Clay Sci., 2, 56-75.
- TULLOCH A.J., 1981 - Gahnite and columbite in an alkali-feldspar granite from New Zealand. Min. Mag., 44, 275-278.
- TUTTLE O.F., 1949 - Two pressure vessels for silicate-water studies. Bull. Geol. Soc. America 60, 1727-1729.
- VALETON I., 1973 - Diagenèse et épigénèse de la bauxite d'Onverdacht, Surinam. 3ème Congrès ICSOBA, Nice, 245-251.
- VAN NES K. and VAN WESTEN H.A., 1951 - Aspects of the constitution of mineral oils. Elsevier, Amsterdam, 484 p.
- VANOSSI M., 1965 - Le unita stratigrafico-strutturali tra il Pizzo d'Ormea e il Monte Gallero (Alpi Marittime). Atti Ist. Geol. Pavia, 16, 114-184.
- VANOSSI M., 1969 - La série Brianzonese del Salto del Lupo (Liguria occidentale) : osservazioni sedimentologico-stratigrafiche. Atti Ist. Geol. Univ. Pavia, 20, 3-16.
- VANOSSI M., 1974 - L'unita di Ormea : una chiave per l'interpretazione del Brianzonese Ligure. Atti Ist. Geol. Univ. Pavia, 24, 74-91.
- VANOSSI M., 1980 a - Les unités géologiques des Alpes maritimes entre l'El-lero et la mer ligure : un aperçu schématique. Mem. Soc. Geol. Padova, 34, 101-142.

- VANOSSE M., 1980 b - Hypothèses sur l'évolution tectonogénétique des Alpes ligures. *Rev. Geol. Dyn. et Geogr. Phys.*, 22, 3-13.
- VELDE B., 1965 - Phengite micas : synthesis stability and natural occurrence. *Am. J. Sci.*, 263, 886-913.
- VELDE B., 1967 - Si<sup>4+</sup> content of natural phengites. *Contrib. Miner. Petrol.*, 14, 250-258.
- VELDE B., 1973 - Phase equilibria in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O : chlorites and associated minerals. *Min. Mag.*, 39, 297-312.
- VELDE B., 1977 - Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. Elsevier, Amsterdam, 218 p.
- VELDE B., 1981 - Diagenetic reactions in clays. In NATO Adv. Study Inst., Reading, U.K., July 1981 (à paraître).
- VELDE B. and KORNPORST J., 1969 - Stabilité des silicates d'alumine hydratés. *Contrib. Miner. Petrol.*, 21, 63-74.
- VELDE B. and RUMBLE D., 1977 - Alumina content of chlorite in Muscovite-bearing assemblages. Carnegie Inst. Washington, Ybook 76, Ann. Rept. Din. Geoph. Lab., 621-623.
- VERNET J-P., 1964 - Latérite alumineuse jurassique dans la nappe des Préalpes médianes du Chablais (Savoie). *Bull. Groupe Fr. Argiles*, 15, 39-46.
- VINE J.D., 1976 - Non pegmatite lithium resource potential. In "Lithium resources and requirements by the year 2000". U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 1005, 54-58.
- VISWANATHAN K. and SEIDEL E., 1979 - Crystal chemistry of Fe-Mg carpholites. *Contrib. Miner. Petrol.*, 70, 41-47.
- VON KNORRING O. and DEARNLEY R., 1960 - The Lewisian pegmatites of South Harris, Outer Hebrides. *Min. Mag.*, 32, 366.
- VRUBLEVSKAJA Z.U., DELITSIN I.S., ZVYAGIN B.B., SOBOLEVA S.U., 1975 - Cookeite with a perfect regular structure formed by bauxite alteration. *Am. Miner.*, 60, 1041-1045.

- WARREN B.E., 1941 - X-Ray diffraction in random layer lattices.  
Phys. Rev., 59, 693-698.
- WEBER A., 1973 - High-resolution Raman studies of gases. In "The Raman effect". A. Anderson ed. M. Dekker, New York, vol. 2, 641.
- WEBER A., ed., 1979 - Raman spectroscopy of gases and liquids.  
Springer, Berlin, 318 p.
- WERNER A., 1817 - Letztes Mineral System. 8 vol. In J.D. Dana (1898) A system of Mineralogy. 6th ed. J. Wiley, New York.
- WHELAN J.A., PETERSEN C.A., 1976 - Lithium resources of Utah. In "Lithium resources and requirements by the year 2000". U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 1005, 75-78.
- YAJIMA J., TOURAY J-C. et IIYAMA J., 1967 - Les inclusions fluides d'albites de la région de Modane.  
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristall., 90, 394-398.
- YODER H.S., Jr., 1952 - The  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  system and the related metamorphic facies.  
Am. J. Sci., Bowen volume, 569-627
- ZHUKHROV : voir CHUKHROV F.V. and ZVYAGIN B.B., 1966.
- ZVYAGIN B.B., 1966 - Discussion : dioctahedral chlorite.  
Proc. Int. Clay Conf., vol. 2, p. 26.



G OFFE (B)

B 2

Eval

## Mémoires des Sciences de la Terre

19 AVR. 1984

19 AVR. 1984

N° 82 - 04

GOFFE Bruno

d

DEFINITION DU FACIES A Fe Mg CARPHOLITE -  
 CHLORITOIDE, UN MARQUEUR DU METAMORPHISME  
 DE HP-BT DANS LES METASEDIMENTS ALUMINEUX

2ème volume

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
 INSTITUT DE GEOLOGIE  
 DOCUMENTATION  
 RUE MAURICE GIGNOUX  
 F 38031 GRENOBLE CEDEX  
 TEL. (76) 87.46.43



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES NATURELLES

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

par

19 AVR. 1982

N° 82 - 04

GOFFE Bruno

DEFINITION DU FACIES A Fe Mg CARPHOLITE -  
CHLORITOIDE, UN MARQUEUR DU METAMORPHISME  
DE HP-BT DANS LES METASEDIMENTS ALUMINEUX

2ème volume

RENOBLE 1  
ECOLOGIE  
RENTATION  
RUE MAURICE GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TEL. (76) 87.46.43

Soutenue le 19 Avril 1982

devant le Jury composé de

M. A. JAUZEIN	Président
Mme M. LAGACHE	} Rapporteurs
M. B. VELDE	
M. A. WEISBROD	
M. B. DURAND	} Invités
M. F. ELLENBERGER	
M. G. GUITARD	
M. W. SCHREYER	

Tout ou partie de ce mémoire ou de tout autre mémoire  
de la collection des Sciences de la Terre de l'Université  
Pierre et Marie Curie de Paris, peut être obtenu en reproduction.

Pour tous renseignements et tarifs s'adresser à :

C.N.R.S.  
Centre de Documentation Scientifique et Technique  
26, rue Boyer  
75971 PARIS CEDEX 20 - FRANCE  
Tél. 358.35.59 - Télex CNRSDOC 220 880 F

Références bibliographiques : *Mém. Sc. Terre Univ. Curie, Paris, n°*

10243520



# FIGURES

## PREMIERE PARTIE

INSTITUT NATIONAL  
DE RECHERCHES  
DOCUMENTAIRES  
RUE MAURICE-GIGNOUX  
F 38031 GRENOBLE CEDEX  
TEL. (76) 87.46.43

is  
pi-  
e)  
con-  
ues  
ifs  
e  
stri-  
ophio-  
Mte  
chs  
o-

URES

PREMIERE PARTIE

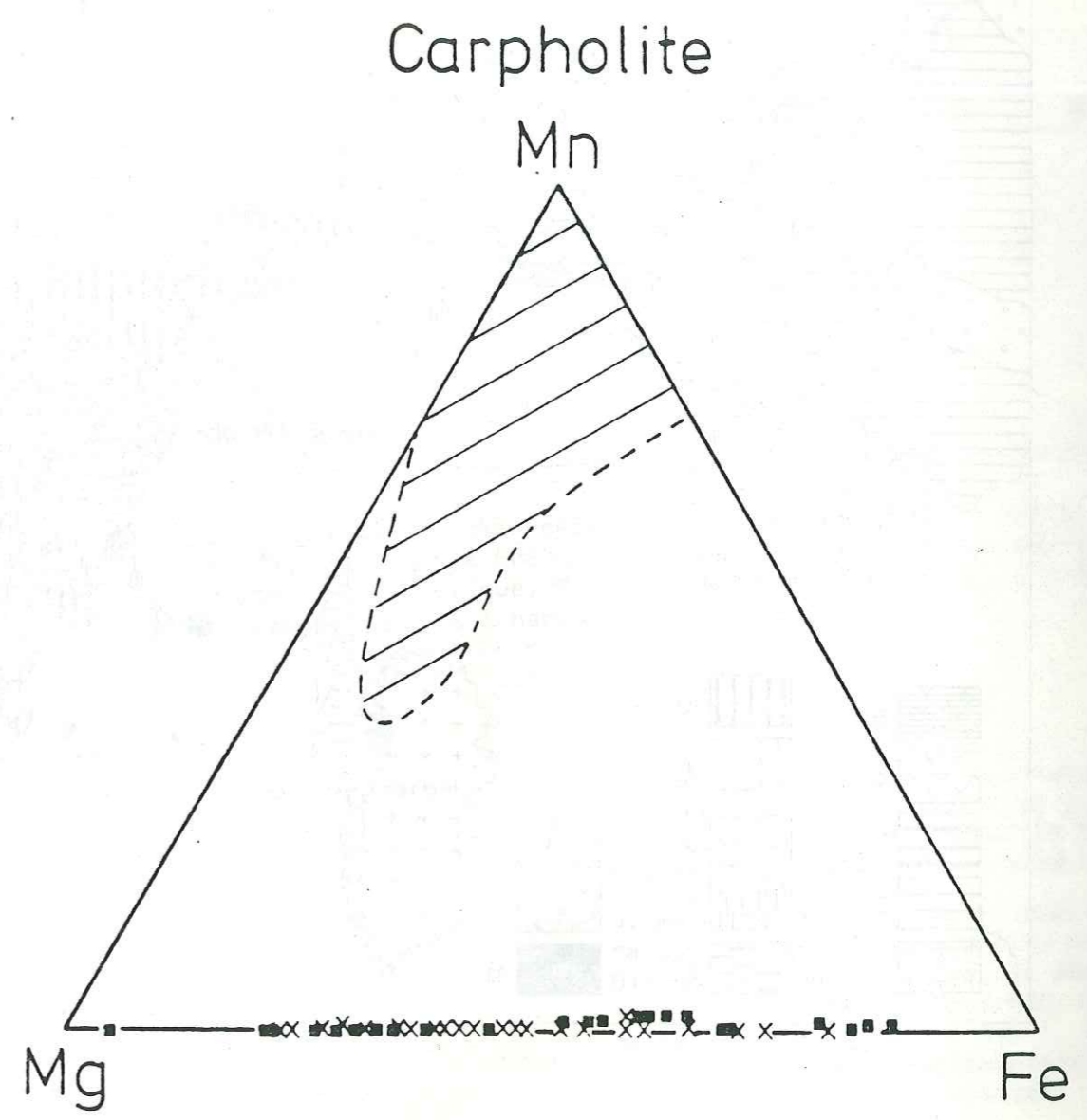


Fig. I<sub>1</sub> : domaines de substitution entre les Mn,Fe,Mgcarpholites.  
Zone en tirets obliques : substitution dans les carpholites s.s.  
Carrés noirs : Fe,Mgcarpholite non associée au chloritoïde  
Croix : Fe,Mgcarpholite associée au chloritoïde.

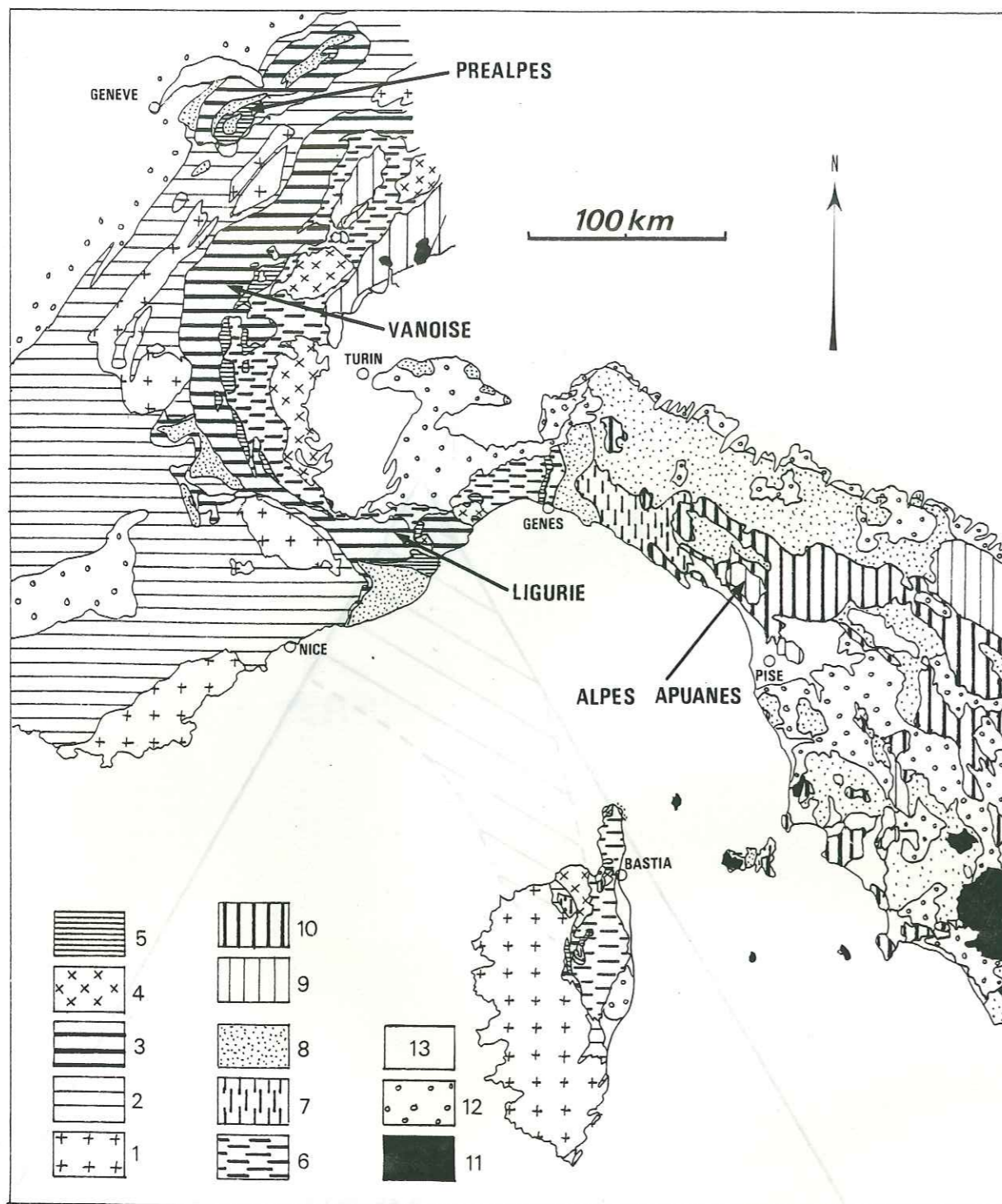


Fig. I<sub>2</sub> : cadre structural alpin (d'après Amaudric du Chaffaut, 1980).  
Situation des régions étudiées. Légende voir page suivante.

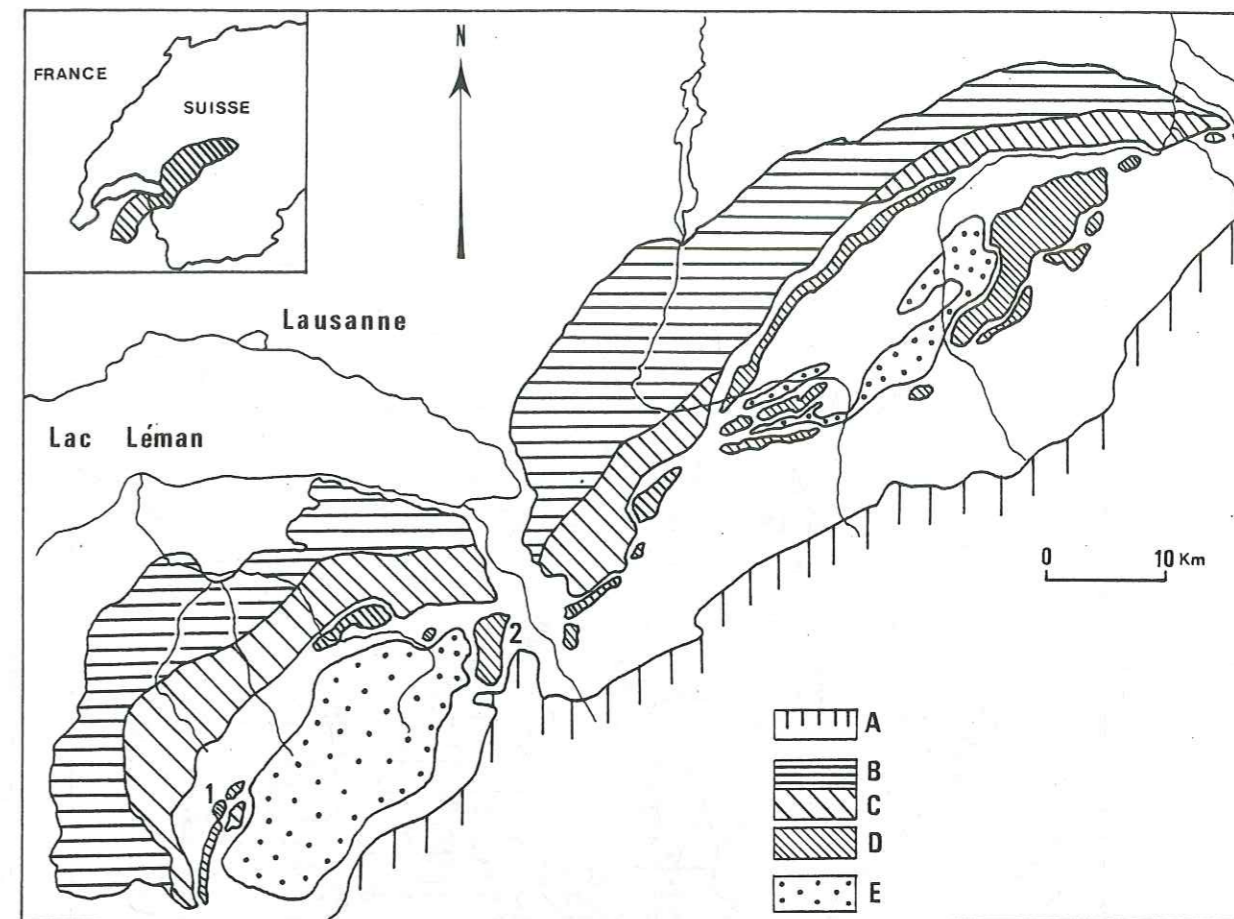


Fig. I<sub>3</sub> : cadre structural des Préalpes (tiré de Baud et al., 1977).  
1 : bauxites de la Grange de Chavan, 2 : bauxites de Devre-neuse. A : helvétique, B et C : Médianes plastiques, D : Médianes rigides, E : nappe de la Brèche.

← Fig. I<sub>2</sub> : légende

- A. Craton européen - marge stable :
1. socle externe (massifs cristallins externes, socles provençal et corse)
  2. couverture externe (chaînes subalpines et provençale, plate-forme corse)
- marge subsidente :
3. marge pennique externe (subbriançonnais, valaisan, briançonnais, Razzo Bianco, St Angelo)
  4. socles penniques (massifs cristallins internes, massifs de Calizzano-Savone, Tenda)
  5. marge pennique interne (prépiémontais, Sestri-Voltaggio, unités cortenaises)
- B. "Océan" liguro-piémontais :
6. "Schistes lustrés" indifférenciés et ophiolites
  7. unités ligures ophiolitifères (Mte Gottero, Bracco, Balagne-Nebbio)
  8. flyschs crétaçés ligures
- C. Craton apulien :
9. marge stable (Dt Blanche, Sesia, autochtone ombro-toscan)
  10. marge subsidente (nappe toscane)
- D. Terrains post-tectoniques :
11. magmatisme post-tectonique
  12. Oligo-Miocène
  13. Plioquaternaire.

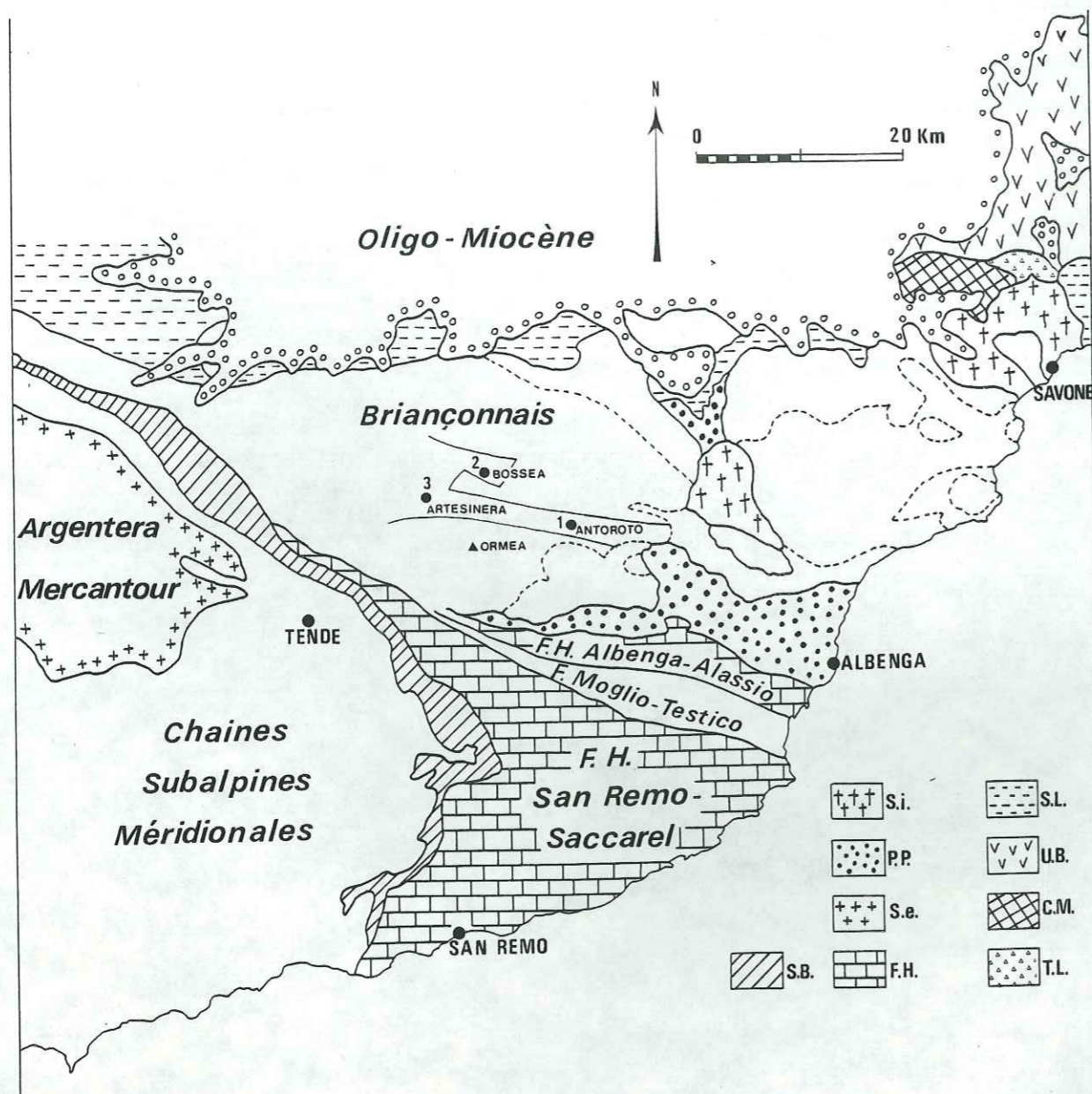


Fig. I7 : schéma structural des Alpes ligures (d'après Amaudric du Chaffaut et Villey, 1979 et Vanossi, 1974 pour le Briançonnais).  
 1,2,3 : gisements bauxitiques. S.B. subbriançonnais, S.i. socles internes, P.P. Prépiémontais, S.e. socles externes, F.H. flysch à Helminoïdes, S.L. Schistes lustrés, U.B. ultrabasiques, C.M. unité de Cravasco-Voltaggio-Montenotte, T.L. unités triasico-liasiques.

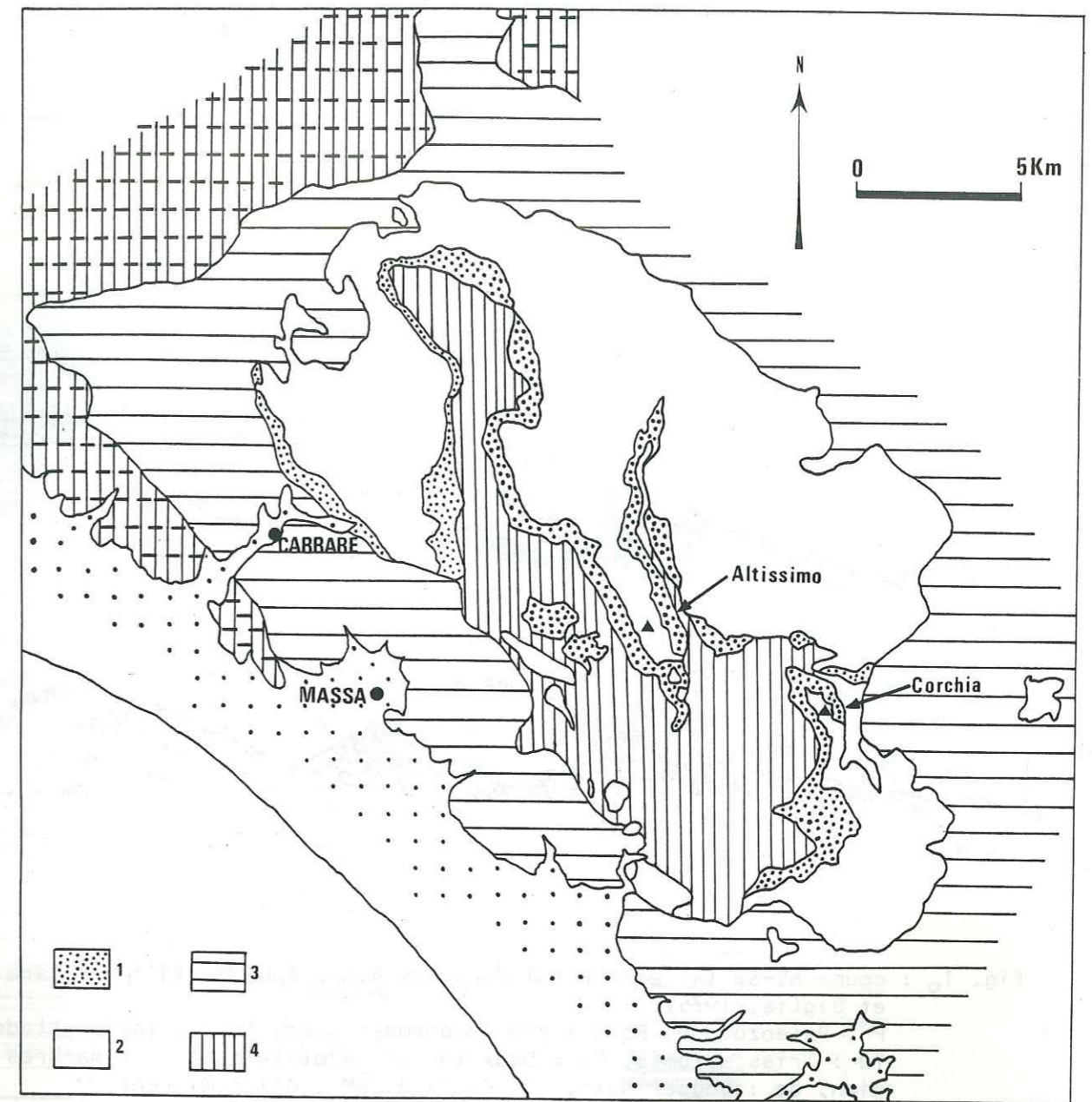


Fig. I8 : cadre structural des Alpes Apuanes (d'après Carmignani et Giglia, 1975).  
 1 : Trias carbonaté, 2 : couverture mésozoïque post triasique, 3 : nappe toscane et unité de Massa, 4 : Paléozoïque. Quadrillé : complexe ligure (à l'extérieur).

Fig. I10 : Vannise (d'après Ellenberger, 1958).  
 Colonne stratigraphique I et II : Roc de Portetta.  
 schistes à minéraux, ou quartzite noire

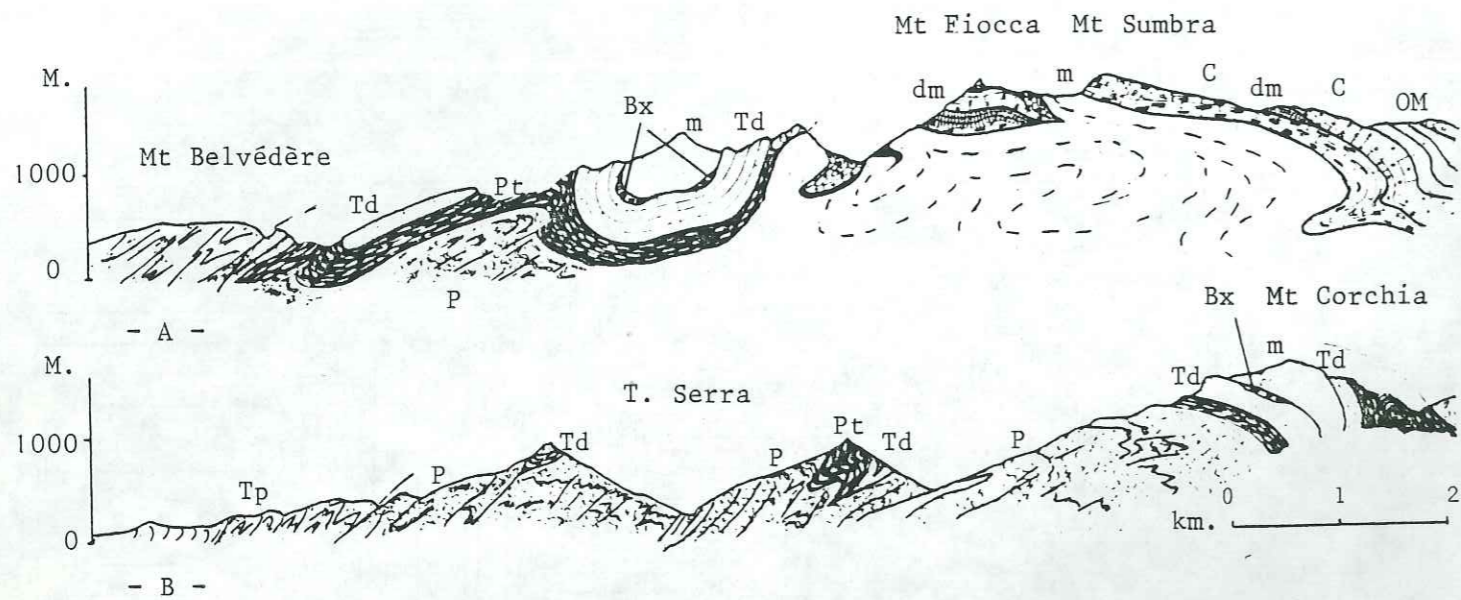


Fig. I<sub>9</sub> : coupe NE-SW (A) et E-W (B) dans les Alpes Apuanes (d'après Carmignani et Giglia, 1975).  
 P : Paléozoïque, Pt : schistes porphyriques, Tp : Trias phyllades,  
 Td : Trias dolomie, Bx : bauxites (Sidérolithique), m : marbres Hettan-gien, dm : Dogger-Malm, C : Crétacé, OM : Oligo-Miocène.

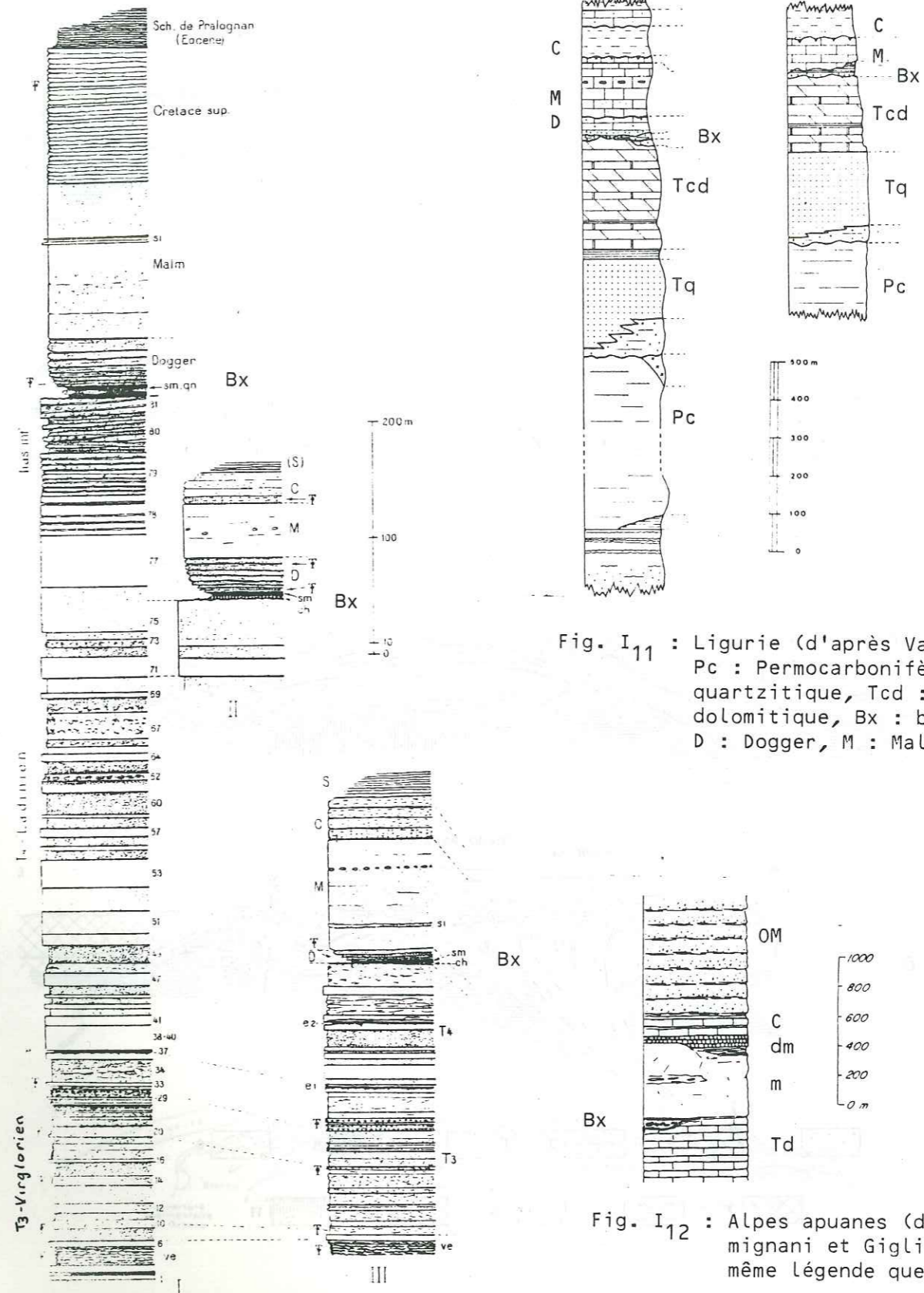


Fig. I<sub>11</sub> : Ligurie (d'après Vanossi, 1980).  
 Pc : Permocarbone, Tq : Trias quartzitique, Tcd : Trias calco-dolomitique, Bx : bauxites, D : Dogger, M : Malm, C : Crétacé

Fig. I<sub>10</sub> : Vanoise (d'après Ellenberger, 1958).  
 Colonne stratigraphique I et II : Roc de la Pêche, III : massif de Portetta.  
 sm : schistes à minéraux, qn : quartzite noire, F : fossiles.

Fig. I<sub>12</sub> : Alpes apuanes (d'après Carmignani et Giglia, 1975).  
 même légende que Fig. I<sub>9</sub>.

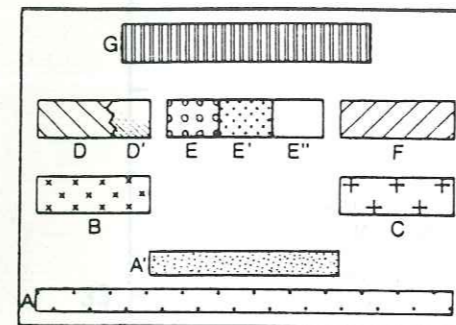
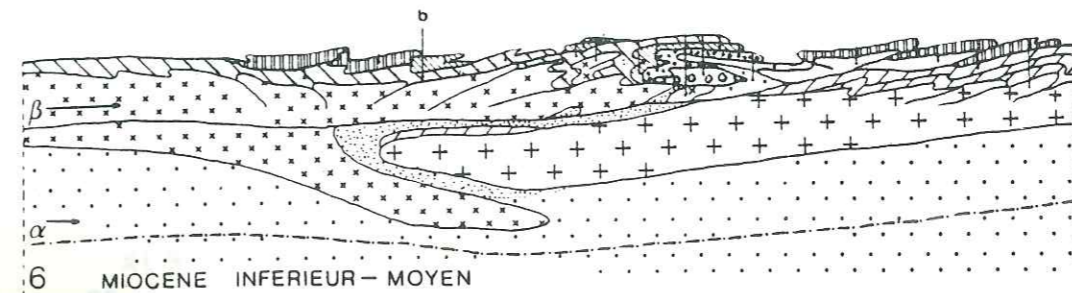
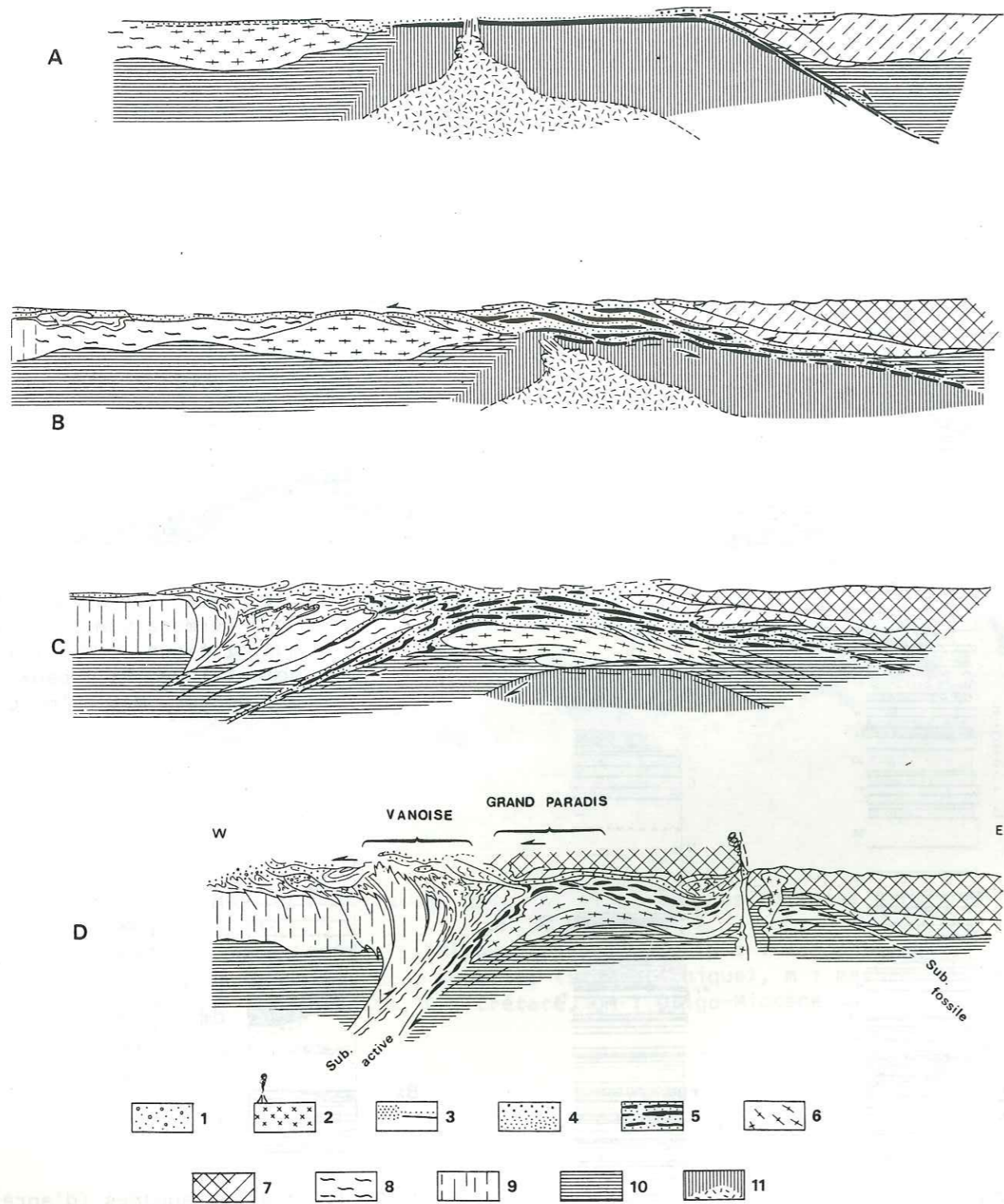


Fig. I14 : coupe théorique W-E des Alpes Ligures au Miocène inférieur et moyen (d'après Vanossi, 1980).  
A : manteau, A' : "mélange tectonique" s.l., B et C : respectivement sous-bassement européen et insubrien, D, D', F : séries posthercyniennes respectivement dauphinoises-briançonnaises, prépiémontaises et piémontaises externes, et insubriennes. E, E', E'' : croûte océanique et séries du Jurassique moyen, G : flysch à Helminthoïdes.  
b : situation du secteur étudié dans la coupe.

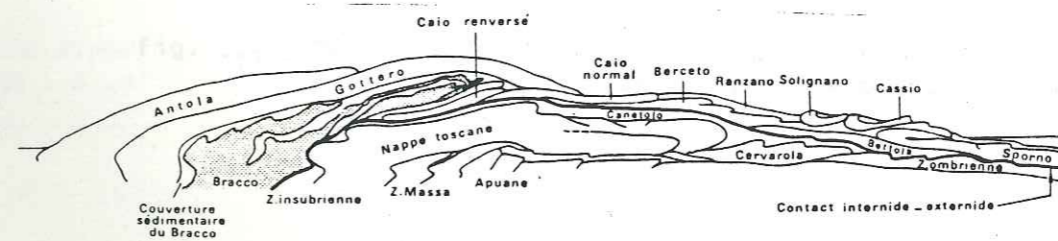


Fig. I15 : coupe schématique de l'Apennin Ligure (d'après P. Elter, 1975).

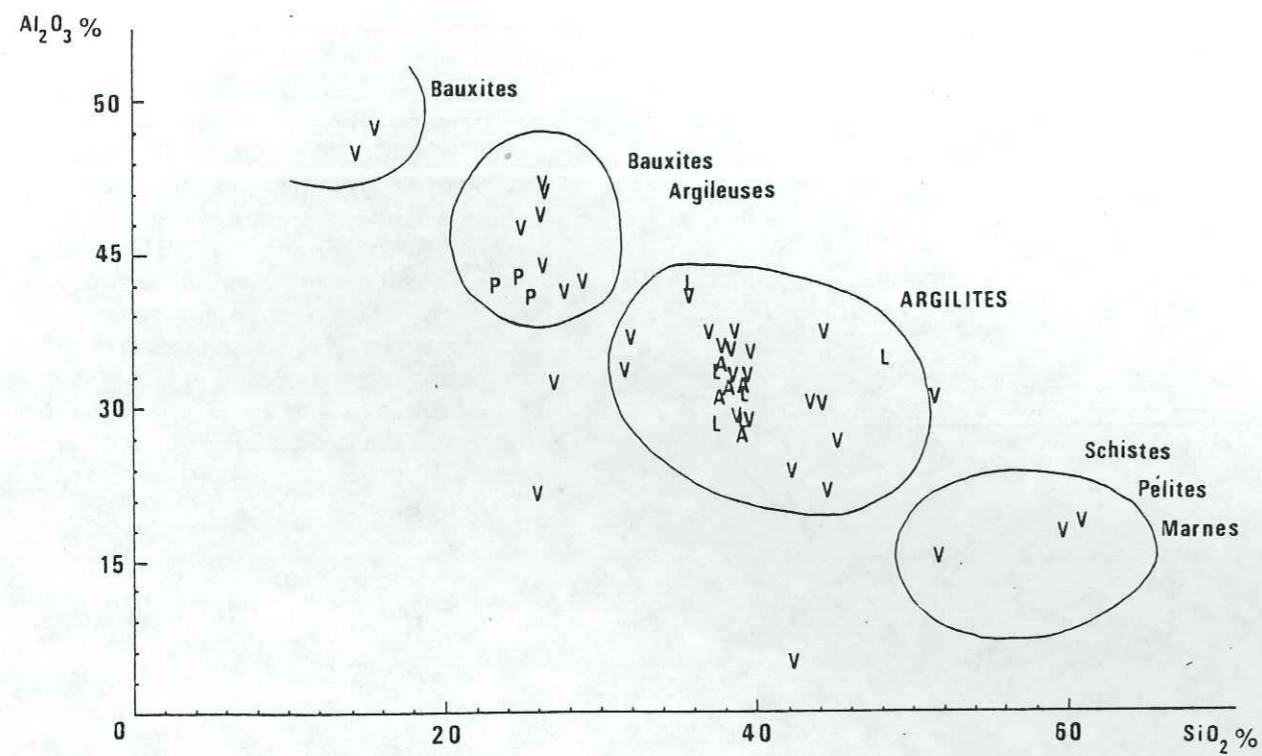


Fig. I<sub>16</sub> : relations des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> des métasédiments alpins.  
 Les domaines de compositions sont ceux de Combes (1973).  
 P : Préalpes, V : Vanoise, L : Ligurie, A : Alpes Apuanes.

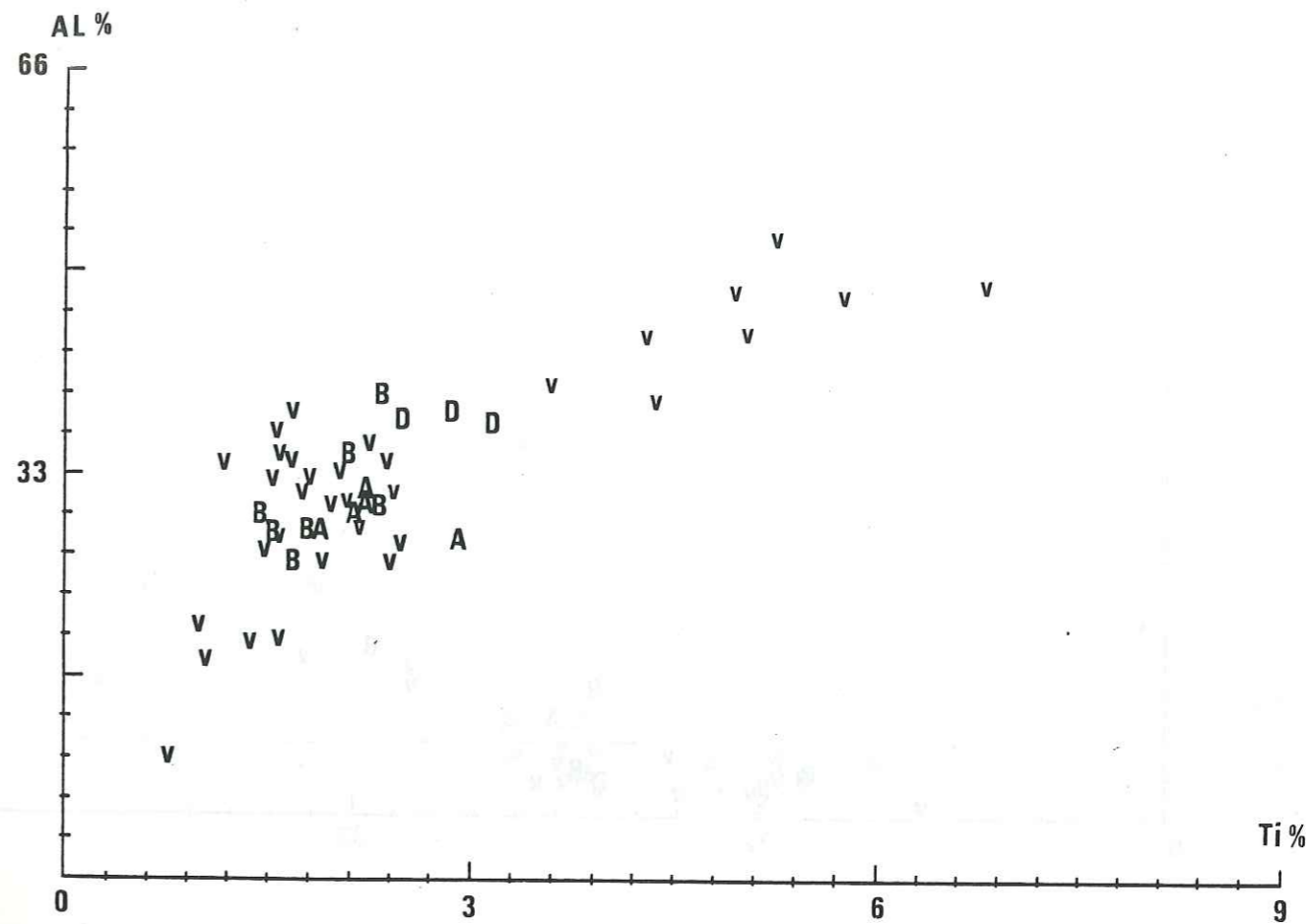


Fig. I<sub>17</sub> : Relation de Al et Ti (% atomique) dans les métasédiments aluminés alpins. D : Devreneuse (Préalpes), V : Vanoise, B : Ligurie, A : Apuanes.

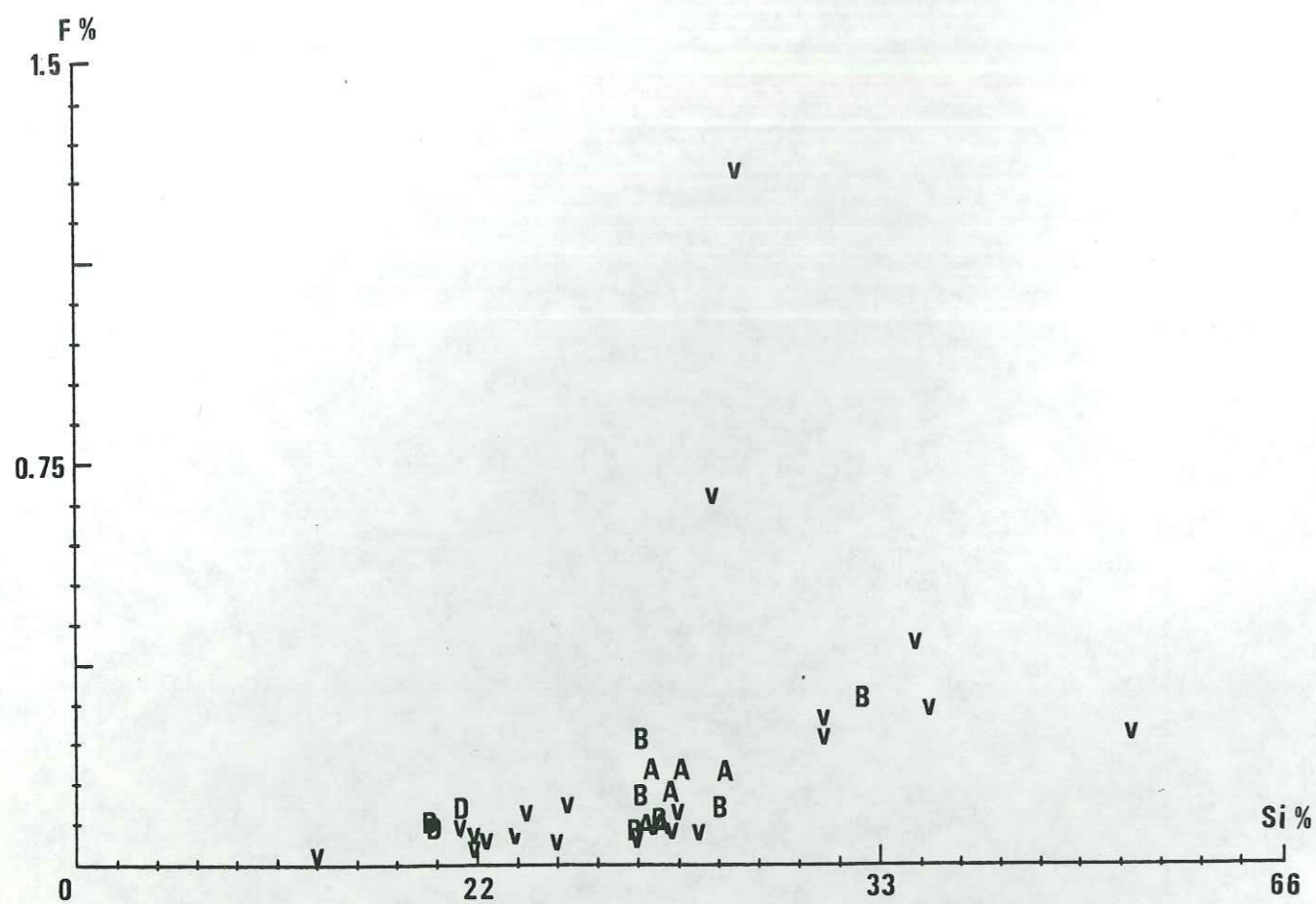


Fig. I<sub>18</sub> : Relation de F et Si (% atomique) dans Les métasédiments aluminés alpins. D : Préalpes, V : Vanoise, B : Ligurie, A : Apuanes.

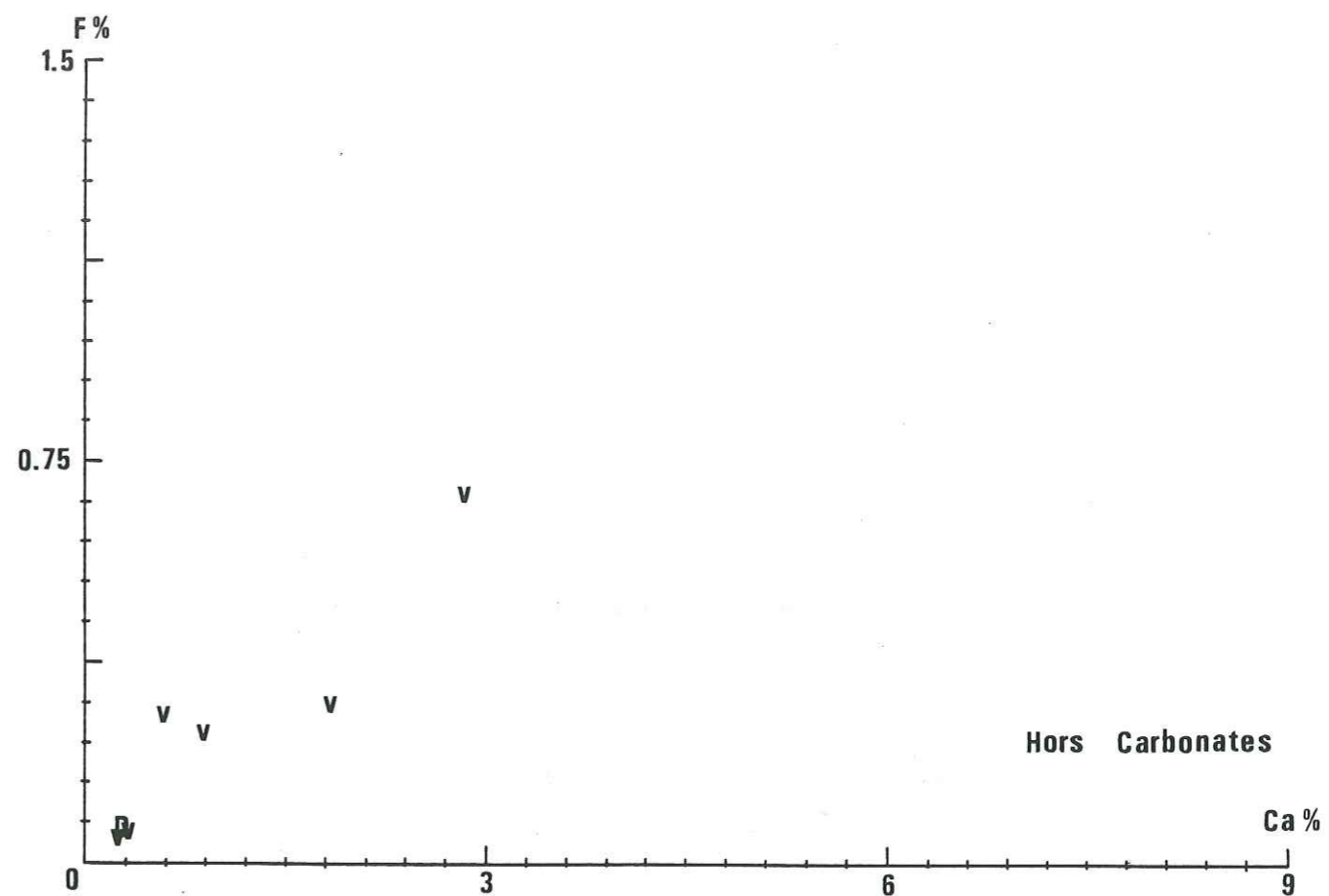


Fig. I<sub>19</sub> : Relation de F et Ca non Lié aux carbonates (% atomique) dans Les métasédiments aluminés de Vanoise (V) et des Préalpes (D).

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GÉOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 B.P. 53  
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail : plabour@ujf-grenoble.fr



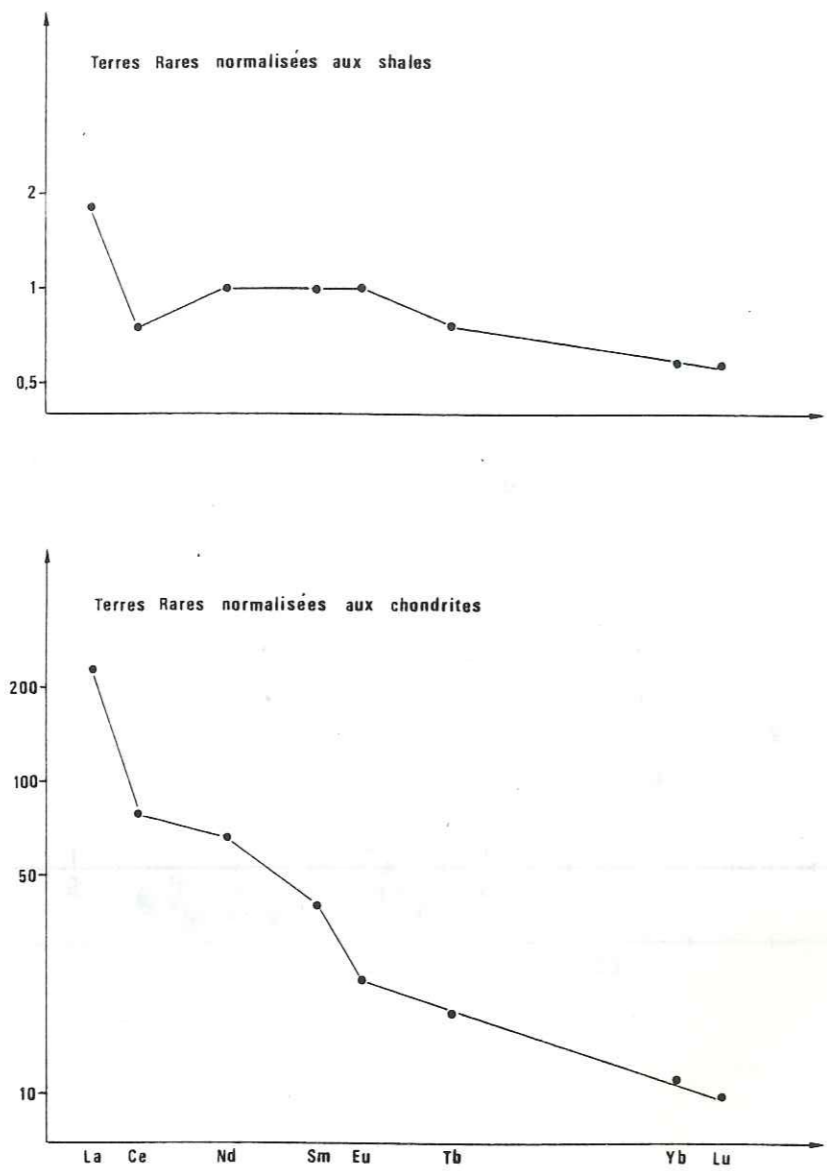


Fig. I<sub>20</sub> : distribution des Terres Rares dans une chloritite à chloritoïde et euclase du Dogger de Vanoise (Aiguille du Fruit) (analyse par Activation neutronique, J-L. Joron).

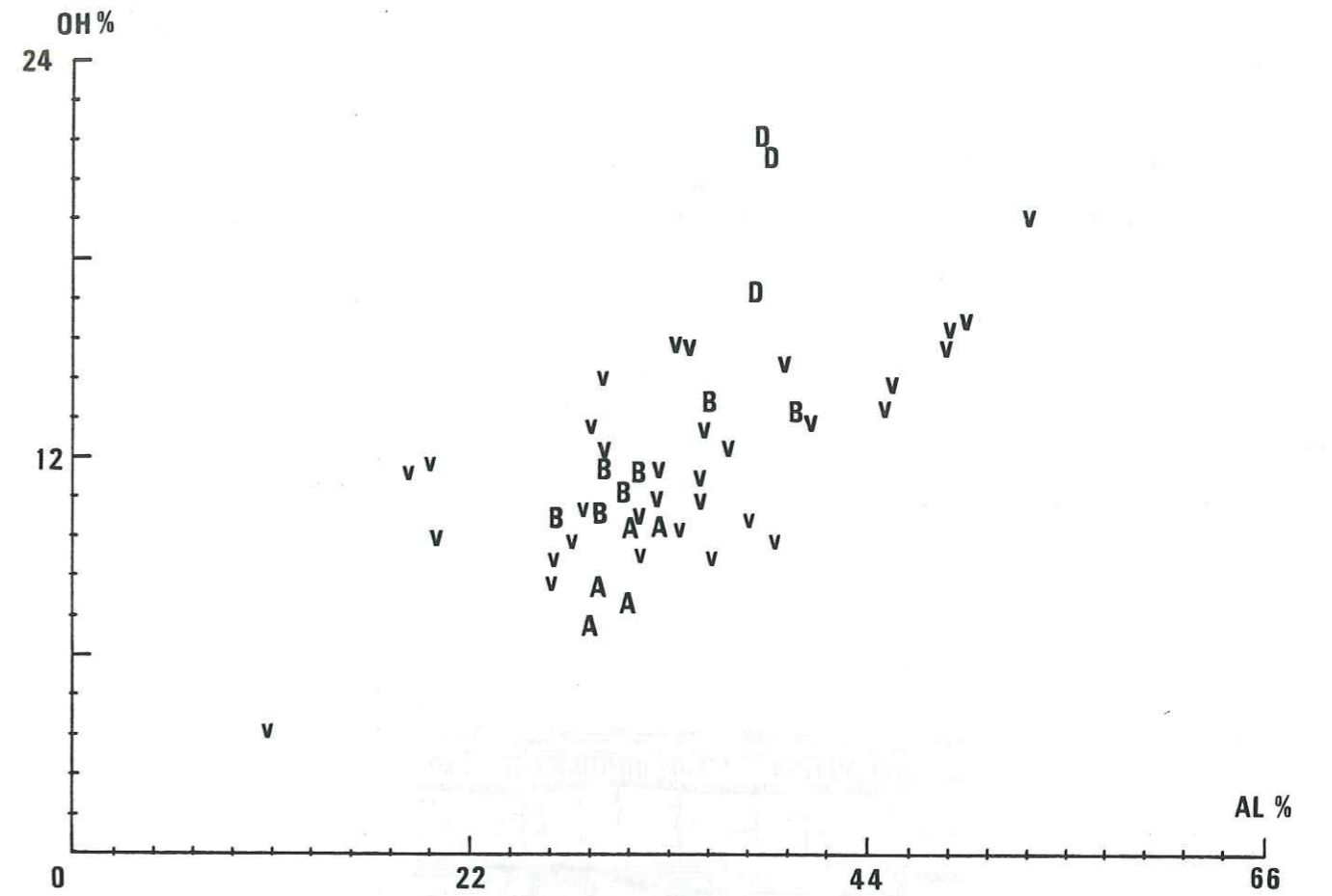
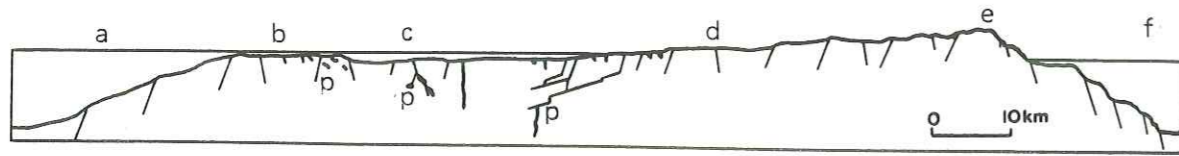


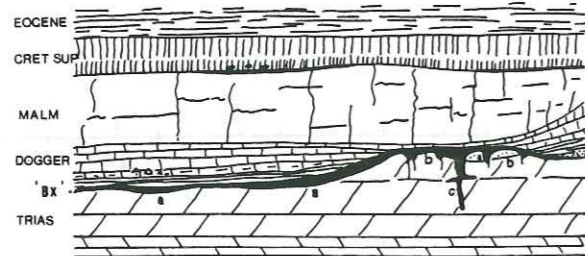
Fig. I<sub>21</sub> : Relation entre AL et OH (% atomique) dans les métasédiments alumineux alpins. D, V, B, A : même légende que précédemment.

NW



(A) d'après Baud et al., 1977.

a : talus méridional du sillon subbriançonnais, b : seuil externe de la plateforme, c : bassin intérieur des couches à Mytilus, d : terre émergée principale, e : horst ultrabriançonnais, f : talus N-W du sillon de la Brèche.



(B) d'après Ellenberger, 1958.

en noir : sédiments alumineux, a : antéDogger précocement submergés, b : antéMalm à évolution aérienne plus longue, c : infiltrés dans le karst triasique.

Fig. I22 : profils synthétiques dans le Briançonnais à la fin du Trias au niveau des Préalpes (A) et à l'Eocène en Vanoise (B).

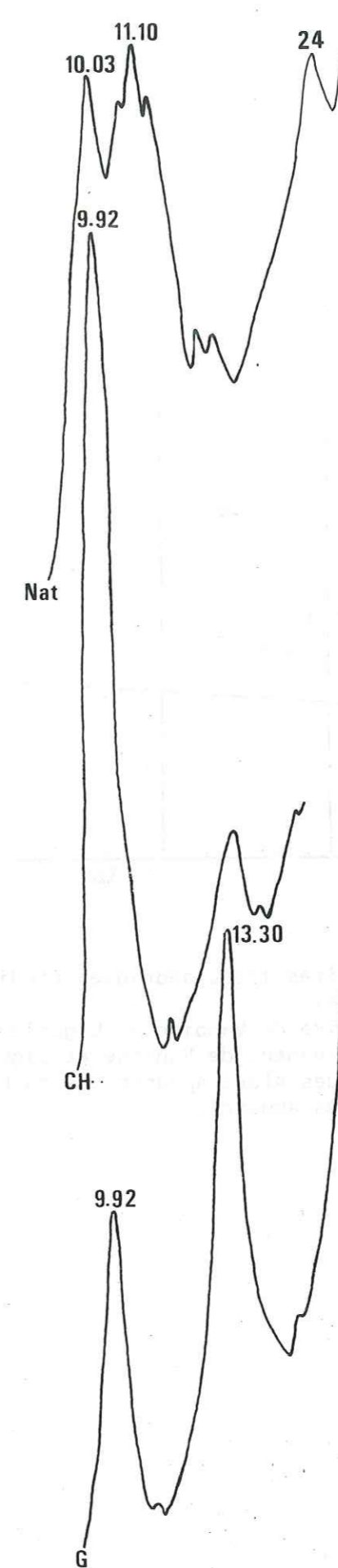


Fig. I23 : diffractogramme de la fraction inférieure à 2 microns d'un échantillon (Chan 783) de métasédiments alumineux de Vanoise occidentale (Aiguille de Chanrossa, schiste noir à  $Mg_0$  carpholite). Valeurs en A. Nat : naturel, CH : chauffé à  $500^{\circ}C$  2 heures, G : glycolé.

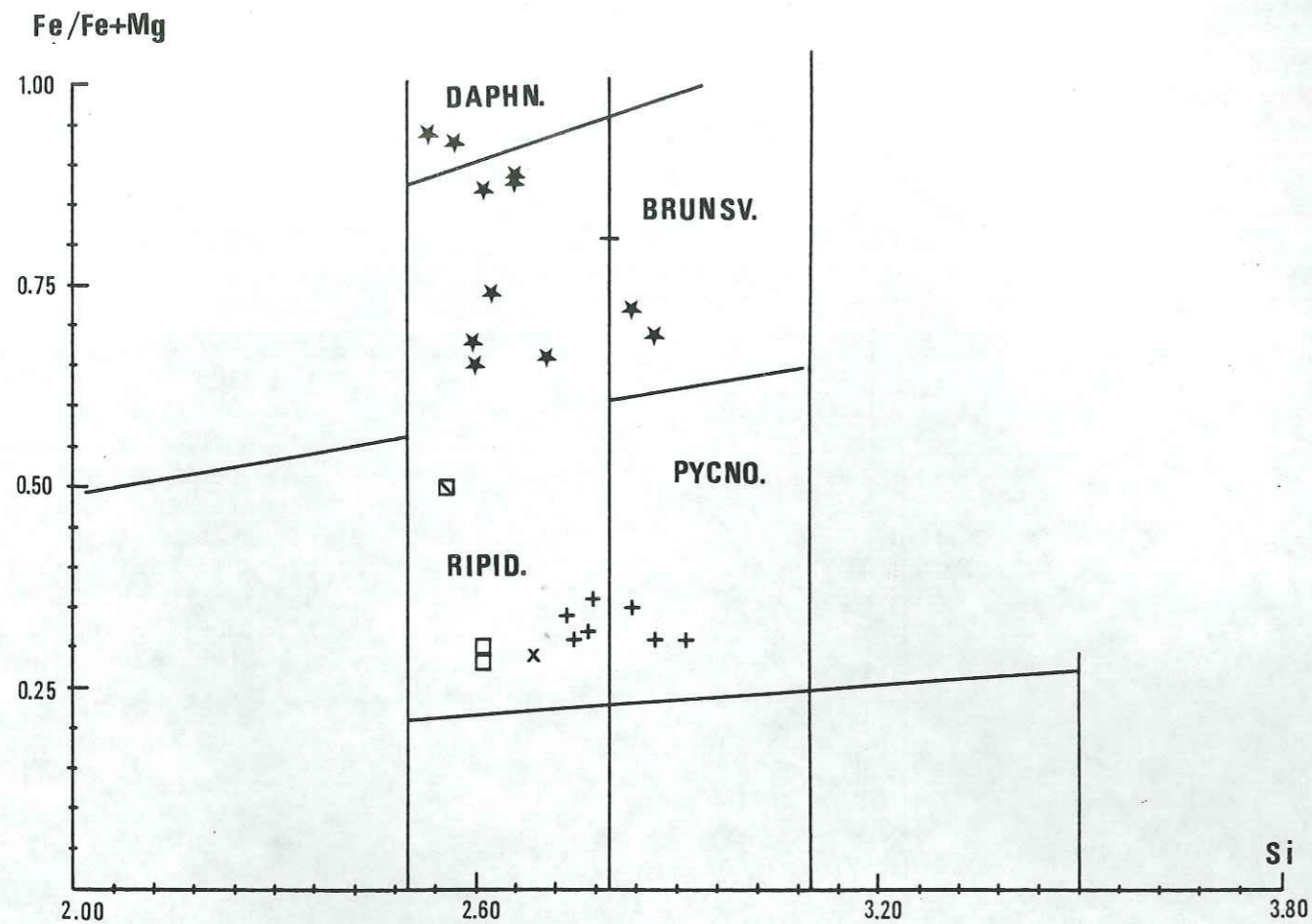


Fig. I<sub>24</sub> : Position des chlorites trioctaédriques étudiées dans le diagramme de Hey (1954).  
 \* : chlorite primaire de Vanoise et Ligurie, x et + : chlorite secondaire respectivement de Vanoise et Ligurie, carré blanc : chlorite primaire des Alpes Apuanes, carré barré : chlorite secondaire des Alpes Apuanes.

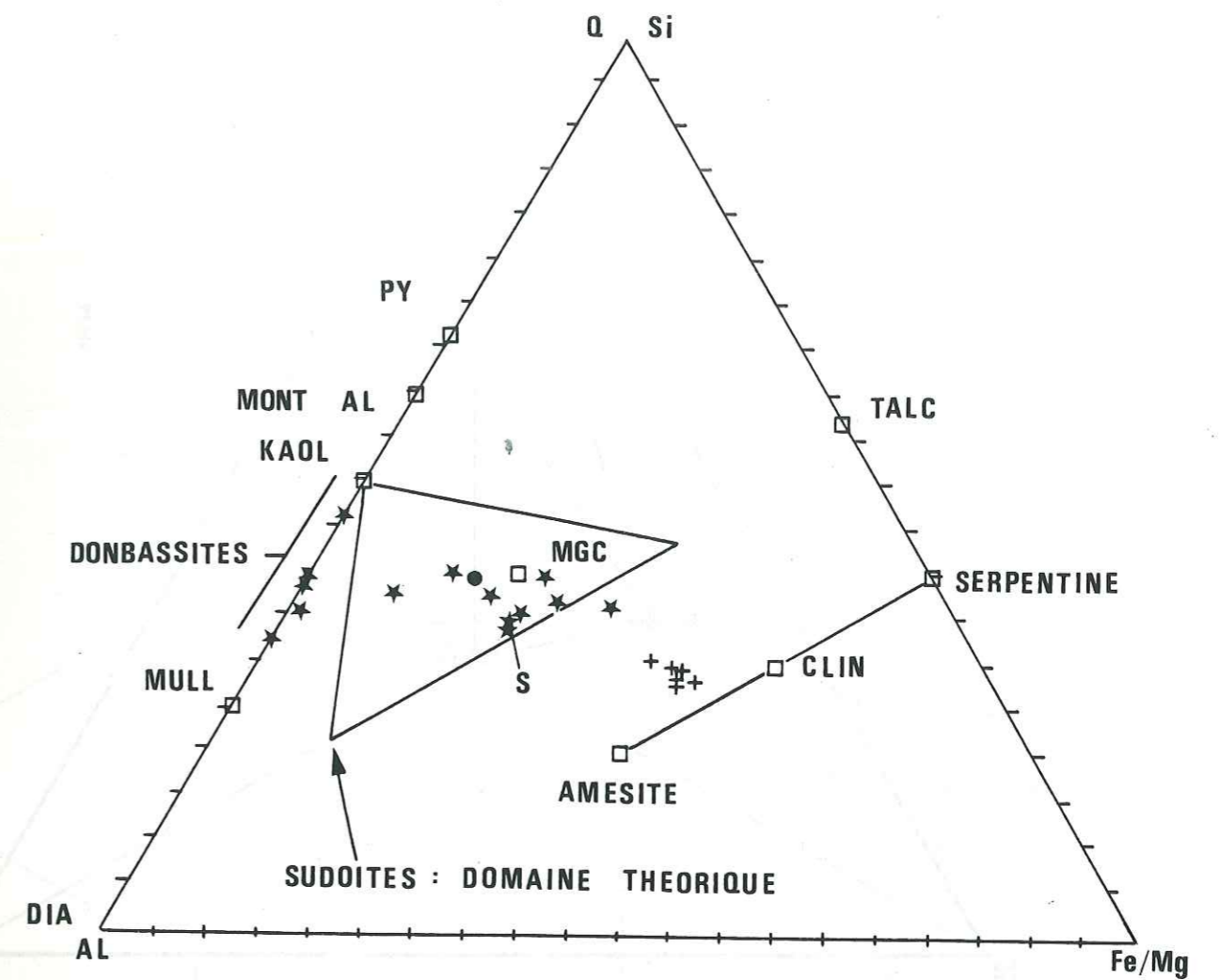


Fig. I<sub>25</sub> : Position des chlorites trioctaédriques secondaires de Vanoise.  
 \* : chlorites di-di ou di-trioctaédriques de la littérature ;  
 • : sudoïte de Vanoise ; S : sudoïte au sens de Kramm (1980) ; + : chlorite secondaire de Vanoise.  
 Auteurs consultés : Bailey et Tyler, 1960 ; Brydon et al., 1961 ; Müller, 1961, 1963 ; Caillère et al., 1962 ; Hayashi et Oinuma, 1964 ; Tsukahara, 1964 ; Frenzel et Schembra, 1965 ; Oinuma et al., 1972 ; Fransolet, 1978 ; Kramm, 1980.

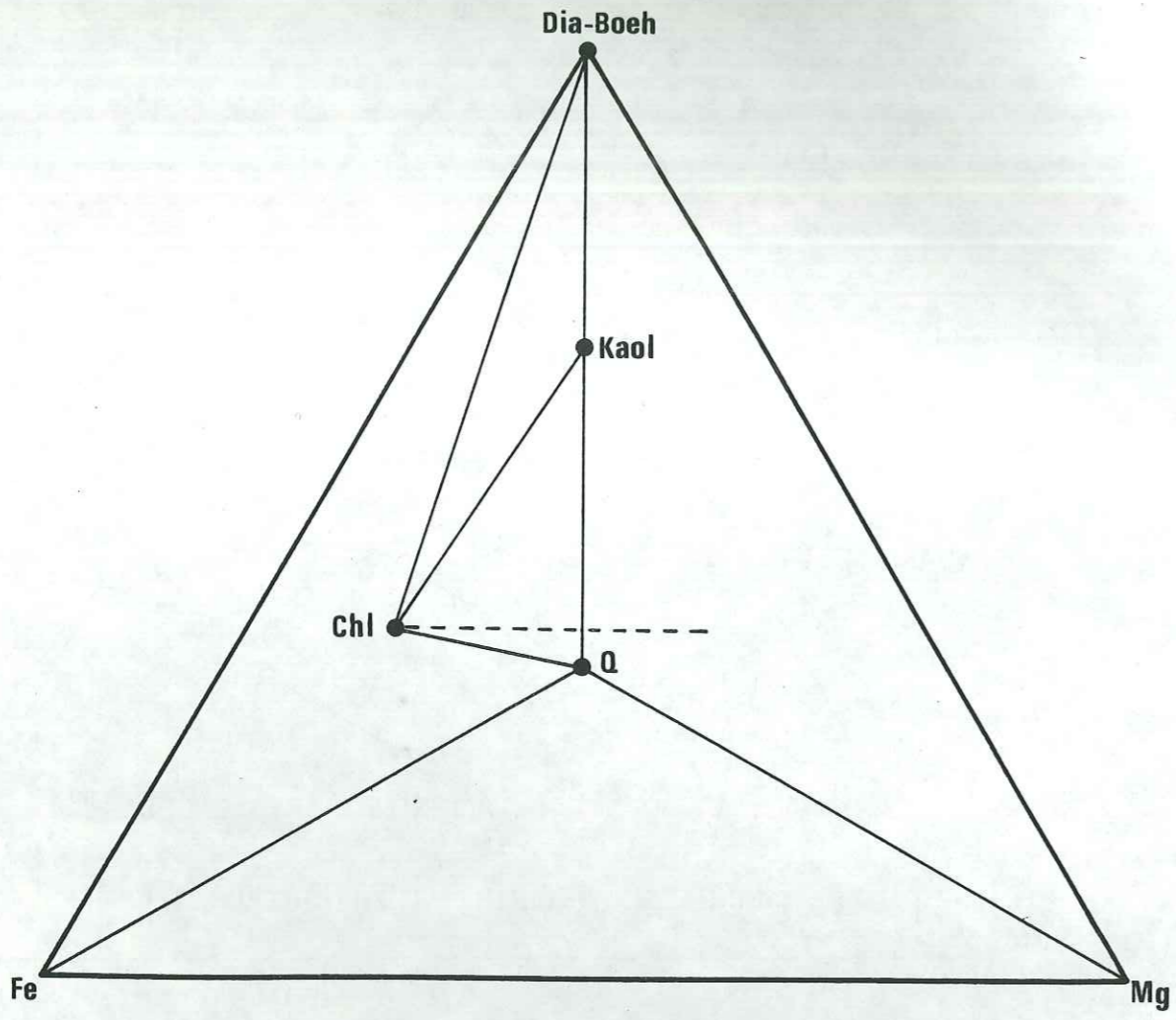


Fig. I<sub>26</sub> : Les deux systèmes ternaires Diaspore (Dia)-Chlorite (Chl)-Kaolinite (Kaol) et Chlorite-Kaolinite-Quartz (Q) représentant toutes les compositions des roches alumineuses alpines avant métamorphisme dans le système Si-Al-Fe-Mg. La ligne en pointillé représente le déplacement possible de la chlorite en fonction de la teneur en Fe et Mg de la roche.

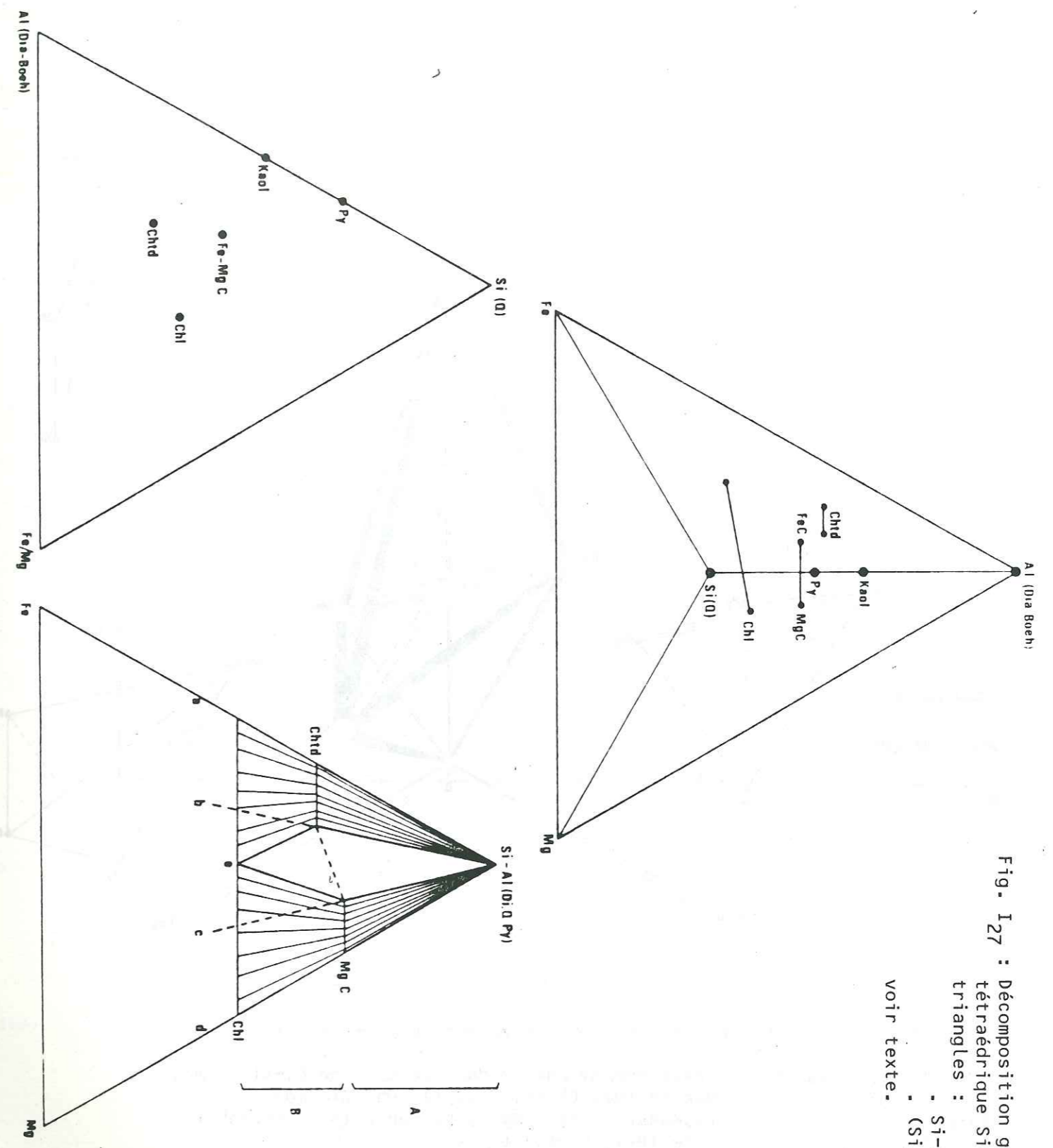


Fig. I<sub>27</sub> : Décomposition graphique du système tétraédrique Si-Al-Fe-Mg en deux triangles :  
 - Si-Al-(Fe,Mg)  
 - (Si,Al)-Fe-Mg  
 voir texte.

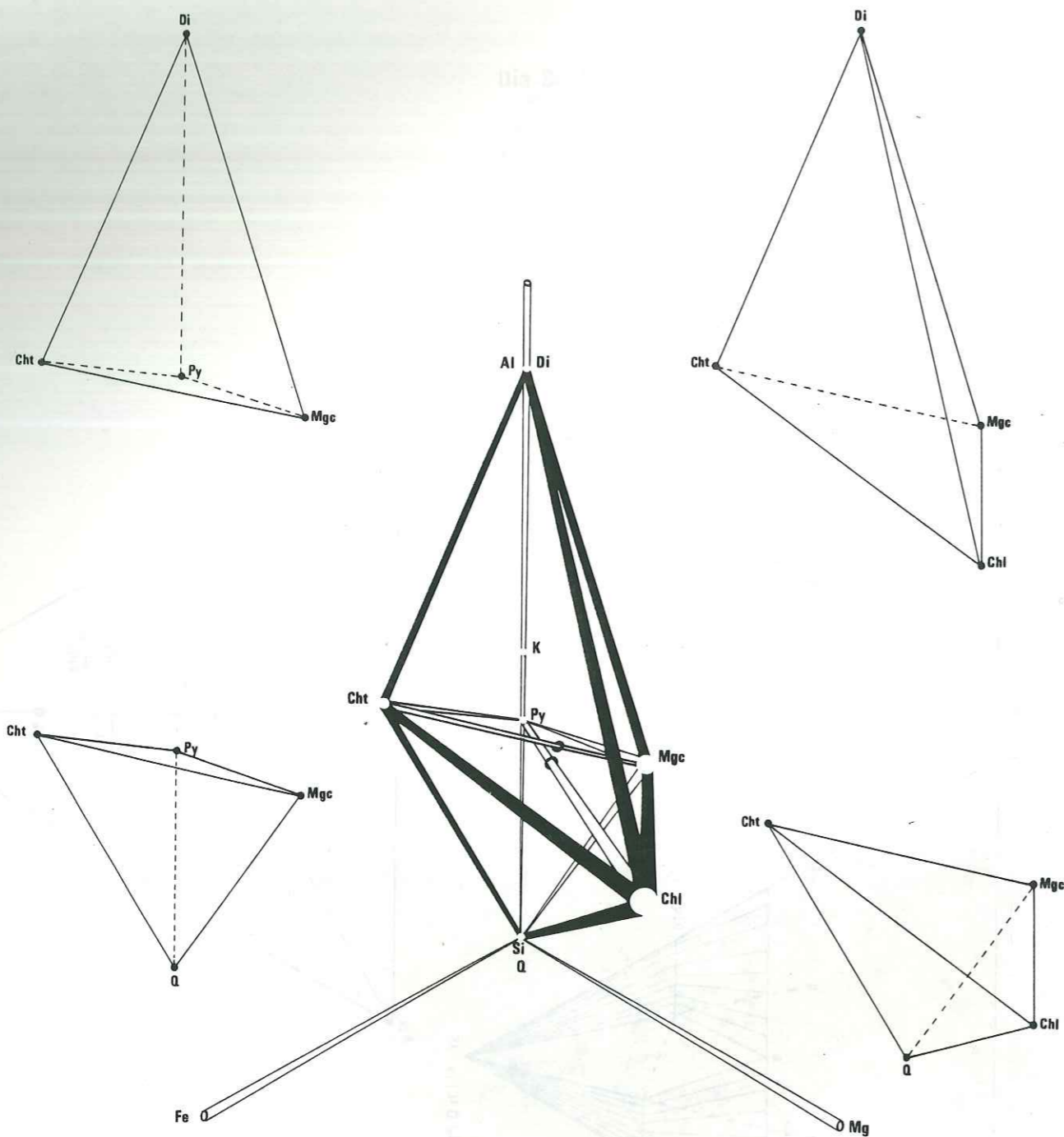


Fig. I<sub>28</sub> : relations de phases dans le système Si-Al-Fe-Mg. Quartz (Q), Chlorite (Chl), Chloritoïde (Cht), Fe,Mgcarpholite (Mgc), Diaspore (Di), Pyrophyllite (Py), Kaolinite (K). Les quatre associations à quatre phases stables qui se partagent le système dans le domaine à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde sont visualisées aux quatre coins de la Figure.

Mg/Mg+Fe % Roches

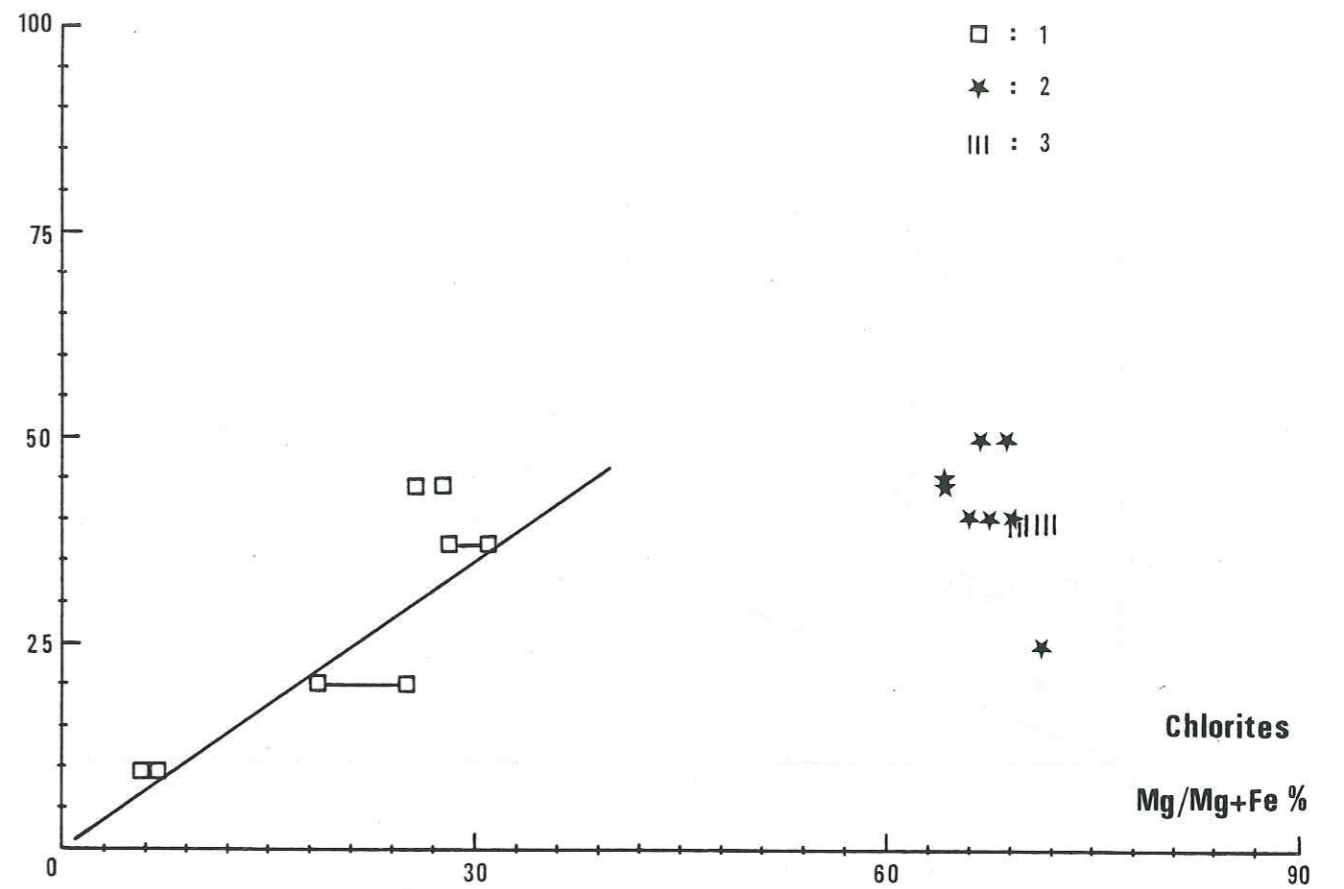


Fig. I<sub>29</sub> : Relation de la teneur en Mg de la chlorite en fonction de celle de la roche.  
 1 : chlorite primaire de Vanoise et Ligurie associée au chloritoïde, 2 : chlorite secondaire de Vanoise et Ligurie associée au chloritoïde et à la pyrophyllite, 3 : chlorite primaire des Alpes Apuanes associée au chloritoïde et à la pyrophyllite.

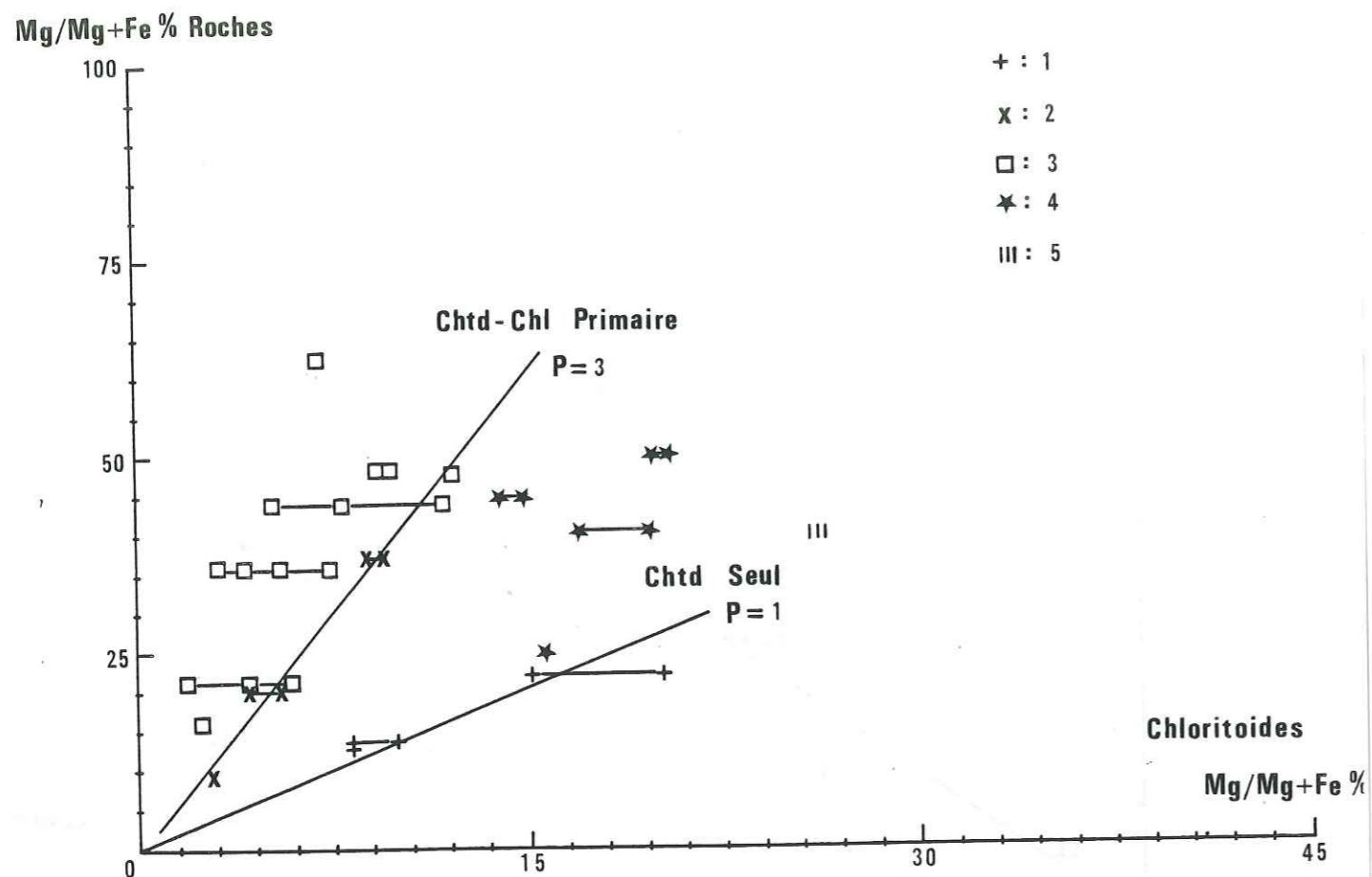


Fig. I<sub>30</sub> : Relation de la teneur en Mg du chloritoïde en fonction de celle de la roche.  
 1 : chloritoïde associé au diasprore et à la pyrophyllite,  
 2 : associé à une chlorite primaire, 3 : aux Fe,Mgcarpholites,  
 4 : à une chlorite secondaire et à la pyrophyllite en Vanoise et Ligurie, 5 : à une chlorite primaire et à la pyrophyllite en Apuanes. P : pente.  
 Les compositions des chloritoïdes d'une même roche sont reliées entre elles.

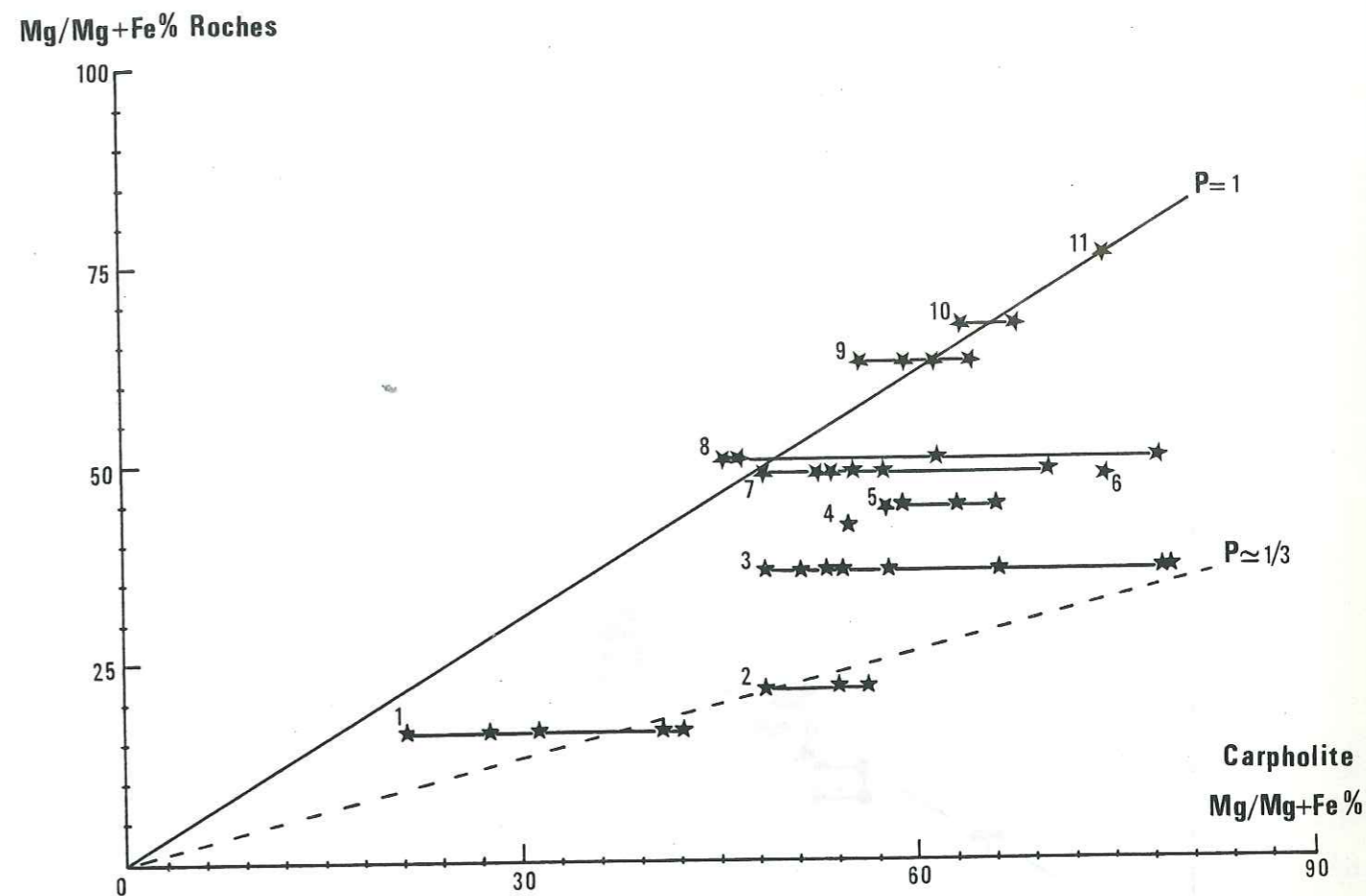


Fig. I<sub>31</sub> : Relation de la teneur en Mg de la Fe,Mgcarpholite en fonction de celle de la roche.  
 1 : Ant 772, 2 : Rat 7818, 3 : Por 763, 4 : Por 1b, 5 : Bass 775a, 6 : Cdm 114, 7 : Nav 773, 8 : Arc 776, 9 : Por. 777, 10 : Ch 763, 11 : Cdm 115.  
 Associations avec 1, 6, 7 : Chtd-Py-Dia ; 2 : Chtd ; 9, 3, 4 : Chtd-Q ; 5 : Chtd-Chl ; 8 : Mgc instable avec Chtd-Chl-Q-(Py), 10 et 11 : seul.  
 Les compositions des Fe,Mgcarpholites d'une même roche sont reliées entre elles.

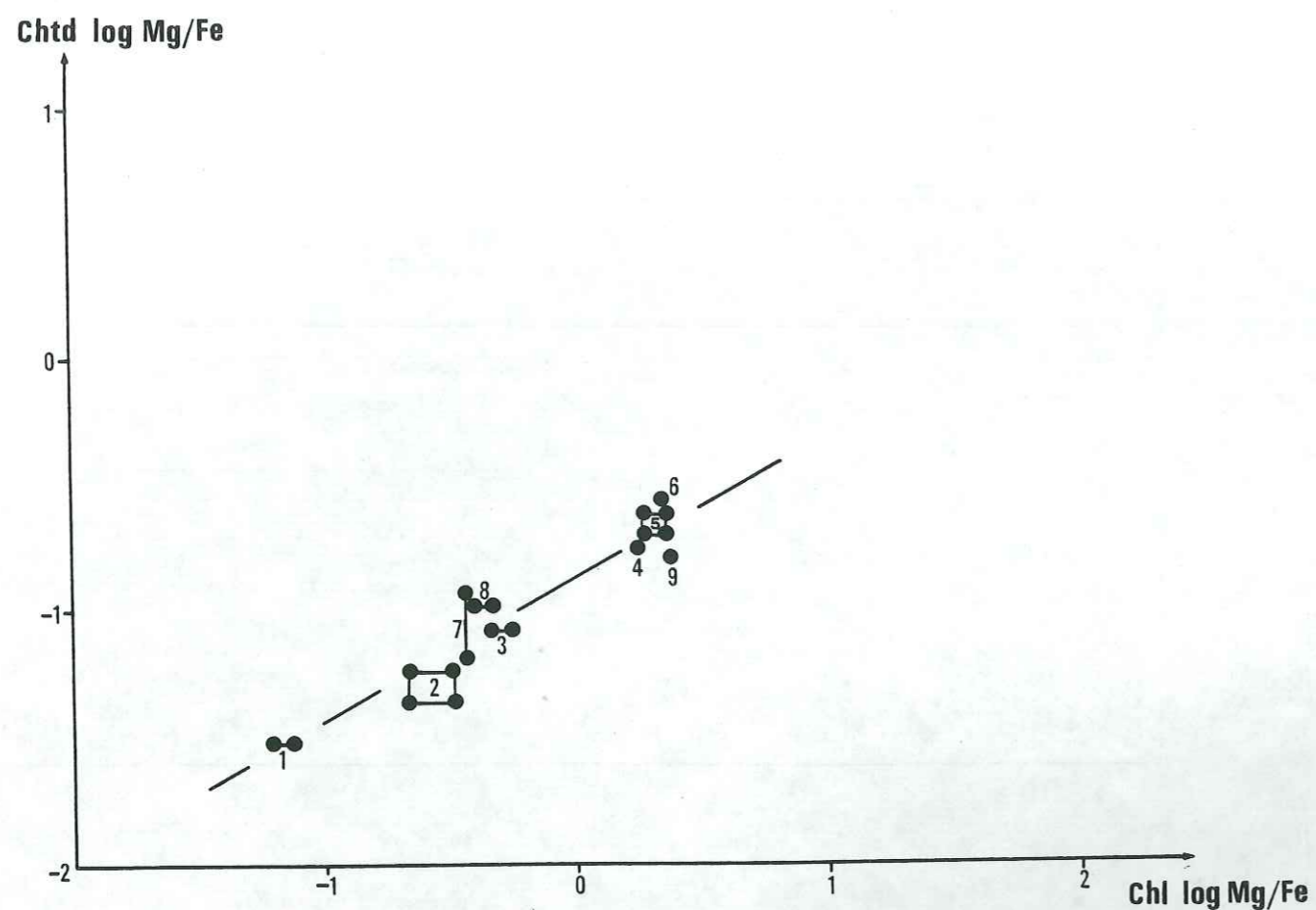


Fig. I<sub>32</sub> : Partage de Mg et Fe entre chlorite (Chl) et chloritoïde (Chtd).  
 1 : AF 7610, 2 : Val 762, 3 : AF 761, 4 : Arc 771, 5 : Arc 774,  
 6 : Arc 776, 7 : Bass 775, 8 : Roch 774, 9 : Nav 771.  
 Associations : 1,2,3 : Chtd-Chl-Q ; 4,5,6,9 : Chtd-Chl-Q-(Py)-  
 Mgc instable ; 7 : Chl-Chtd-Mgc (voir Tableau I<sub>12</sub>).  
 Les valeurs extrêmes relevées dans une même roche sont reliées  
 entre elles. Dans le cas des dispersions faibles, ces valeurs  
 n'ont pas été figurées.

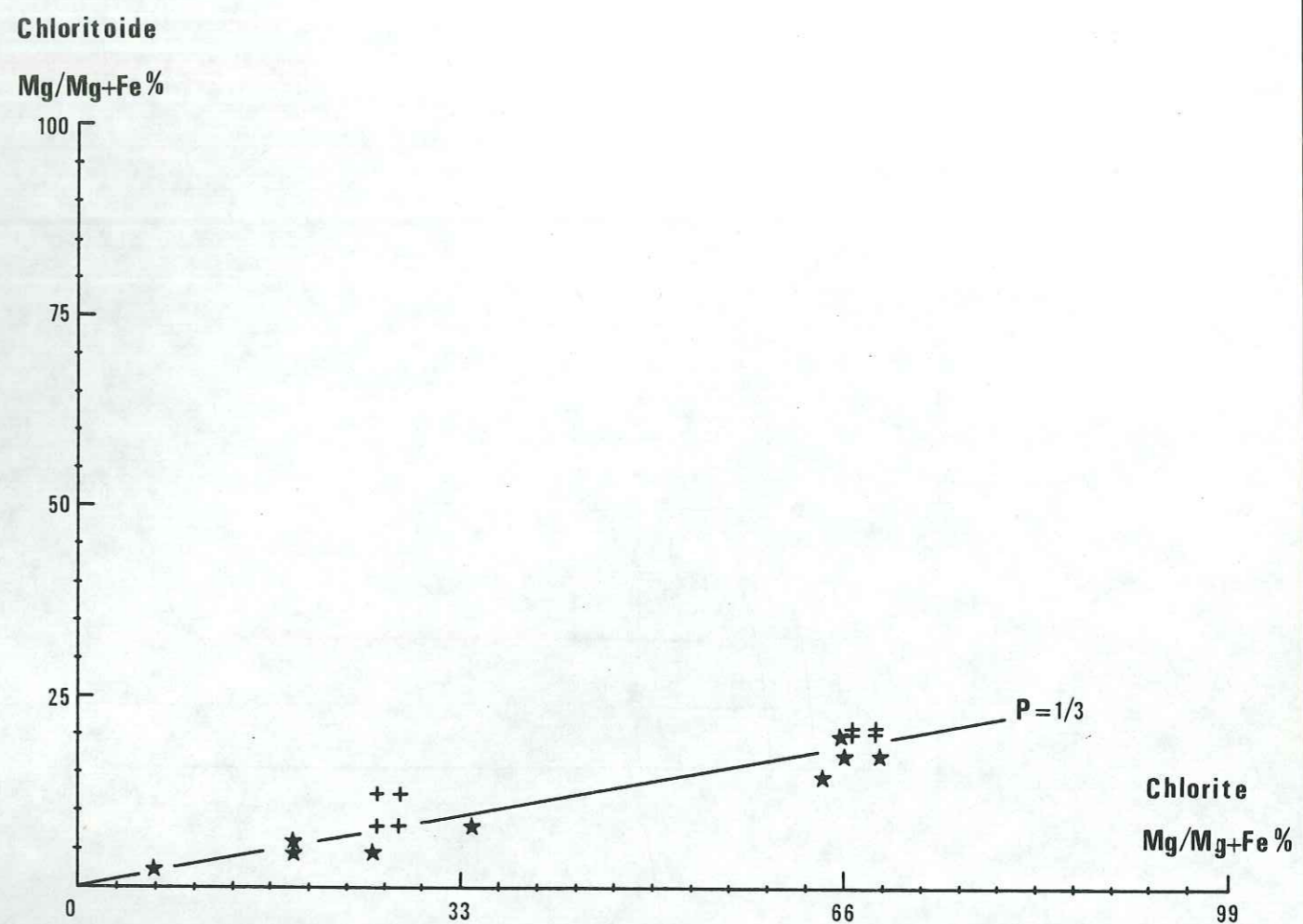


Fig. I<sub>33</sub> : Teneur en Mg de la chlorite en fonction de celle du chlori-  
 toïde associé. \* : Vanoise, + : Ligurie.

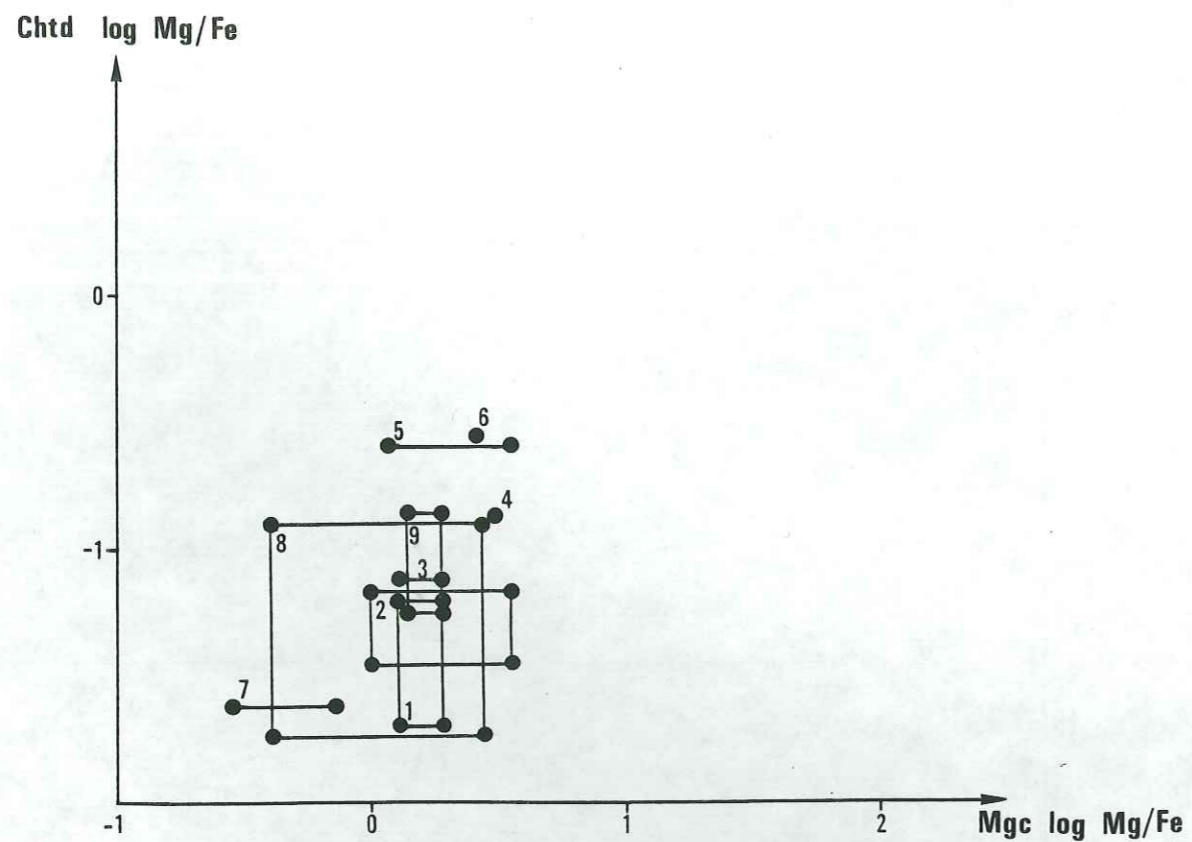


Fig. I<sub>34</sub> : Partage de Mg et Fe entre Fe,Mgcarpholite et chloritoïde.  
 1 : Rat 7818, 2 : Por 763, 3 : Por 777, 4 : Cdm 114,  
 5 : Arc 776, 6 : Por 250, 7 : Ant 772, 8 : Nav 773,  
 9 : Bass 775a. Voir Fig. I<sub>31</sub> et Tabl. I<sub>12</sub> pour les asso-  
 ciations.  
 Les valeurs extrêmes relevées dans une même roche sont  
 reliées entre elles. Dans les cas où la dispersion est  
 faible, seule la valeur moyenne a été figurée.

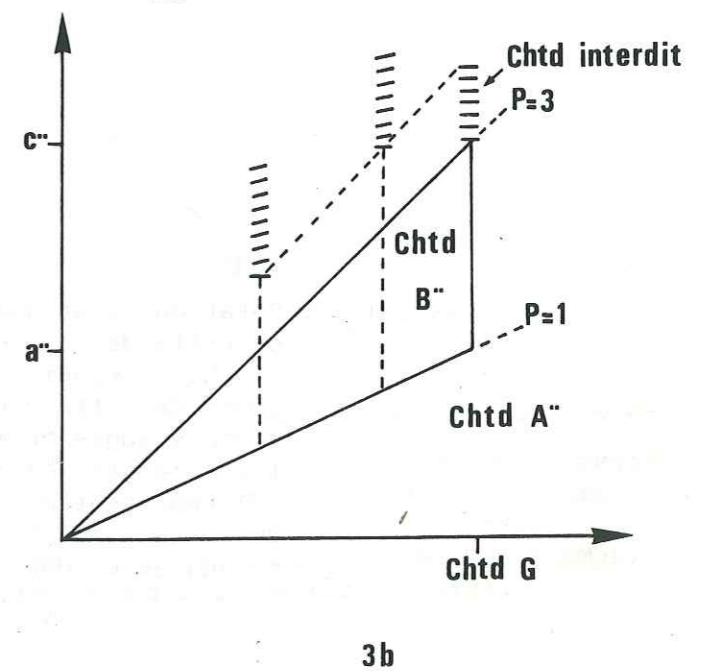
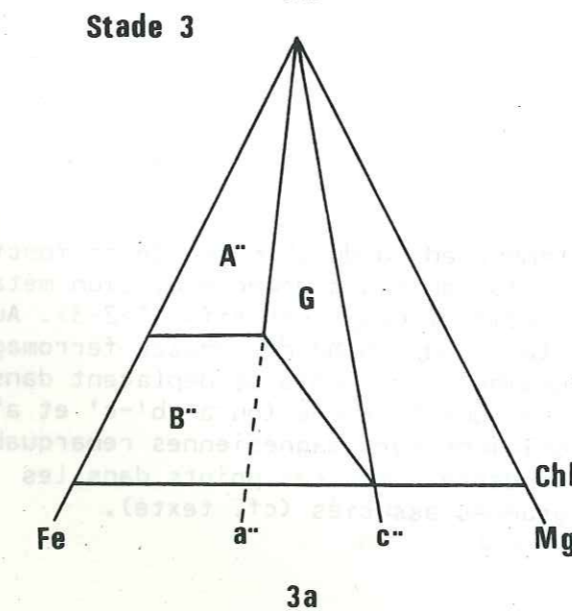
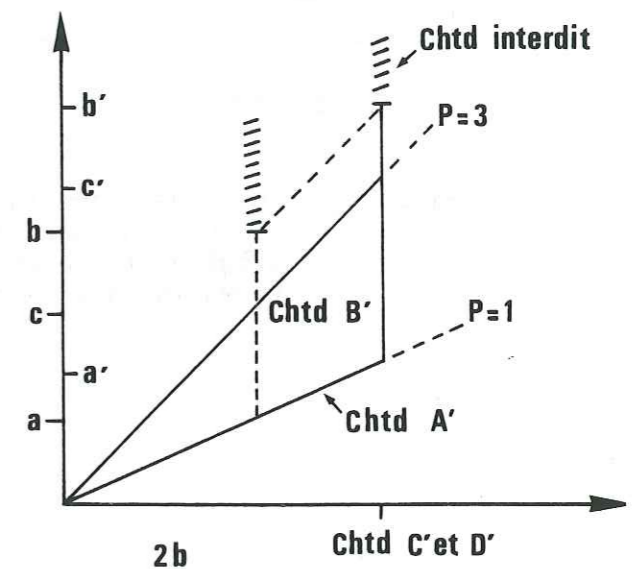
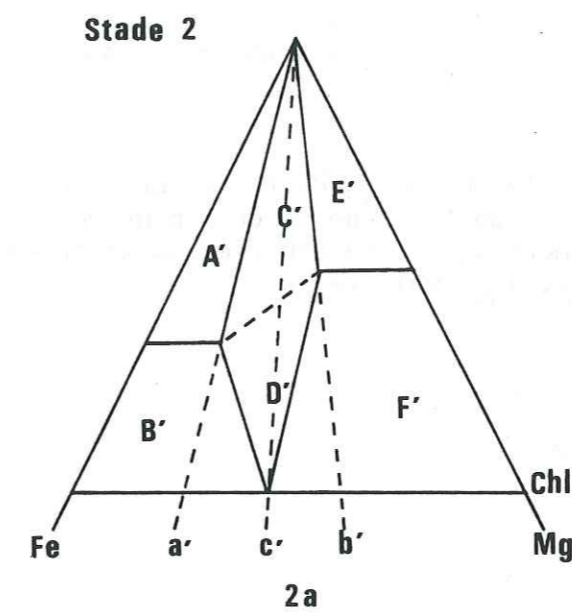
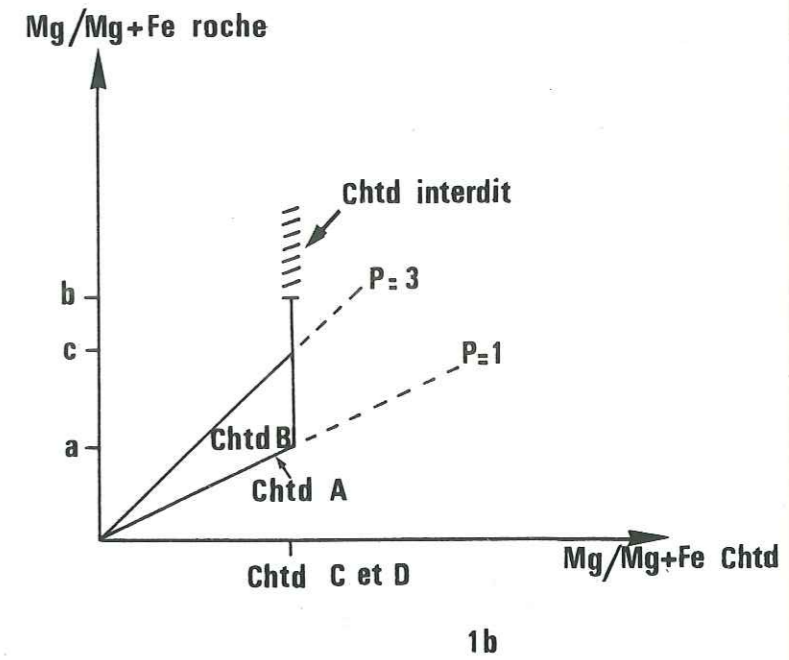
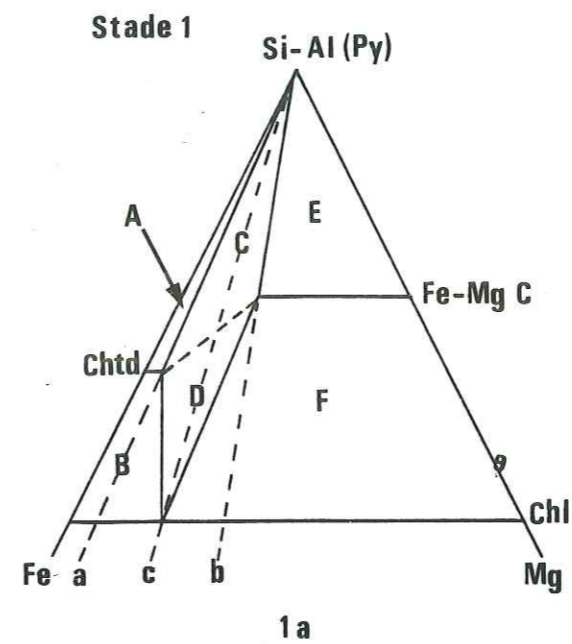


Fig. I<sub>35</sub> : voir légende page suivante.



Mg/Mg+Fe roche

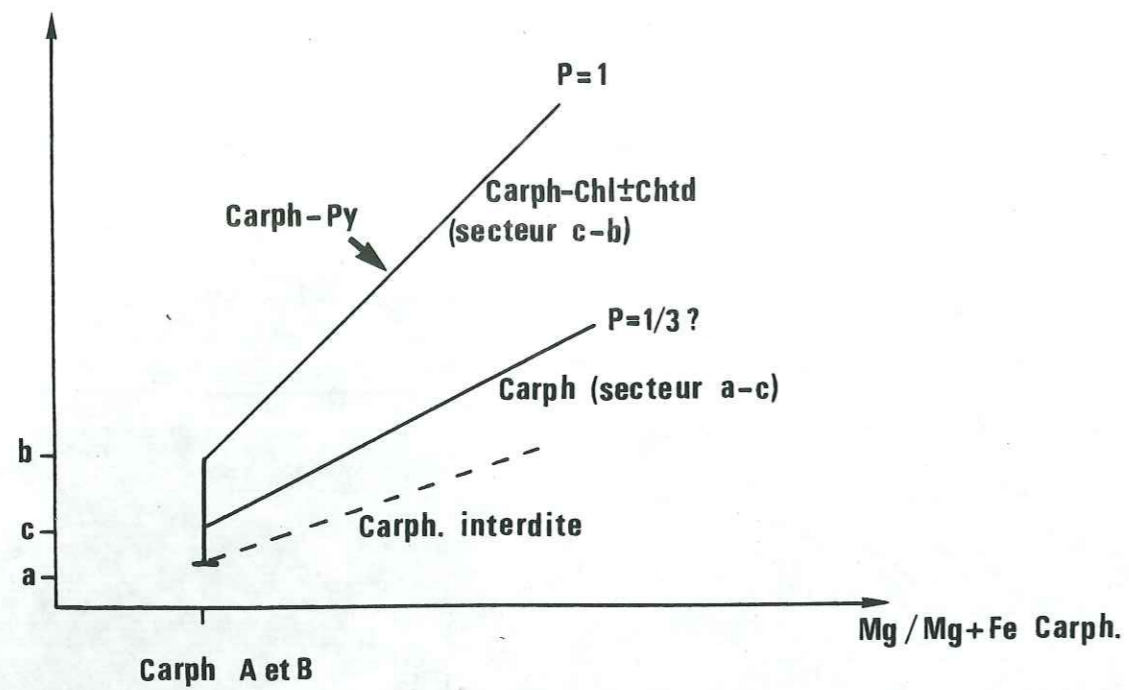


Fig. I<sub>36</sub> : Relation théorique de la teneur en Mg de la Fe,Mgcarpholite (Carph) en fonction de celle de la roche et ceci pour un seul stade de l'évolution métamorphique ; se reporter au triangle Fe-Mg-(Si-AL) 1a de la Fig. I<sub>35</sub> (voir texte).

← Fig. I<sub>35</sub> : Relation théorique de la teneur en Mg du chloritoïde en fonction de celle de la roche (1b-2b-3b) au cours d'une évolution métamorphique schématisée par trois stades successifs (1-2-3). Au cours de cette évolution, la teneur en Mg des phases ferromagnésiennes augmente et les domaines invariants se déplacent dans les triangles (1a-2a-3a). Les points a-b-c (ou a'-b'-c' et a''-c'') représentent les compositions ferromagnésiennes remarquables du système. Il y a correspondance entre ces points dans les triangles et dans les diagrammes associés (cf. texte).

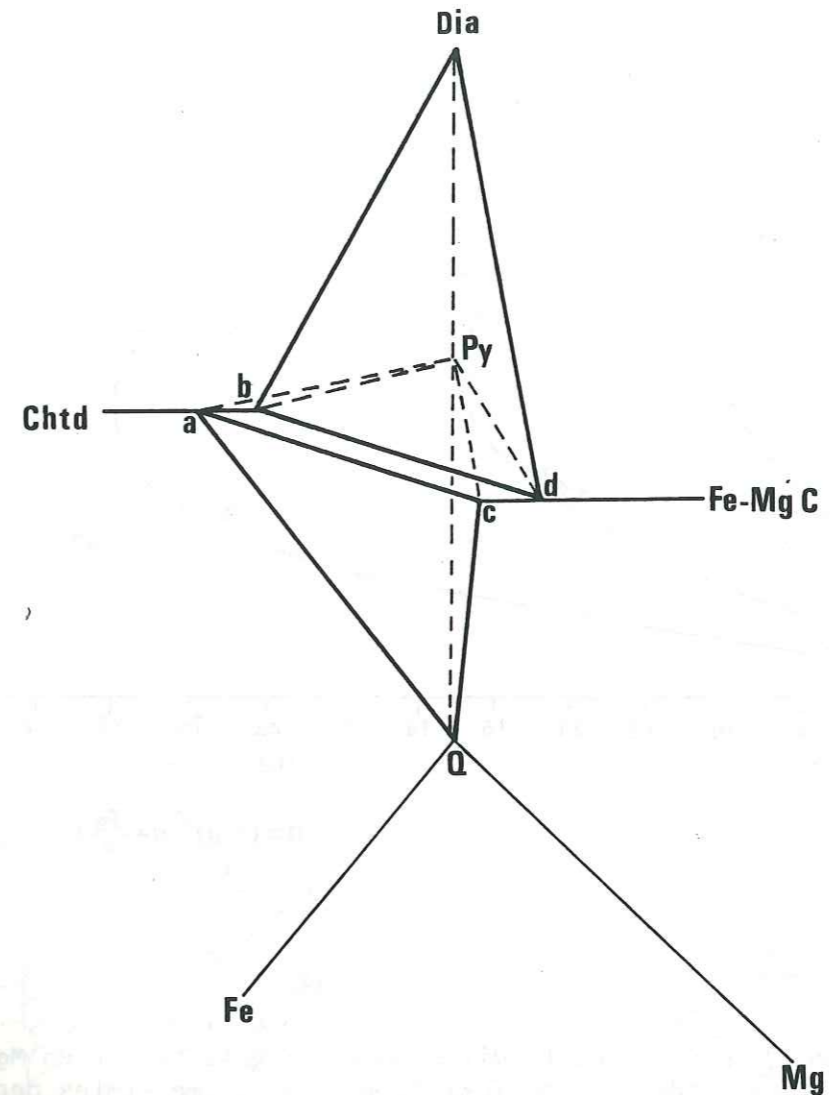
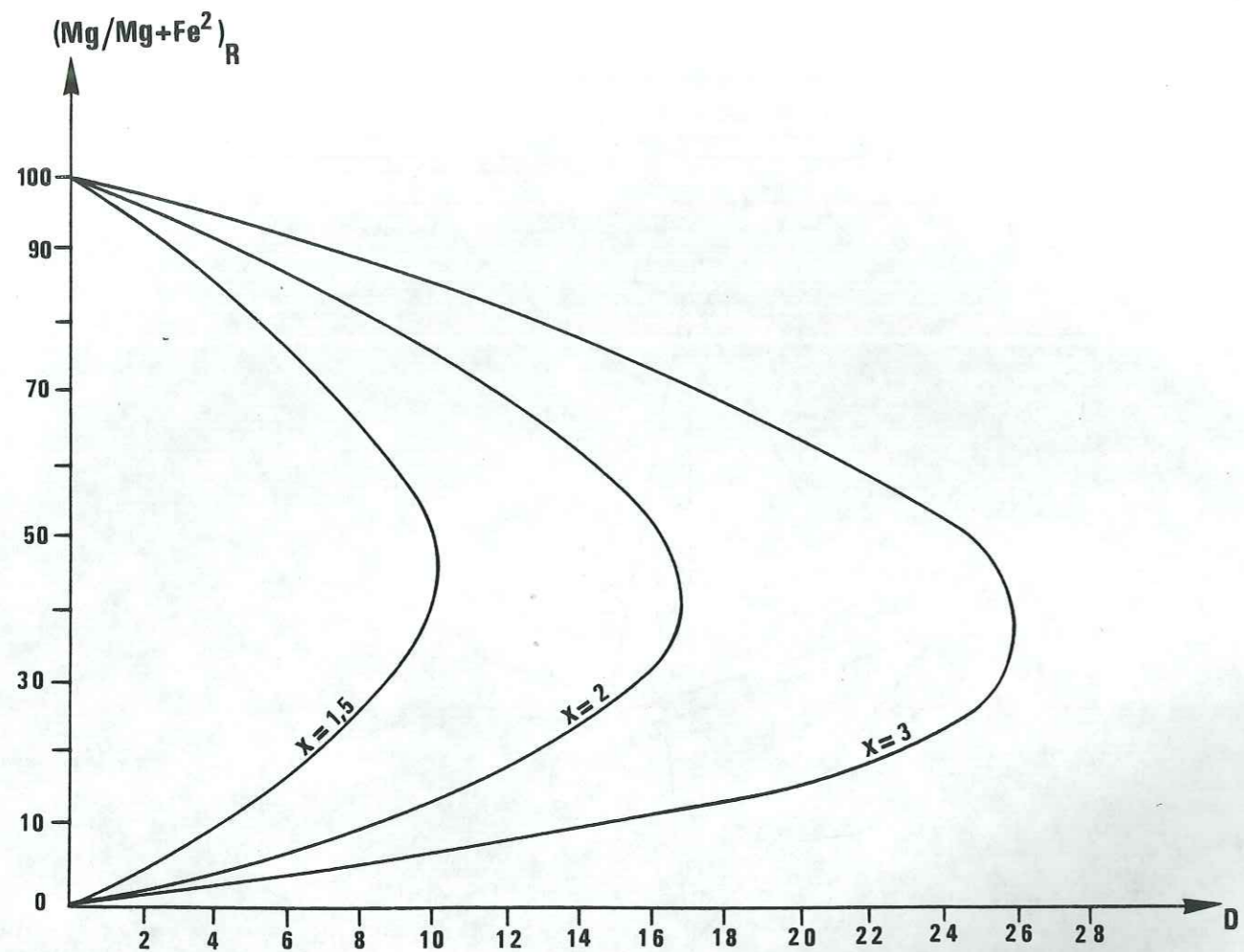
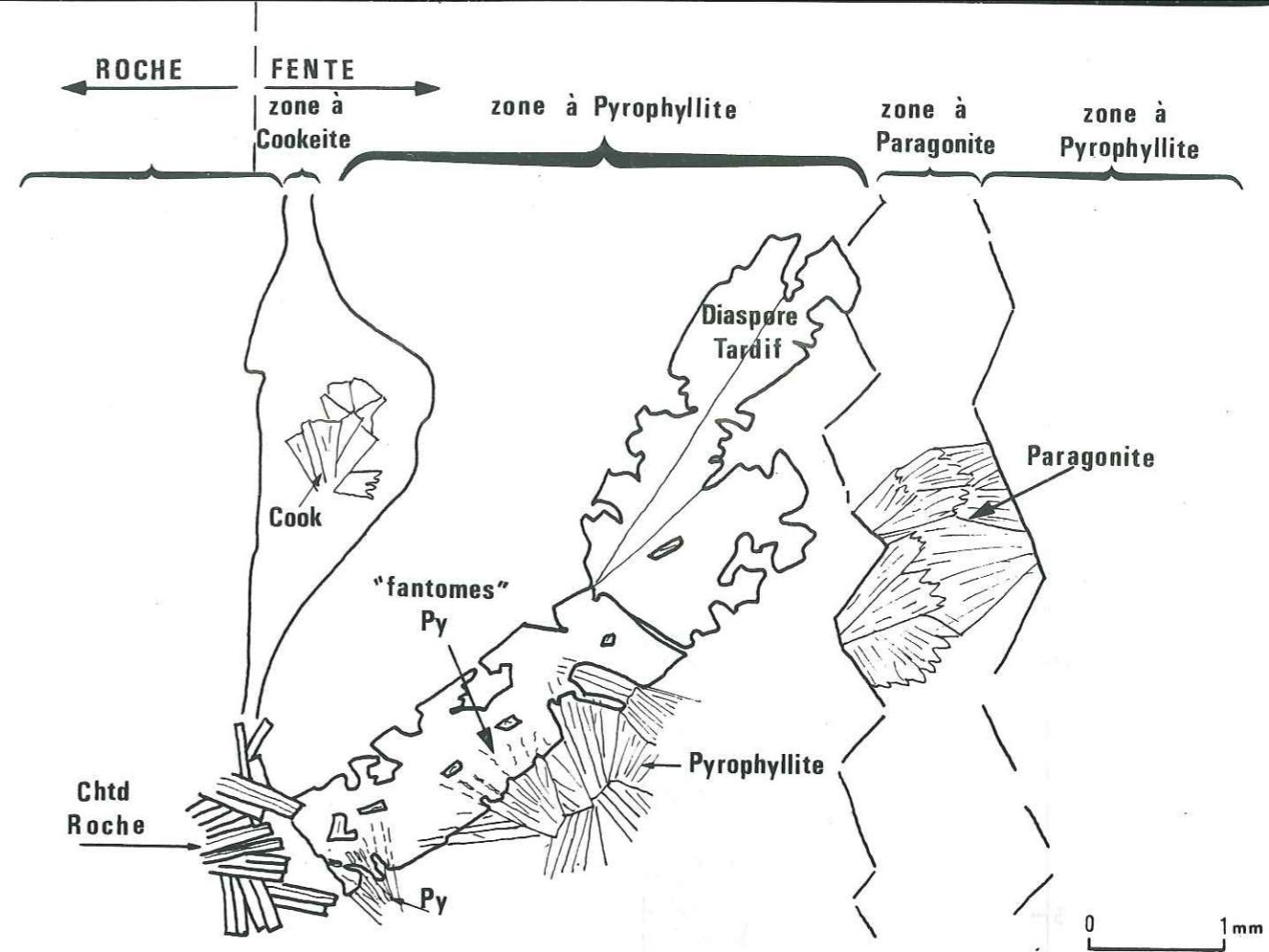


Fig. I<sub>37</sub> : Représentation partielle (La chlorite est omise pour clarifier le dessin, voir Fig. I<sub>28</sub>) des volumes paragénétiques du système Si-AL-Fe-Mg montrant la différence de substitution magnésienne existant entre le domaine à quartz et le domaine à diaspore. Les points a-b représentent les compositions respectives du chloritoïde (Chtd) et c-d celle de la Fe,Mgcarpholite (FeMgC) dans le premier et le le second domaine (voir texte).

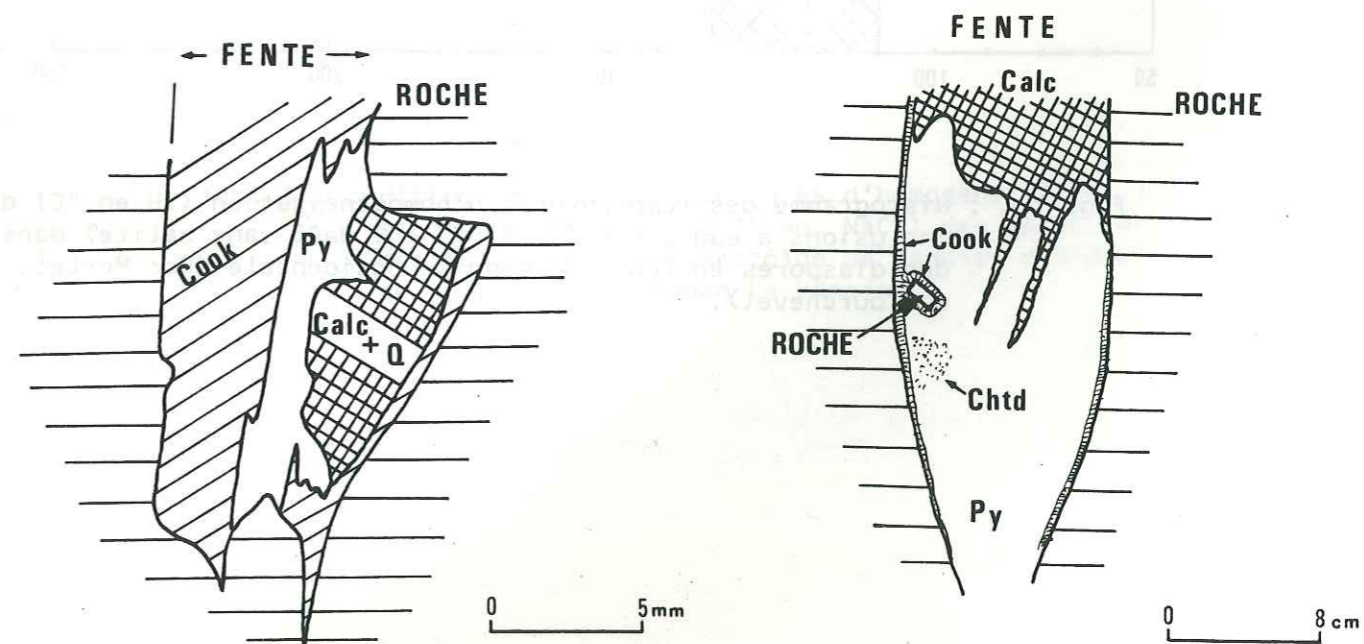


$$D = (Mg/Mg + \frac{Fe}{x})_{Ox} - (Mg/Mg + Fe^2)_R$$

Fig. I<sub>38</sub> : Valeurs (D en %) de la différence entre la teneur en Mg des premiers stades oxydés (Ox) du métamorphisme et les derniers stades réduits (R) en fonction de la teneur en Mg de ces derniers stades (valeur de Mg/Mg+Fe en % actuellement analysé) et ceci pour trois taux possibles de réduction du fer (X) au cours des événements métamorphiques (voir texte).



a: 1er exemple



b: 2ème exemple

c: 3ème exemple

Fig. I<sub>39</sub> : Schémas de quelques structures minéralisées des fentes ouvertes dans des metabauxites de Vanoise (voir texte).

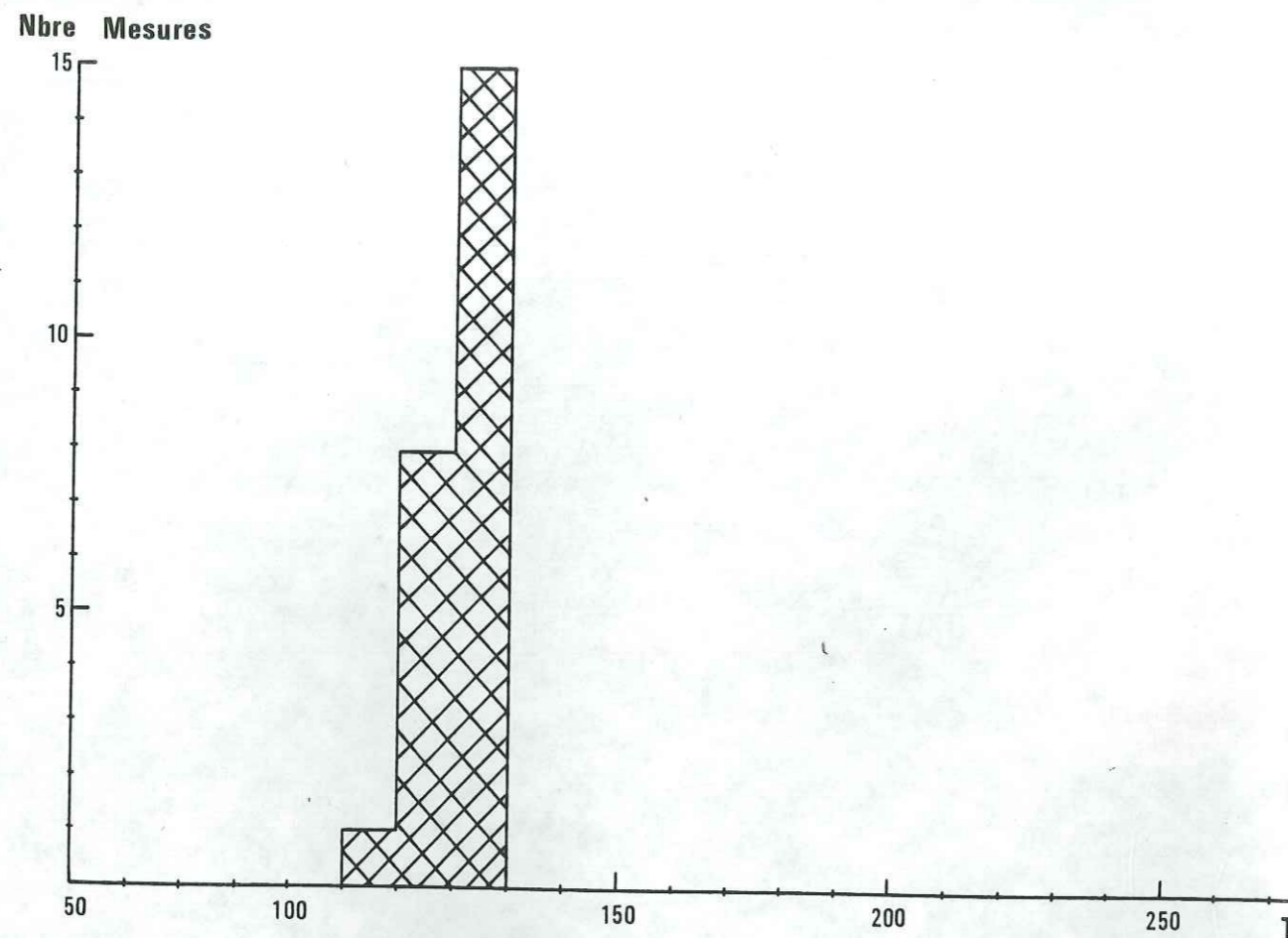


Fig. I<sub>40</sub> : Histogramme des températures d'homogénéisation (TH en °C) des inclusions à eau salée (> 23,3% éq. NaCl sans halite) dans des diaspores en fente de Vanoise occidentale (Roc Merlet, région de Courchevel).

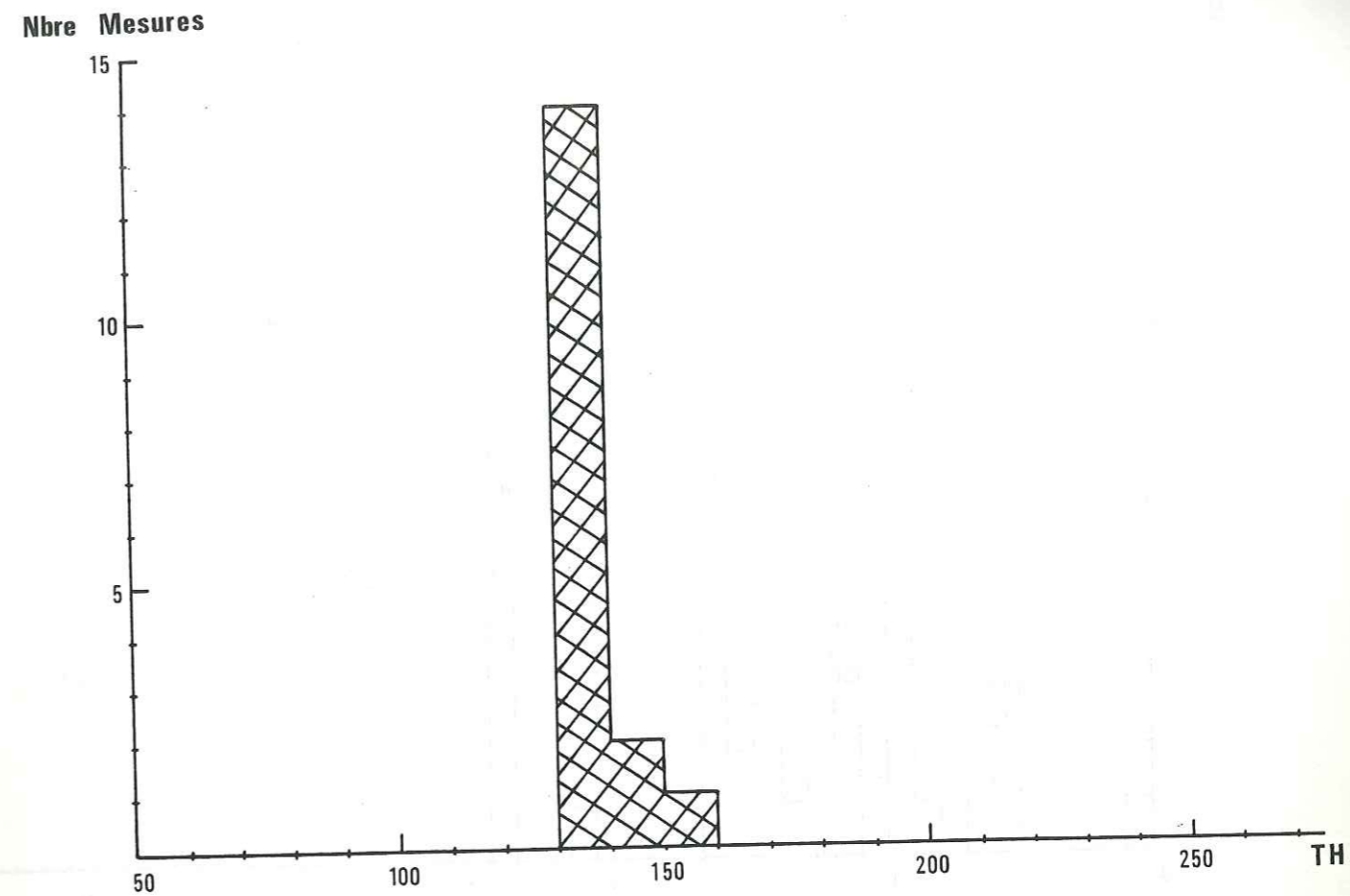


Fig. I<sub>41</sub> : Histogramme des températures d'homogénéisation (TH) des inclusions à eau pure (0 à 3% éq. NaCl) des quartz en roche dans des quartzites à chloritoïde de Vanoise occidentale (Massif de Portetta, Pralognan la Vanoise).

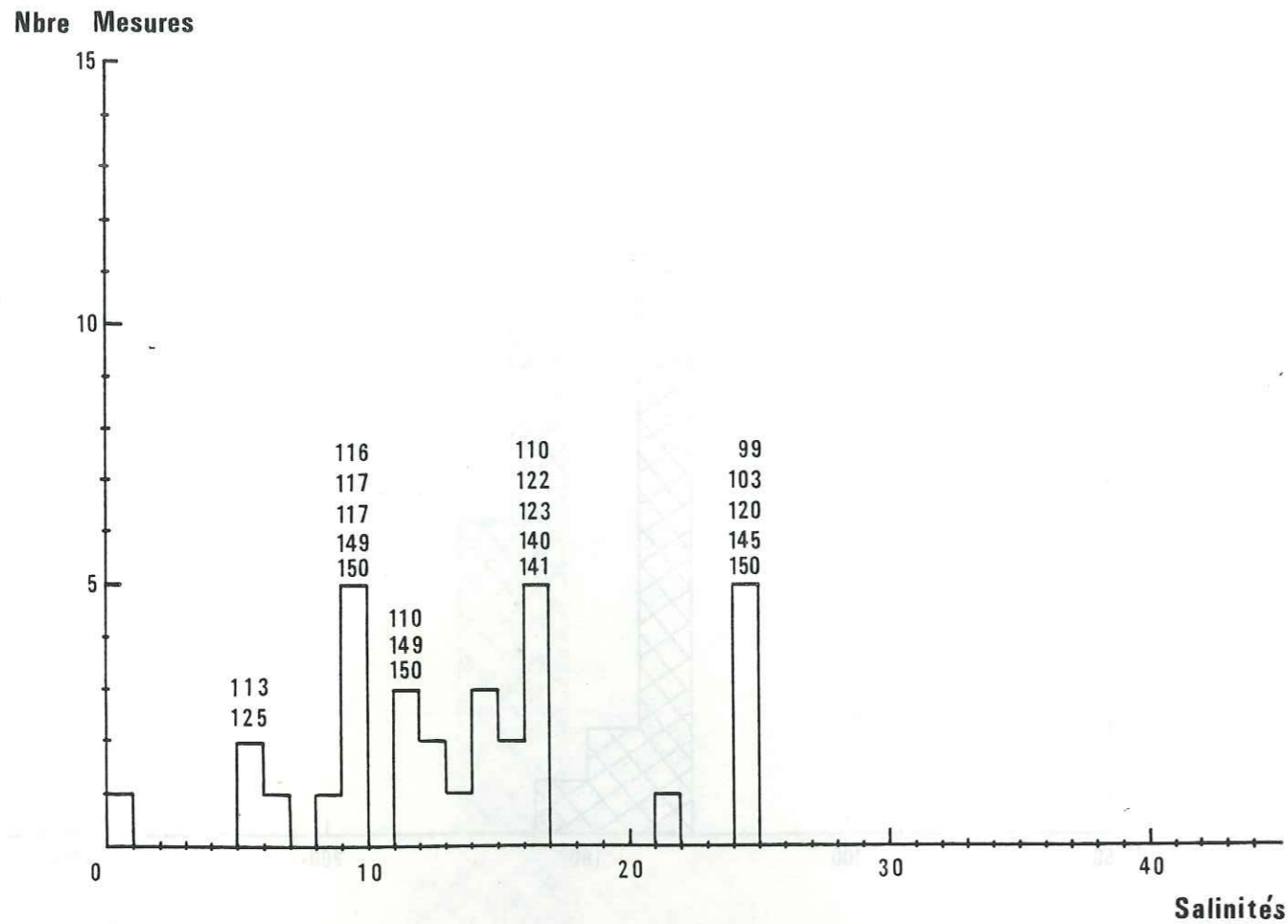


Fig. I<sub>42</sub> : Histogramme des salinités (en équivalent NaCl %) des inclusions biphasées (eau-vapeur) des quartz en fente dans les niveaux alumineux de Vanoise méridionale (Aiguille de l'Arcellin, région de Pralognan). Les valeurs indiquées au-dessus des maxima de salinité correspondent aux températures d'homogénéisation relevées pour cette salinité.

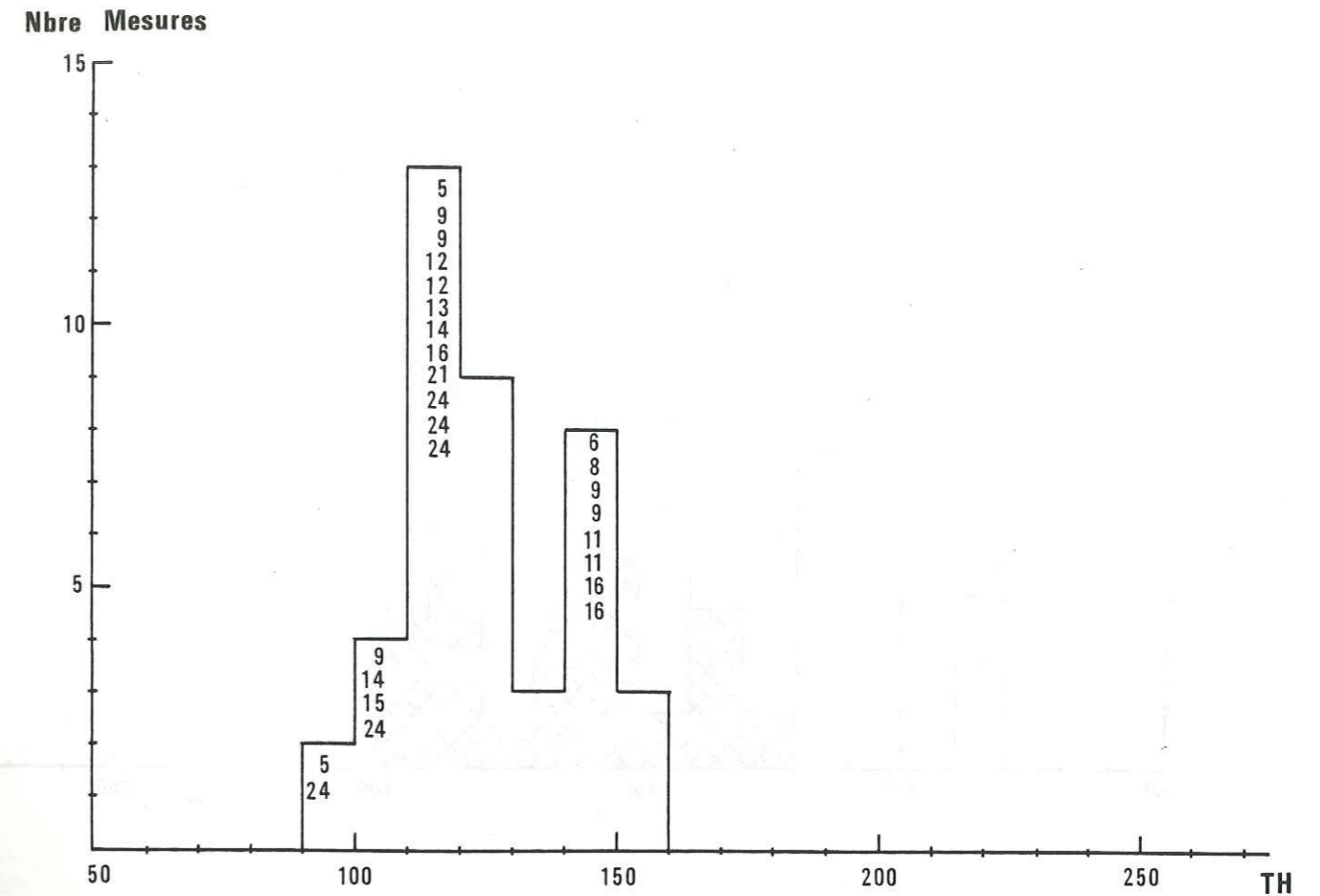


Fig. I<sub>43</sub> : Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions biphasées (eau-vapeur) à salinité variable des quartz en fente des niveaux alumineux de Vanoise méridionale (Aiguille de l'Arcellin, région de Pralognan). Les valeurs indiquées donnent un exemple des salinités observées dans un groupe de températures (en équivalent NaCl, 24 indique une salinité supérieure à 23,3% NaCl).

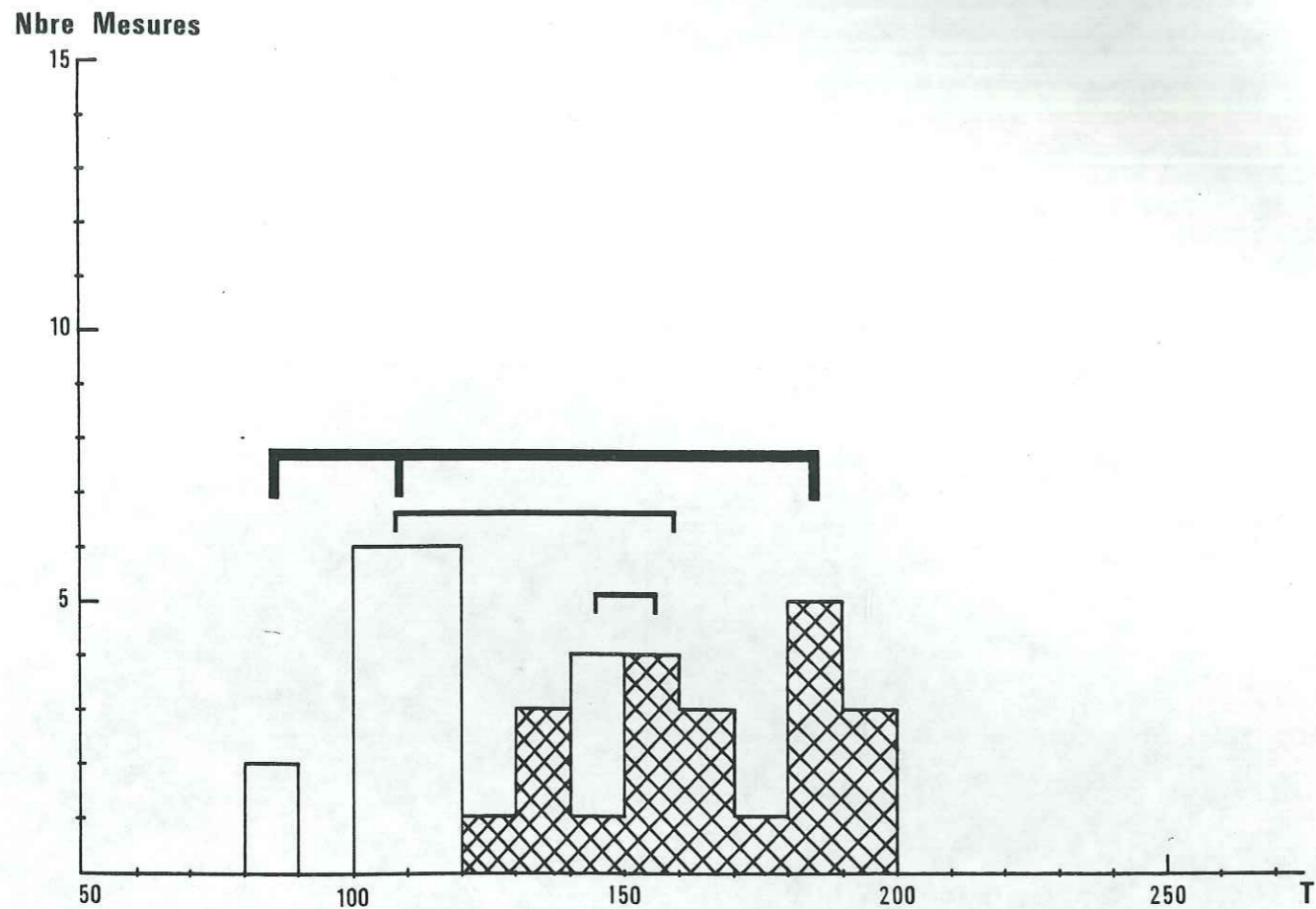


Fig. I<sub>44</sub> : Histogramme des températures d'homogénéisation (en blanc) et de dissolution du cristal de sel (en croisillons) des inclusions triphasées des quartz en fente en fente des niveaux alumineux de Vanoise méridionale (Aiguille de l'Arcellin, Pralognan la Vanoise). Les accolades indiquent approximativement les corrélations les plus fréquentes entre les deux températures dans une même inclusion.

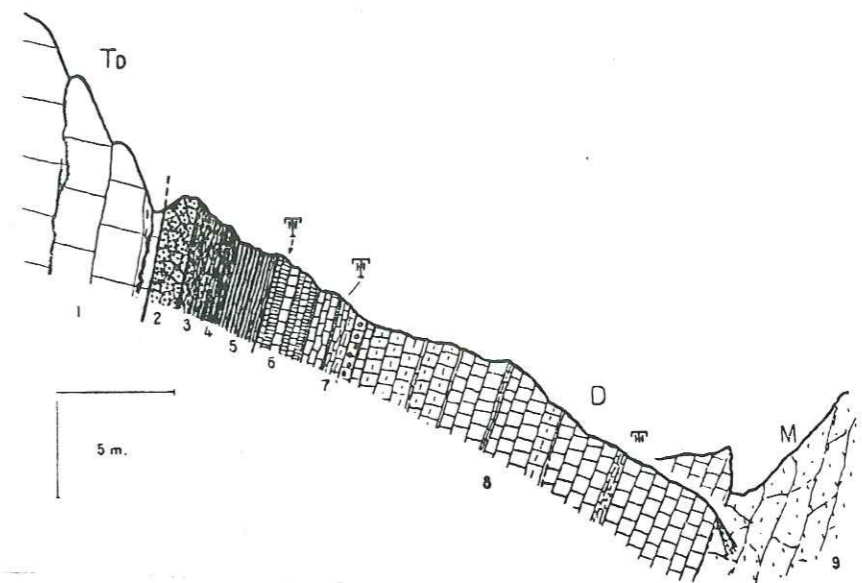


Fig. I<sub>45</sub> : Coupe du Dogger dite des Chalets du Mone (Roc de la Pêche, Vanoise occidentale), d'après F. Ellenberger (1958). TD : Trias dolomitique, D : Dogger, M : Malm, F : Fossiles.

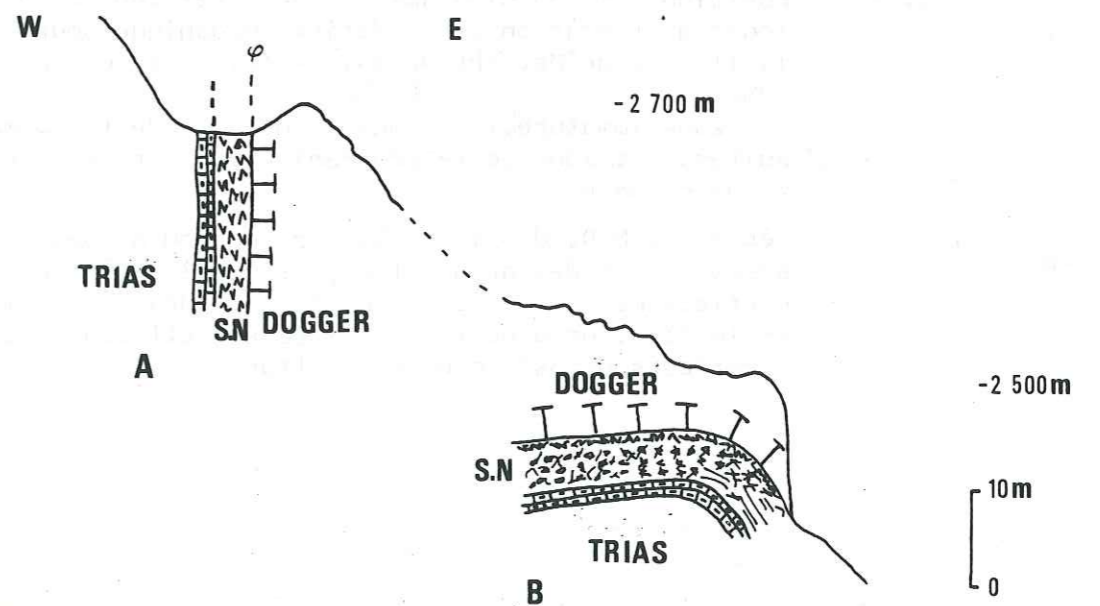


Fig. I<sub>46</sub> : Coupe schématique au niveau des deux gisements de schistes noirs à magnésiocarpholite (S.N.) de l'Arête E de l'Aiguille de Chanrossa. A : gisement tectonisé du haut, B : gisement non tectonisé du bas.

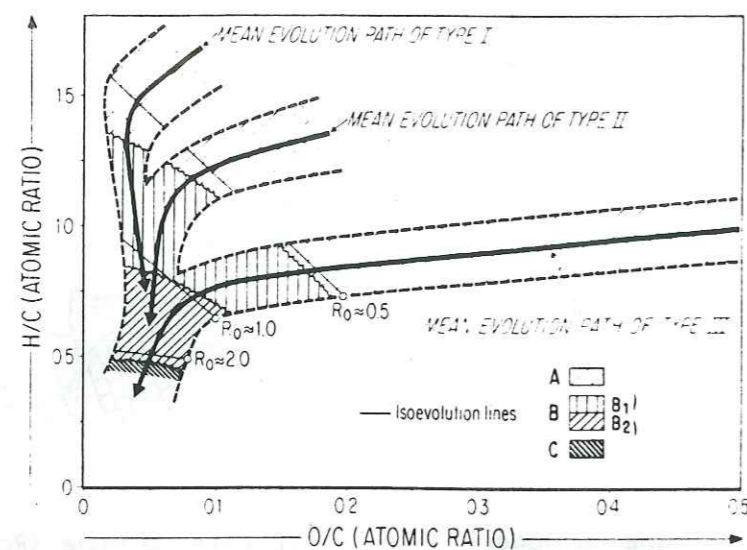


Fig. I<sub>47</sub> : Position dans un diagramme de Van Krevelen des principales zones d'altération de la Matière Organique pour les types I, II, III de Matière Organique (tiré de Durand et Monin, 1980).

A : zone immature, B : zone principale de la formation des huiles, C : zone de la réorganisation structurale du squelette de carbone.

Série I : M.O. d'origine bactérienne ou Algues unicellulaires déposée dans des grands lacs, série II : origine algaire et partiellement terrestre déposée dans des mers épicontinentales, série III : origine terrestre essentiellement des végétaux supérieurs déposés dans des deltas.

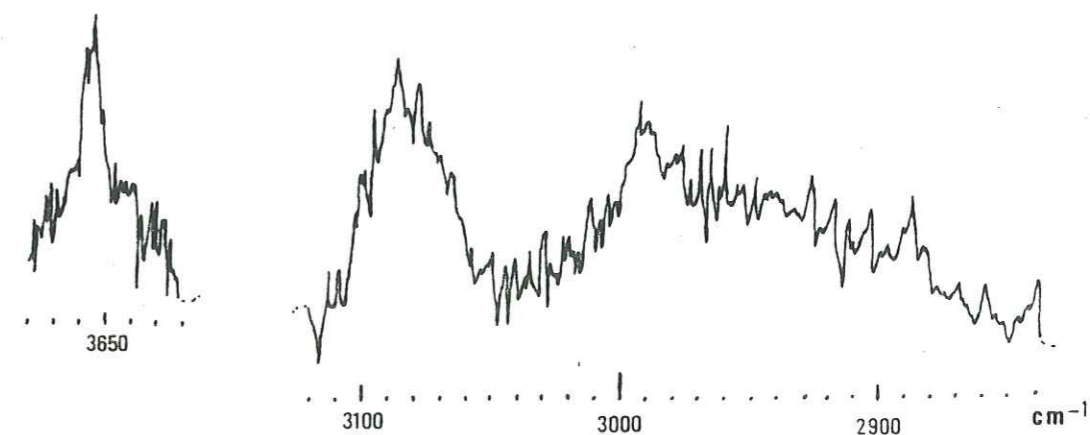


Fig. I<sub>48</sub> : Spectre Raman sur une inclusion à eau et hydrocarbure d'un quartz des schistes noirs à magnésiocarpholite du gisement B (Fig. I<sub>46</sub>) de l'Aiguille de Chanrossa (Vanoise Occidentale, éch. 782, voir texte).

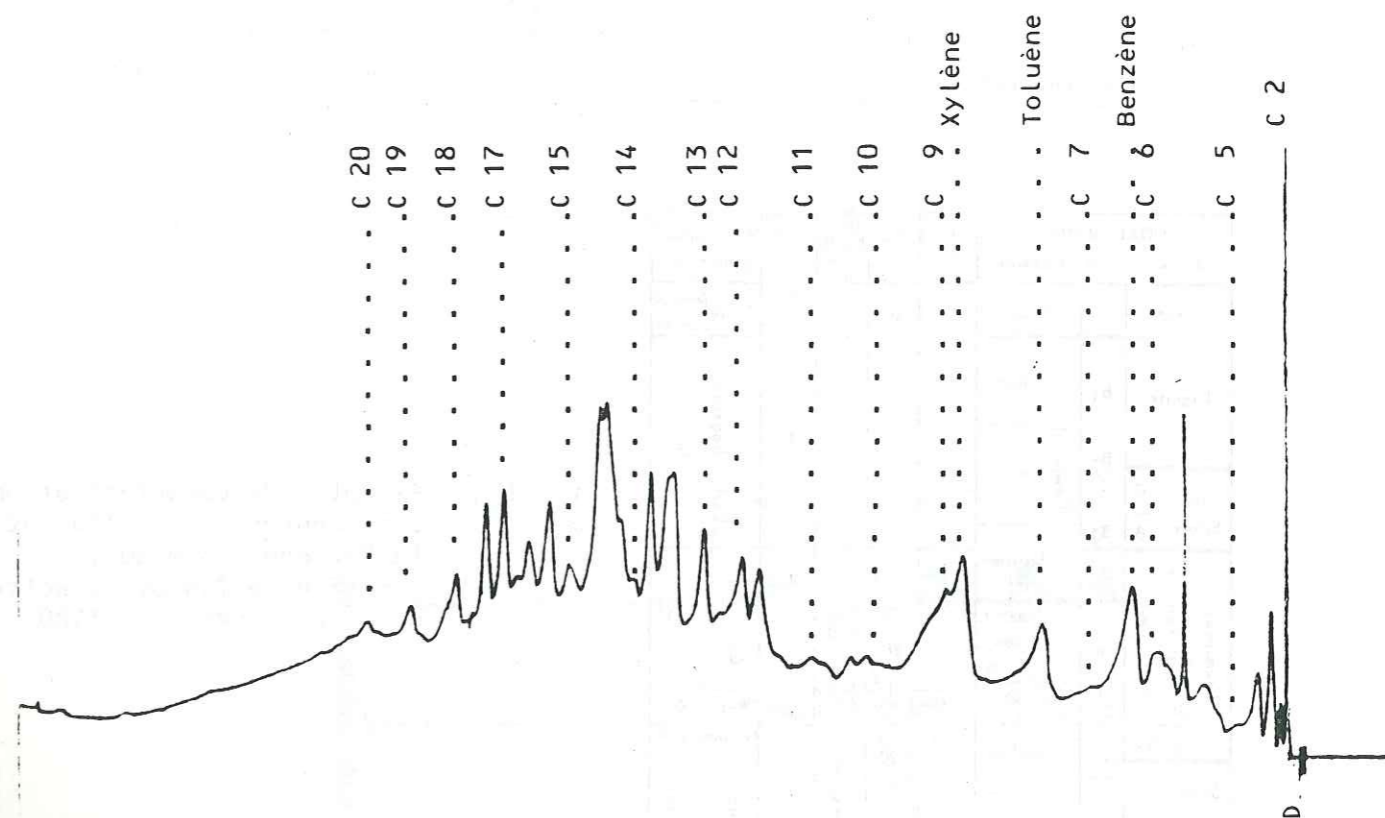
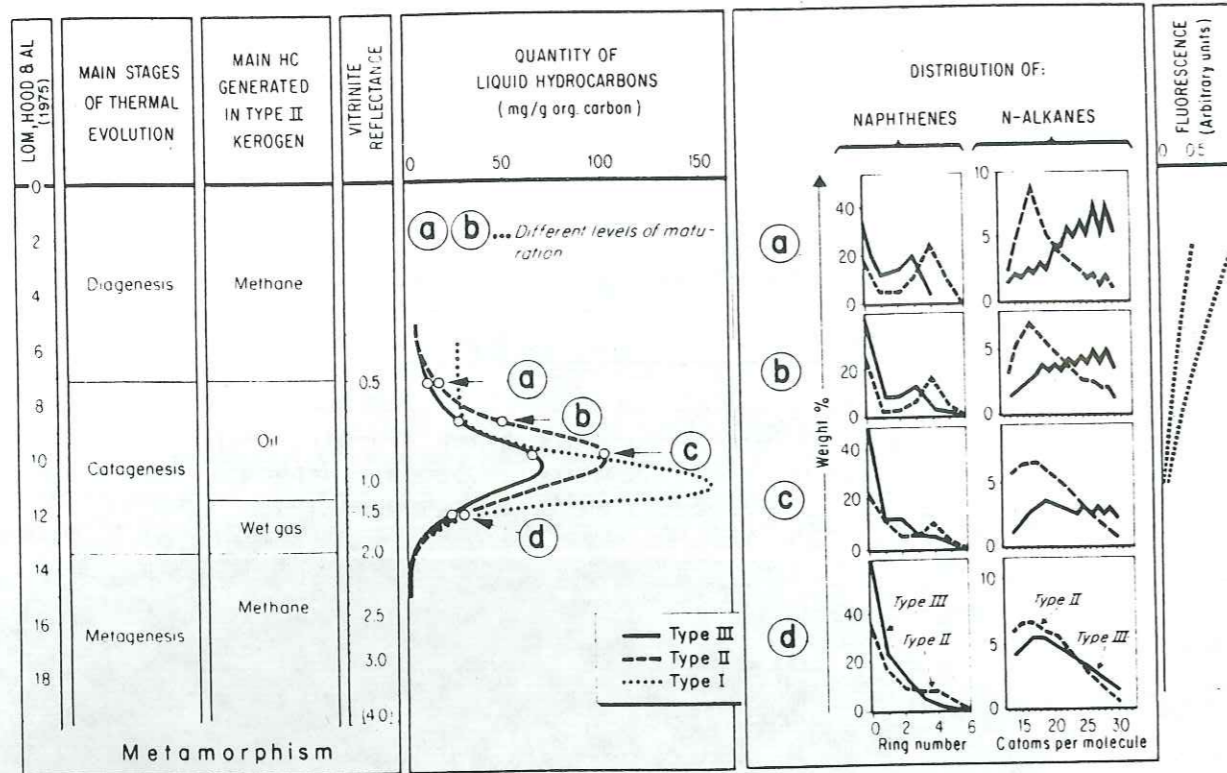


Fig. I<sub>49</sub> : Chromatogramme obtenu en thermovaporisation sur les grains de quartz séparés de l'échantillon (Chan 782) de schistes noirs à magnésiocarpholite de l'Aiguille de Chanrossa (gisement B, Fig. I<sub>46</sub>). Les positions des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques constituant l'éta-lonnage de l'appareil sont indiquées par les pointillés (voir texte).

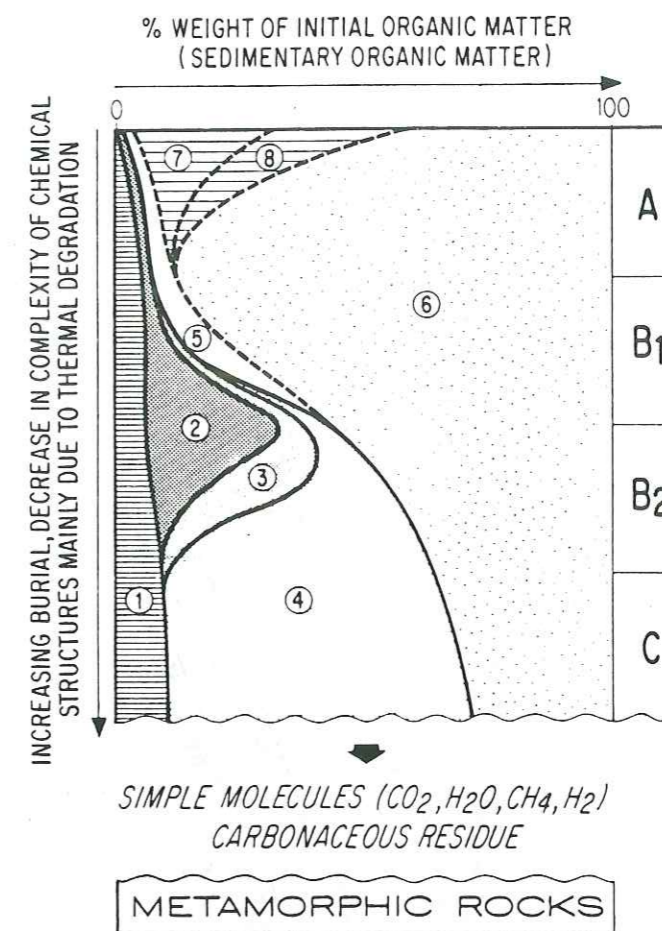


a

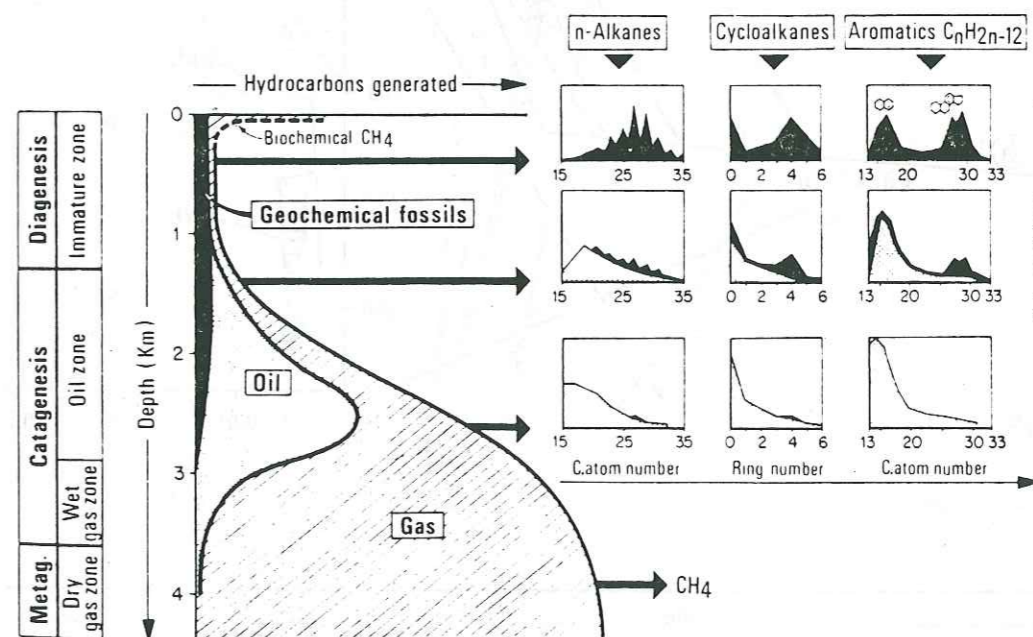
COAL RANK			C %	Ro %	Sp. FLUO max	LOM	Hydrocarbon generation
U S A	USSR	GERMAN					
Peat		Peat	60	.20	500	0	Coals Source Rocks
Lignite	B1	soft	71	.30	600	2	Early "diagenetic" Gas
	B2	mat				4	
Sub-bitum.	C	brilliant	77	.40	580	6	Gas / Oil
	B3					8	
Bituminous	C	flaming	87	.50	590	10	Oil
	B					11	
	A					12	
	M. Vol					14	
Semi-Anthracite	K	lean	91	.60	630	16	Catagenic Dry Natural gas
	J					18	
Anthracite	L. Vol	no more visible fluorescence	93.5	.70	675	20	No Economical Gas
	OS					20	
Meta-Anthracite	A	Anthracite	4.				

b

Fig. I50 : Exemples de caractérisation des différentes zones d'évolution de la Matière Organique.  
a : tiré de Tissot et Welte, 1978 ;  
b : tiré de Robert, 1980.



a



b

Fig. I51 : Autres exemples de caractérisation des zones d'évolution de la Matière Organique.

a : tiré de Durand, 1980. 1 : CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, 2 : huile, 3 : gaz humide, 4 : méthane, 5 : résines et asphaltènes, 6 : kérogène (M.O. insoluble dans les solvants organiques), 7 : M.O. soluble dans les alcalies, 8 : M.O. soluble dans les acides (voir également Fig. I47)

b : tiré de Tissot et Welte, 1978.

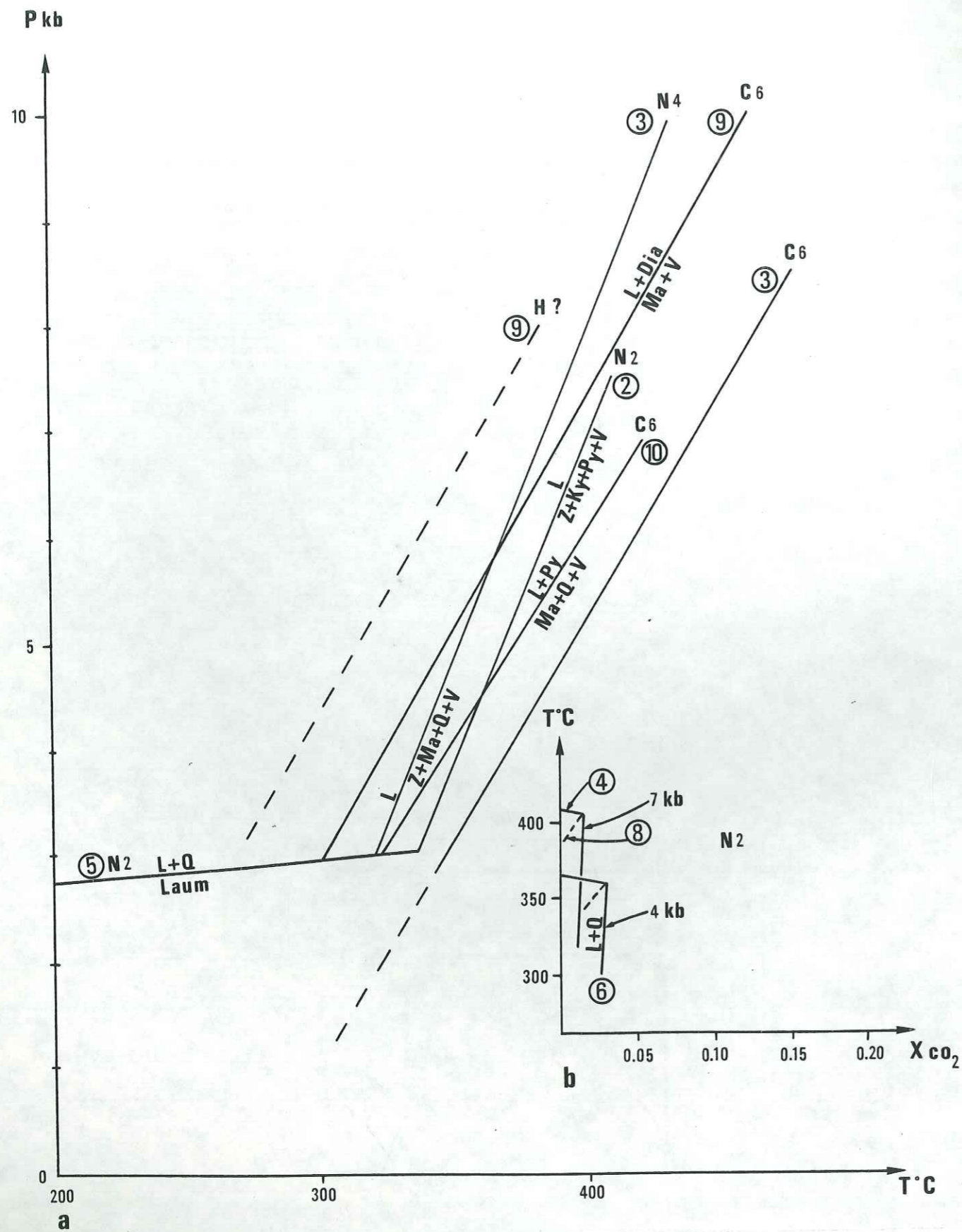


Fig. I52 : Champ P-T-CO<sub>2</sub> de stabilité de la lawsonite.  
 N 2 : Nitsch, 1972 ; N 4 : Nitsch, 1974 ; C 6 : Chatterjee, 1976.  
 (H voir texte).  
 Les numérotations des droites renvoient au texte.

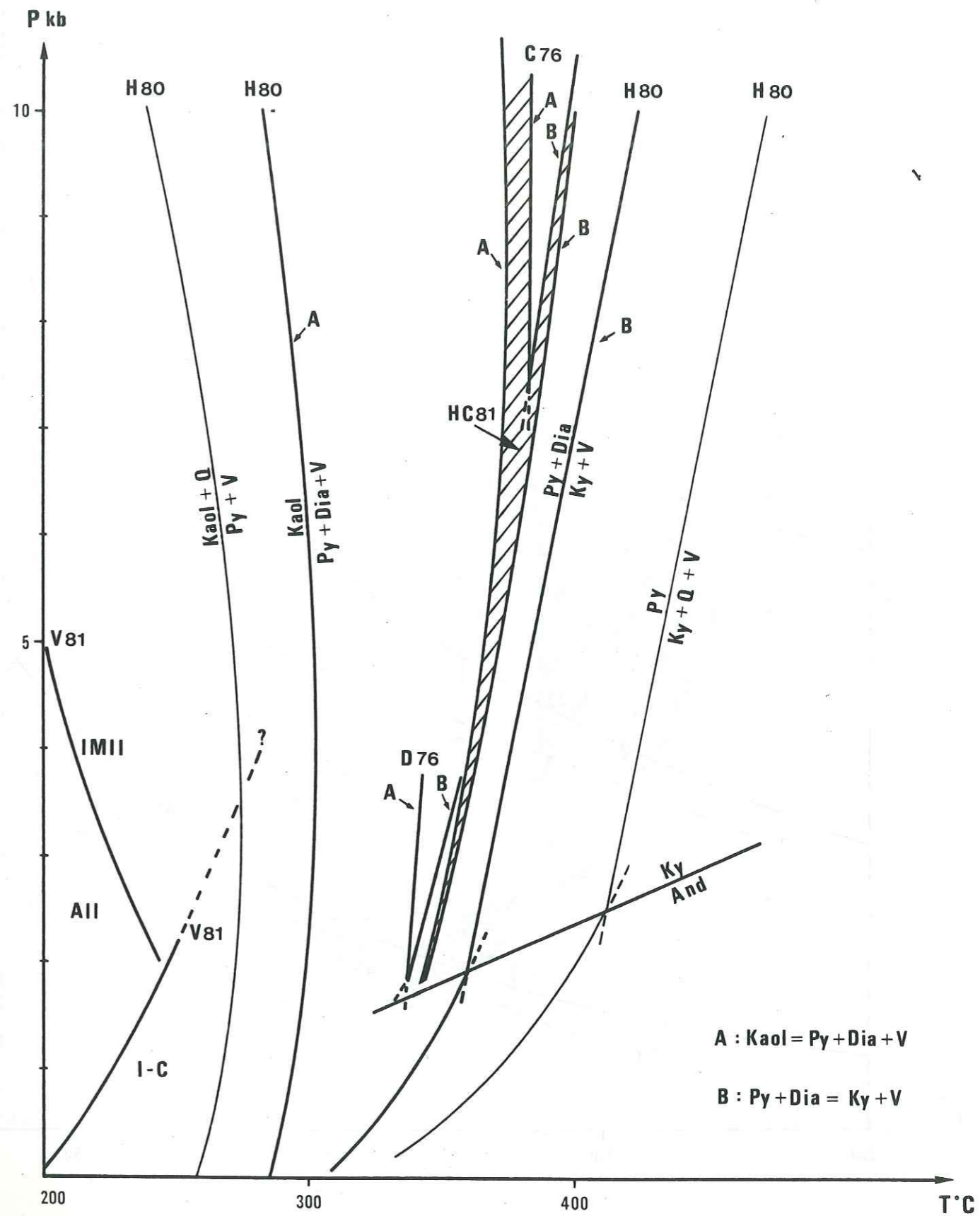


Fig. I53 : Champ de stabilité de la pyrophyllite.  
 D 76 : d'après Day, 1976 ; C 76 : Chatterjee, 1976 ; HC 81 : Halbach et Chatterjee, 1981 ; H 81 : Hemley et al, 1980.  
 Kaol : kaolinite, Py : pyrophyllite, Dia : diasprore, Ky : disthène, V : vapeur d'eau, Q : quartz et champ des interstratifiés d'après Velde, 1981  
 AII : interstratifié type allevardite, IMII : interstratifié illite-montmorillonite régumier, I-C : illite-chlorite.



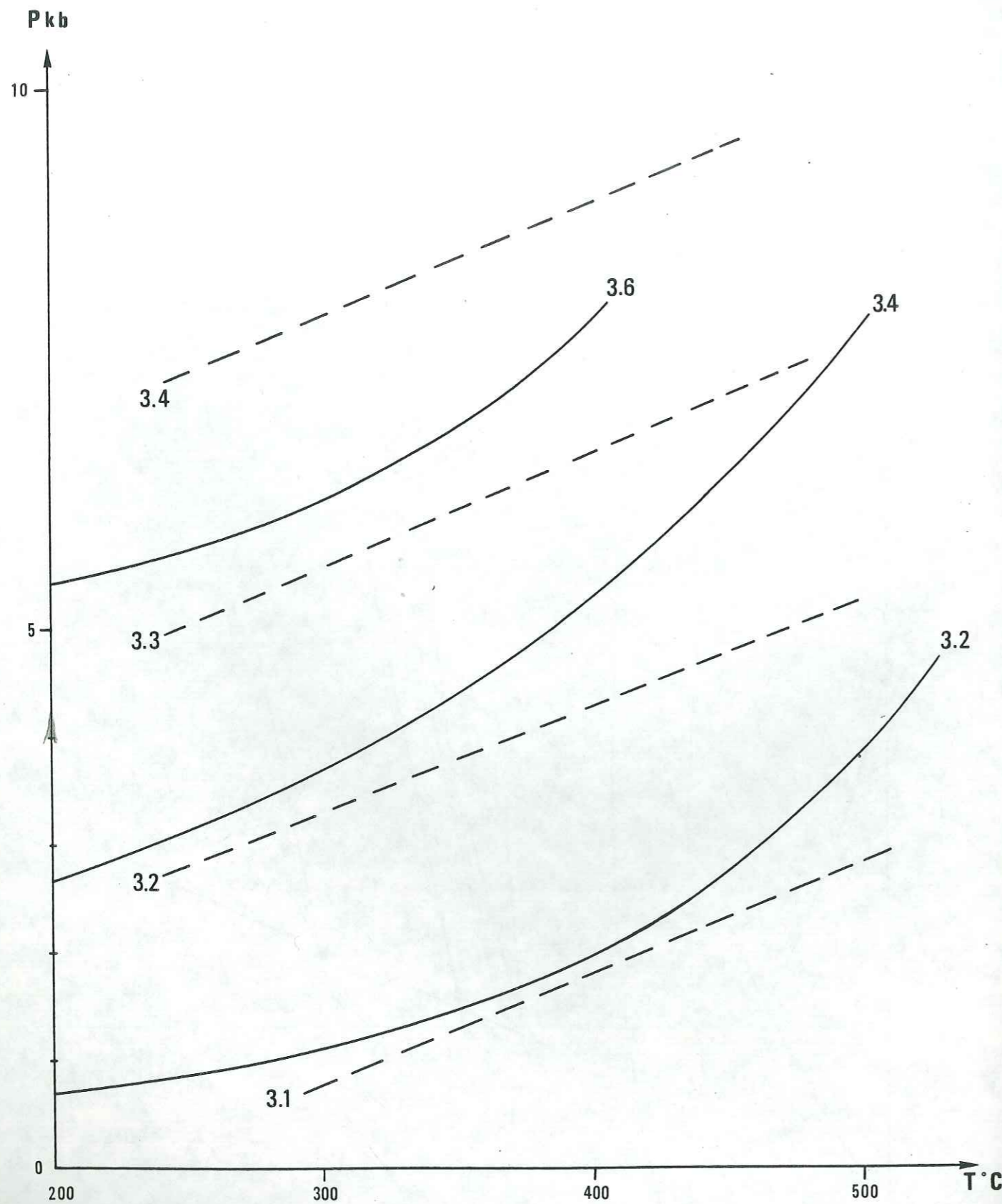


Fig. I54 : Représentation du contenu en  $\text{Si}^{4+}$  des phengites en fonction de P et T. En trait plein : Velde, 1965 ; en tiretés : Masson, 1981.

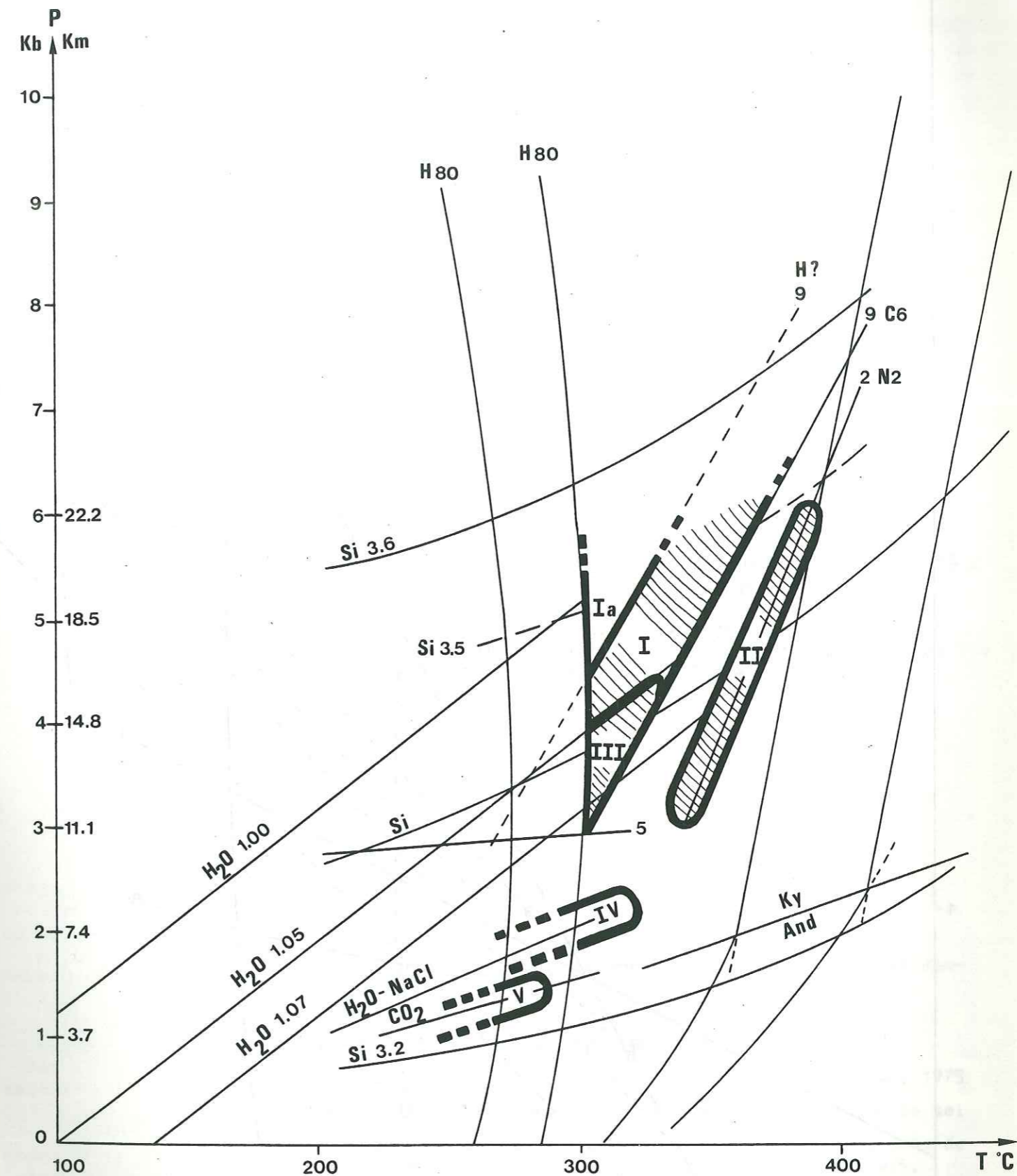


Fig. I55 : Domaines de pressions et températures du métamorphisme des métasédiments alumineux de Vanoise et Ligurie.  
 I, II : données pétrographiques (voir texte) ;  
 III à V : données inclusions fluides et pétrographiques (voir texte et Fig. I56) ;  
 Vanoise occidentale : en roche III, en fente IV ;  
 Vanoise méridionale : en fente V.  
 Autres symboles, voir Fig. I52, I53, I54.

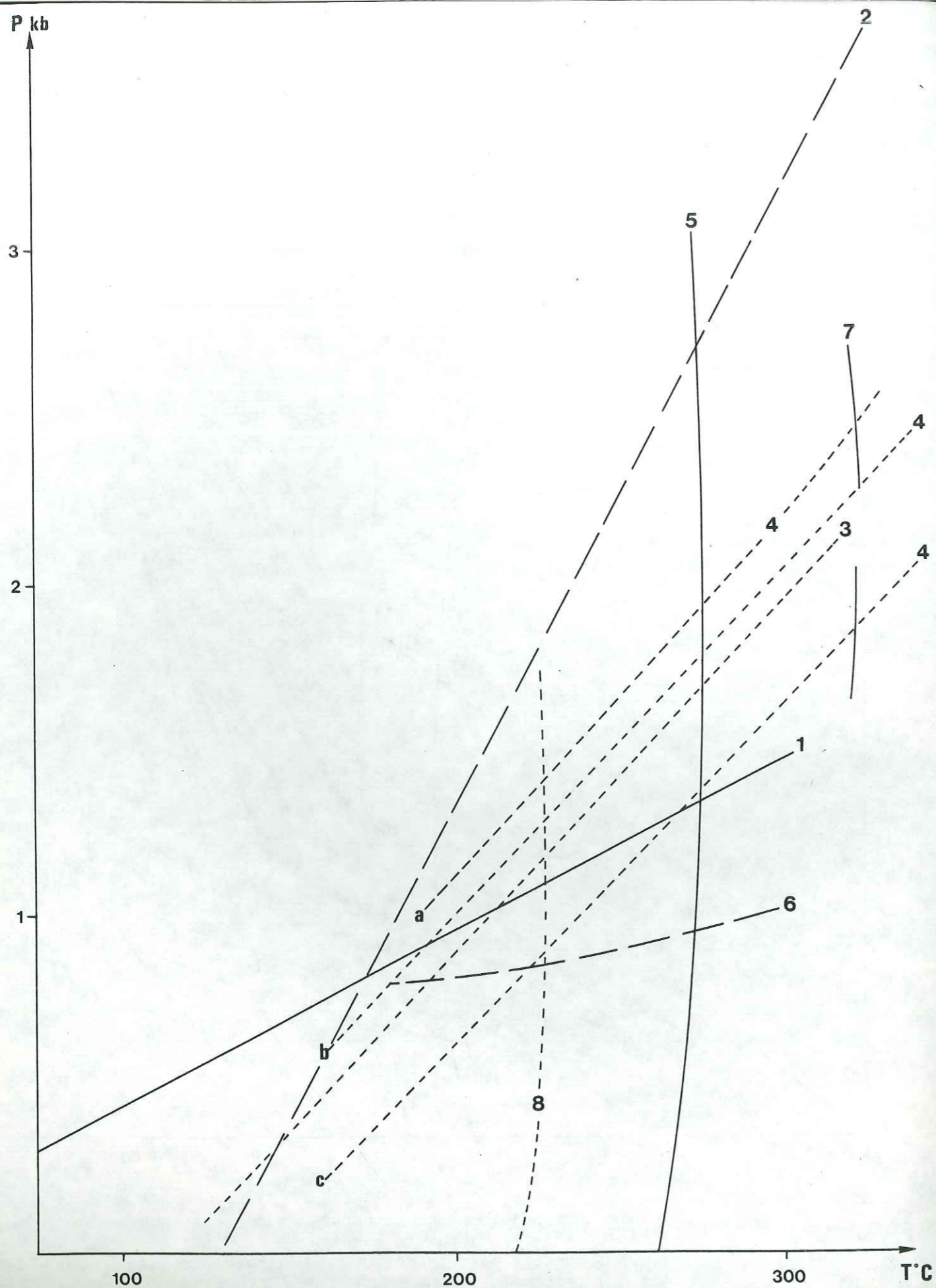


Fig. I56 voir légende page suivante.

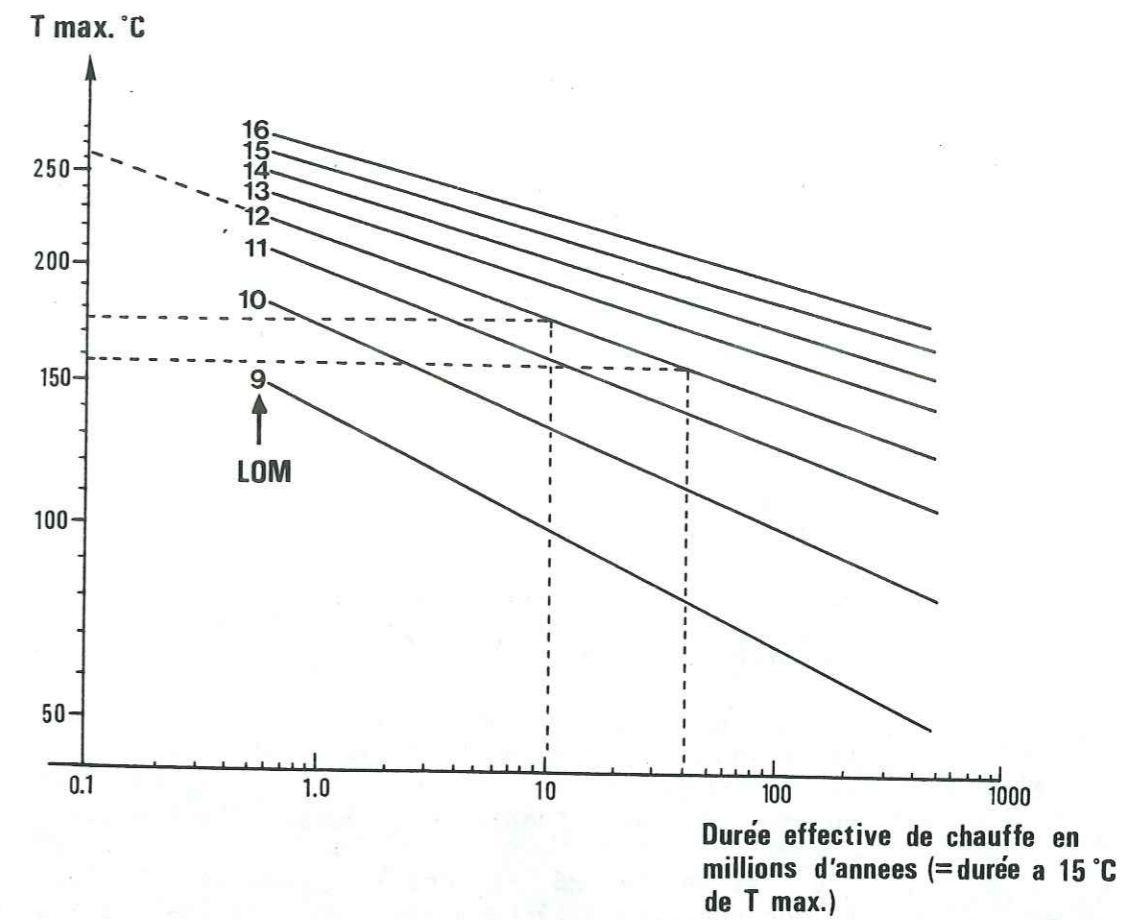


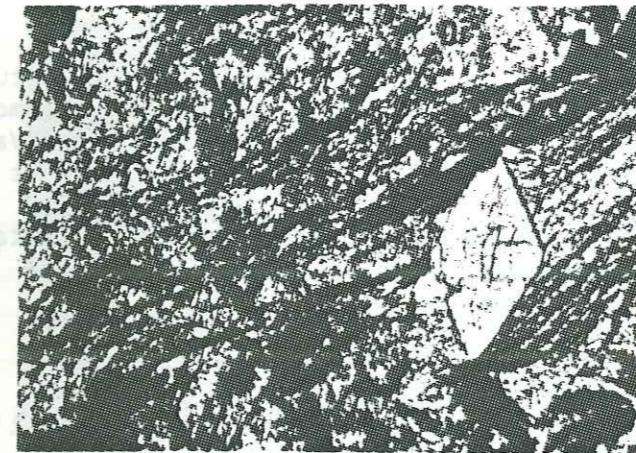
Fig. I57 : Relation du LOM (Level of Organic Matter) avec la température maximale et la durée effective de chauffe (d'après Hood, 1975). En tireté : exemples pris dans le texte.

- ← Fig. I56 : Estimation des conditions métamorphiques tardives par les données des inclusions thermométriques.
- 1 : isochore 0,81 du  $\text{CO}_2$  d'après Kennedy, 1954
  - 2 : isochore 1,07 d' $\text{H}_2\text{O}$  d'après Burnham et al, 1969
  - 3 : isochore 1,12 d' $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl 25% d'après Potter et Brown, 1975
  - 4 : isochore de piégeage des inclusions à  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl-cube de sel d'inclusions de Vanoise méridionale supposé très proche de l'isochore  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl 25% d'après Potter et Brown, 1975.
  - 5 : courbe univariante de kaolinite + quartz = pyrophyllite, Hemley et al, 1981
  - 6 : courbe des phengites Si 3,2 d'après Velde, 1965
  - 7 : courbe univariante de kaolinite = diaspore + pyrophyllite de Hemley et al, 1980
  - 8 : position possible de la courbe 5 pour une activité de l'eau réduite à 0,7 (cas de la Pyrophyllite associée aux inclusions à  $\text{CO}_2$ ) extrapolée d'après Chatterjee, 1976 et Hemley et al, 1981.
- a, b, c : valeurs minimales du piégeage des inclusions  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl-cube de sel de Vanoise méridionale.

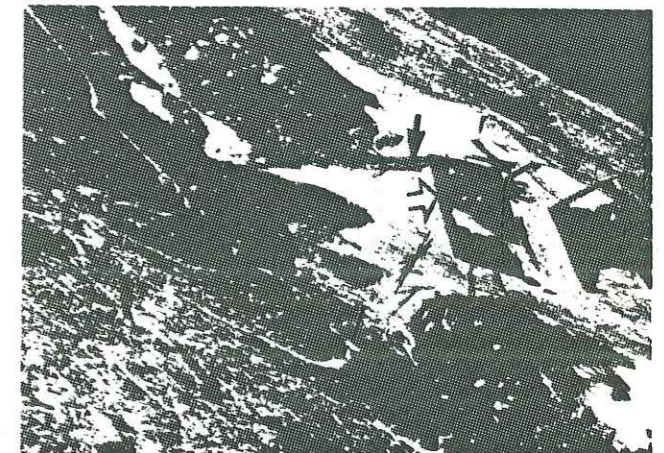
**PLANCHE 1** : Illustration de quelques paragenèses observées dans les méta-sédiments alumineux du Dogger Briançonnais en Vanoise ou Ligurie.  
En roche : photographies 1 à 4, en fente : photographies 5 à 8.

- 1 - grossissement x 200, lumière analysée, éch. Cdm 114/2 Col du Mone, Vanoise occidentale : association à Fe,Mgcarpholite 70%Mg (prisme losangique, section basale), chloritoïde (Cht, rosette noire), diaspore (Di), pyrophyllite, cookéite, phengite (phyllite blanche).
- 2 - grossissement x 50 : lumière analysée, éch. du Mt Antoroto, Ligurie (gisements méridionaux) : croissance tardive de grandes Fe,Mgcarpholites (flèches creuses, prismes noirs) et chloritoïde (flèche noire) dans une fissure précoce à pyrophyllite-chlorite-diaspore microcristallisés (zone blanche). La fissure affecte une bauxite rouge dans laquelle pyrophyllite, chlorite, diaspore, chloritoïde et Fe,Mgcarpholite sont également présents.
- 3 - grossissement x 50, lumière non analysée, éch. Por 777, Dent de la Portetta (Vanoise occidentale) : association à Fe,Mgcarpholite (grande gerbe), chloritoïde (minéraux noirs en petites gerbes ou en prisme), quartz (en blanc, faible relief), calcite (en blanc fort relief).
- 4 - grossissement x 125, lumière analysée, éch. Cdm 1142 : association à Fe,Mgcarpholite (flèche noire), chloritoïde (gerbes noires), cookéite, pyrophyllite, phengite (phyllites blanches) et diaspore (non visible sur la photo), surimposée à la structure pisolithique sédimentaire matérialisée par des oxydes.
- 5 - grossissement x 30, lumière non analysée, éch. Moraine du Merlet (Vanoise occidentale) : fente à diaspore (Di) en aiguilles disposées normalement aux épontes, muscovite (Mu) et hématite (en noir dans la fente). La roche apparaît opaque, c'est une bauxite rouge à chloritoïde, hématite, diaspore, muscovite. C'est dans ce type de diaspore qu'ont été mises en évidence des inclusions à eau salée (> 23,3% NaCl)(cf. Chapitre fluides).
- 6 - grossissement x 125, lumière analysée, éch. Prioux (Vanoise occidentale) : minéralisation à pyrophyllite (Py), calcite (Ca), quartz (en noir), cookéite (Co) dans une fente ouverte d'une bauxite rouge (en haut de la photo) à pyrophyllite-chloritoïde. On y remarque la succession d'une zone à cookéite en passage graduel avec la roche, une zone à pyrophyllite et la zone à calcite-quartz (voir Chapitre Fluides et Fig. 139).
- 7 - grossissement x 125, lumière analysée, éch. Prioux, fente à diaspore (Di), pyrophyllite (Py), cookéite (Co), paragonite (Pa); l'éponte est au bas de la photo, le coeur de la fente en haut (voir Chapitre Fluides et Fig. 139).
- 8 - grossissement x 500, lumière analysée, détail d'un diaspore de la photo 7 montrant la croissance tardive du diaspore vis-à-vis de la pyrophyllite dont les "fantômes" sont visibles dans le diaspore.

P1



Di Cht 1



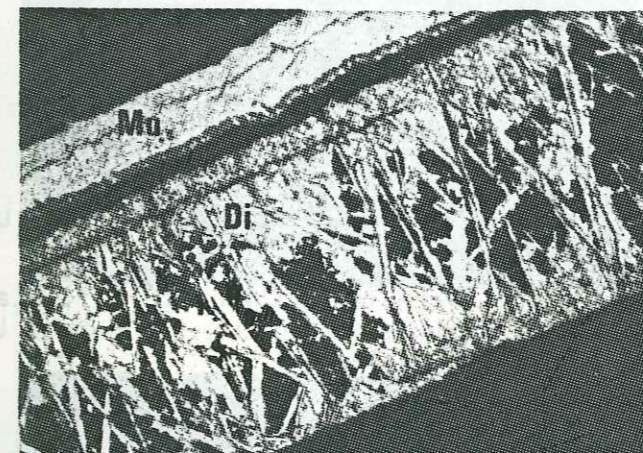
2



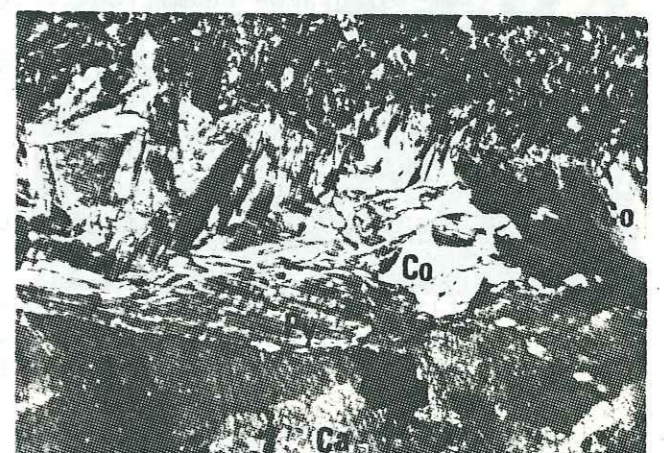
3



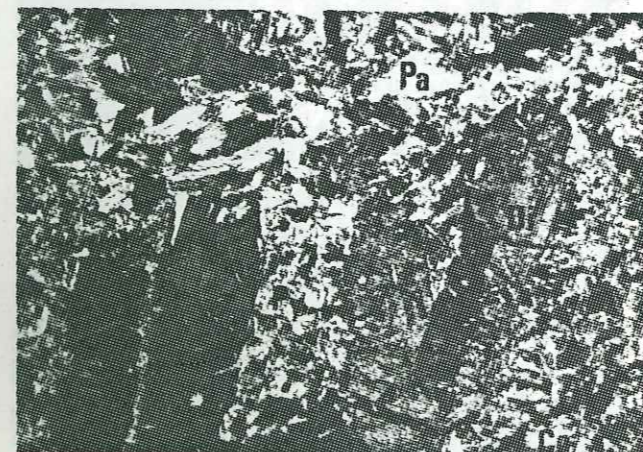
4



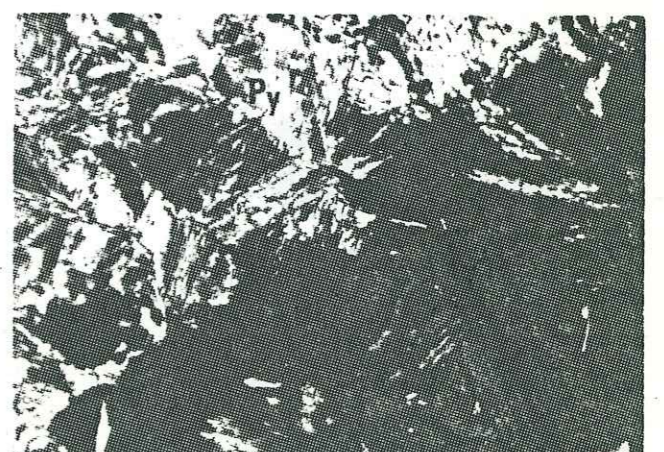
5



6



7



8

PLANCHES MO 1 et MO 2 : Clichés de microdiffraction électronique effectués sur le kérogène associé aux phases métamorphiques du Dogger de l'Aiguille de Chanrossa (Vanoise méridionale) (voir également Planche MO 4 et texte).

MO 1 : Matériel le moins organisé : kérogène, orientation à petite distance.

- 1ère particule :

- 1 - Image en fond clair
- 2 - diagramme de microdiffraction
- 3 - image en fond noir 002
- 4 - image en fond noir 002 rotation du diaphragme-objectif de 90° sur l'anneau 002, vis-à-vis du cliché 3

- 2ème particule :

- 5 - image en fond noir 002
- 5 - image en fond noir 002 : une orientation à grande distance est visible en bas à droite de la photo. Cette orientation pourrait être en continuité avec l'orientation à petite distance.
- 6 - diagramme de microdiffraction.

MO 2 : Matériel le mieux organisé : anthracite, orientation à grande distance statistiquement homogène.

- 1ère particule :

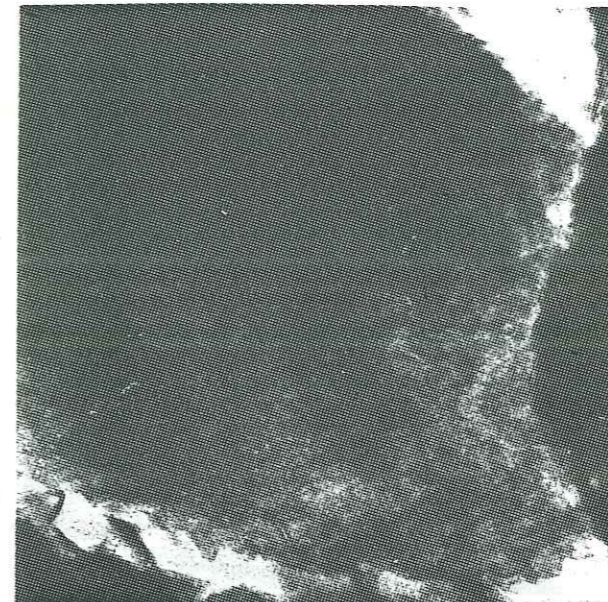
- 1 - fond clair
- 2 - fond noir 002

- 2ème particule :

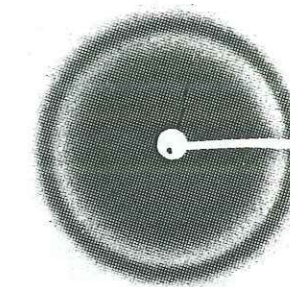
- 3 - fond clair
- 4 - diagramme de microdiffraction
- 5 - fond noir 002
- 6 - fond noir 002 avec rotation de 90° du diaphragme-objectif

PLANCHE MO 3 : Clichés de fluorescence de migrabitumes sous excitation UV (clichés B. Alpern).

Fissures à migrabitumes de l'échantillon tectonisé A Chan 7803 (cf. Planche MO 4, clichés 1, 2 et 3). Largeur des fissures 50 à 100  $\mu$ . En noir : les phases silicatées, en jaune et vert : les migrabitumes.



1

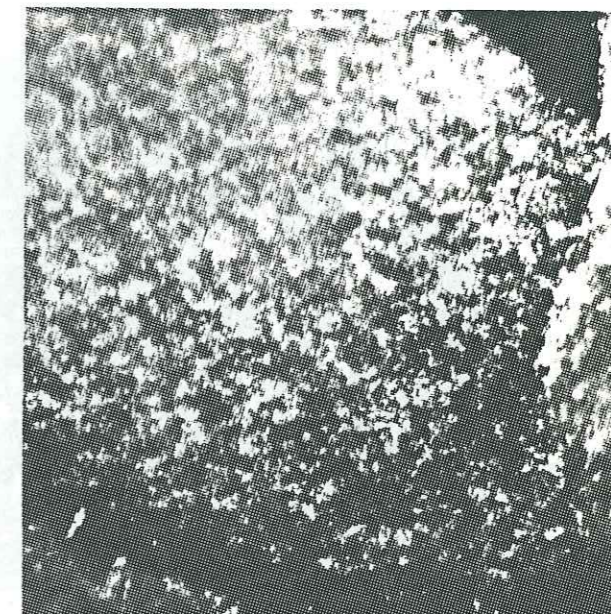


2

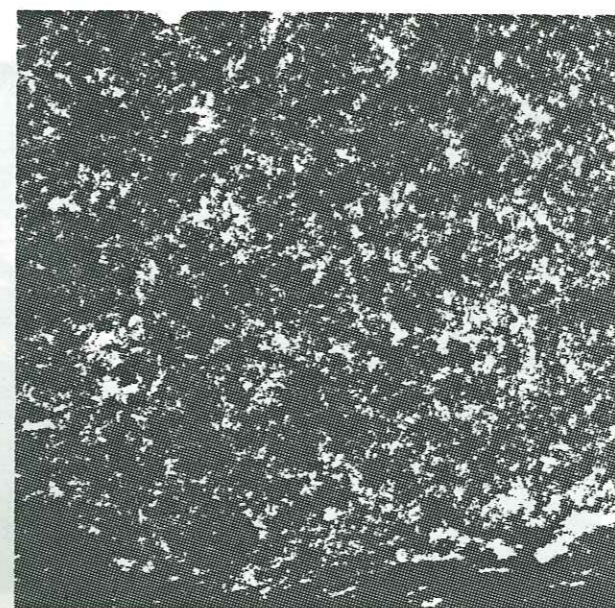
660 Å



3

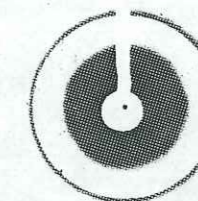


4

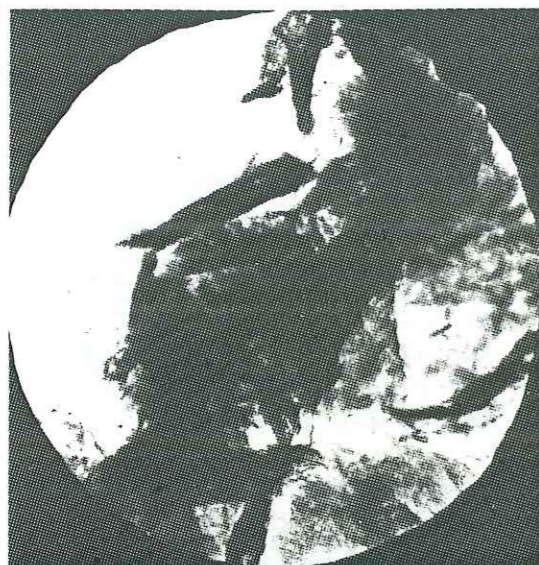


600 Å

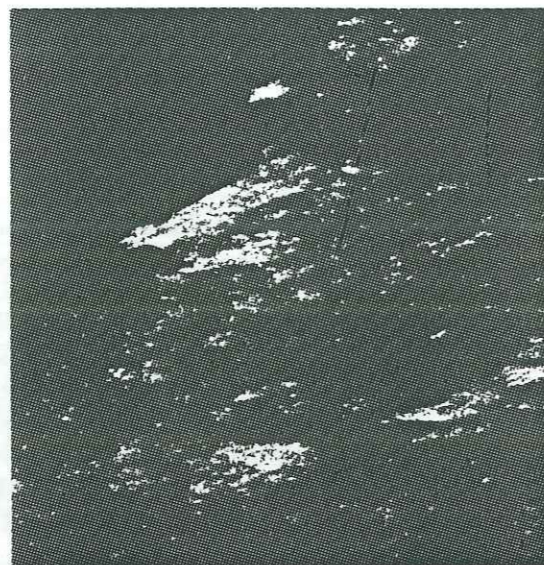
5



6



1

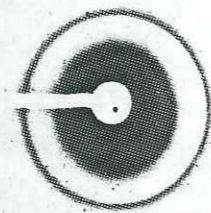


2

1000 Å



3



4



5

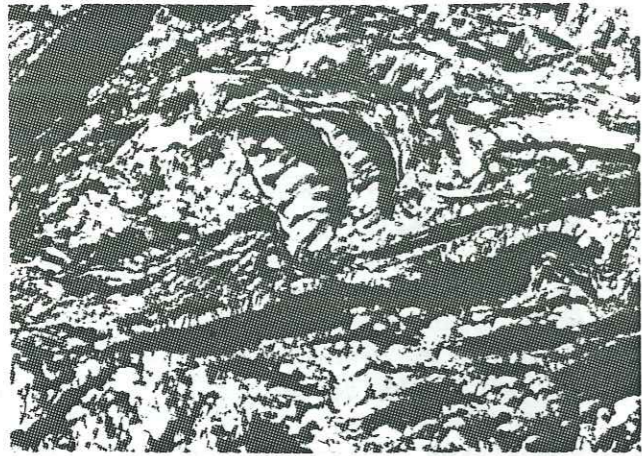


6

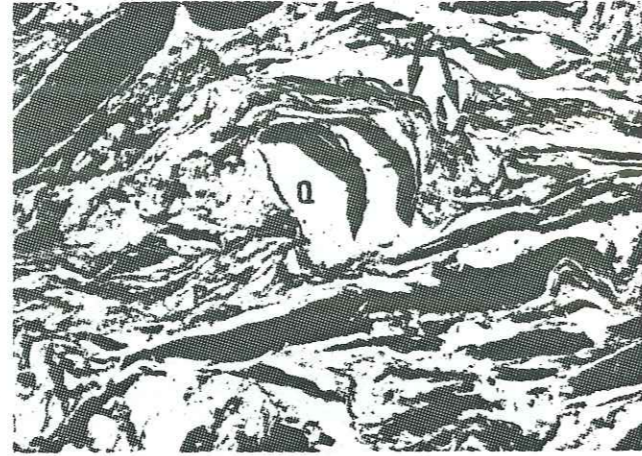
1000 Å

**PLANCHE MO 4** : Illustration de quelques aspects de la matière organique rencontrée dans les métasédiments alumineux des Aiguilles de Chanrossa (Vanoise occidentale).

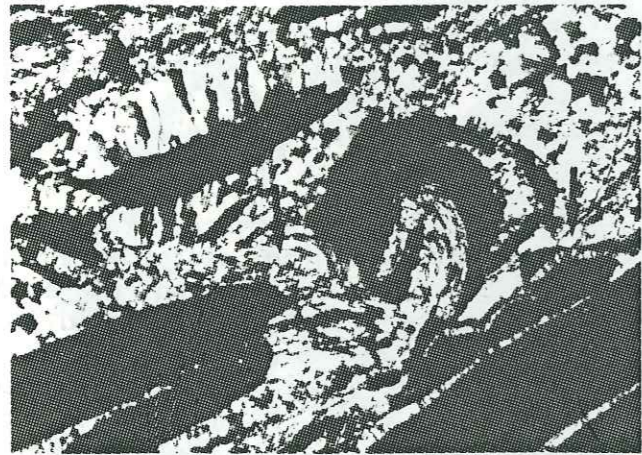
- 1, 2 et 3 - Grossissement x 20, lumière analysée 1 et 3, et lumière non analysée 2 : Gisement tectonisé placé le plus haut sur l'arête. Plages de matière organique noire microtectonisées et associées aux minéraux : quartz (Q), phengite (P), FeMgcarpholite (flèches noires sur cliché 3). Ce matériel organique est constitué d'un mélange de kérogène et de métaantracite (voir microdiffraction électronique) associé à du soufre (optiquement non visible). Des filonnets de migrabitumes plus tardifs intersectent les structures, ils sont visibles sur le cliché 2 (flèche noire) (cf également la planche de fluorescence en couleur).
- 4 - Grossissement x 1300, lumière analysée : gisement non tectonisé le plus bas, inclusion à hydrocarbure (flèche creuse) dans une lawsonite (Law). Une seule gouttelette d'huile est discernable en ménisque sur le bord gauche inférieur de l'inclusion. Py : pyrophyllite, C : FeMgcarpholite, Q : quartz. Echantillon Chan 783.
- 5 - Même gisement que 4, éch. Chan 782 (grès calcaire au sommet du gisement) inclusion d'une trentaine de microns (dans la longueur) contenant :
- a : hydrocarbure solide de couleur vert "chlorophylle",
  - b : eau
  - c : hydrocarbure fondant à + 28°C
  - d : hydrocarbure liquide à la température de la pièce, une bulle de vapeur d'eau à fort mouvement brownien non discernable sur le cliché mais provoquant la zone d'ombre floue entre a et d.
- L'espace entre les quartz est rempli par des bitumes noirs ou jaunes.
- 6 - Même roche que 5, inclusion d'une dizaine de microns (flèche creuse) contenant deux gouttelettes d'huile, de l'eau et une bulle de vapeur mobile (non visible sur le cliché). Les flèches noires indiquent d'autres inclusions à hydrocarbures moins bien visibles sur le cliché, les petites inclusions en bas à droite ne contiennent que de l'eau.



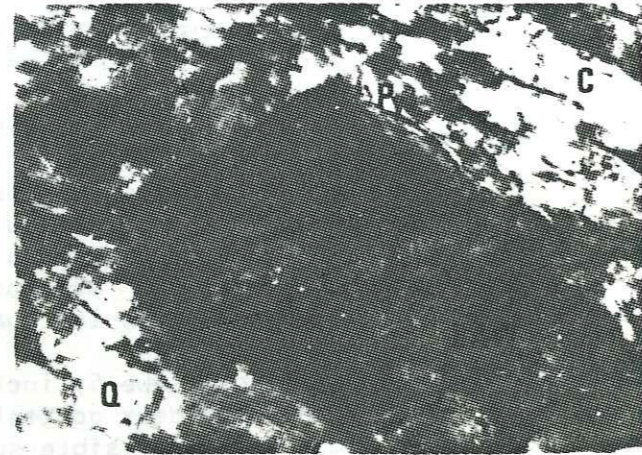
1



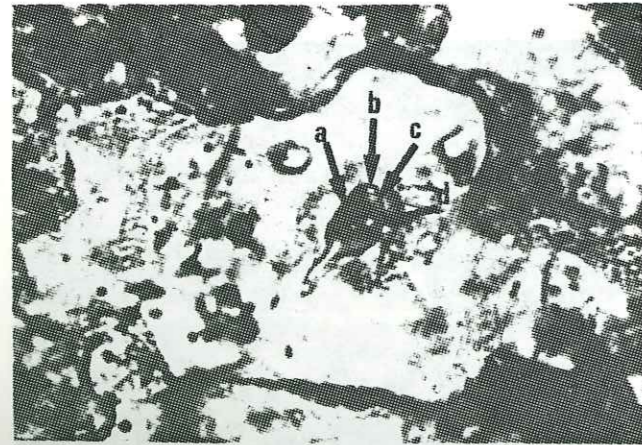
2



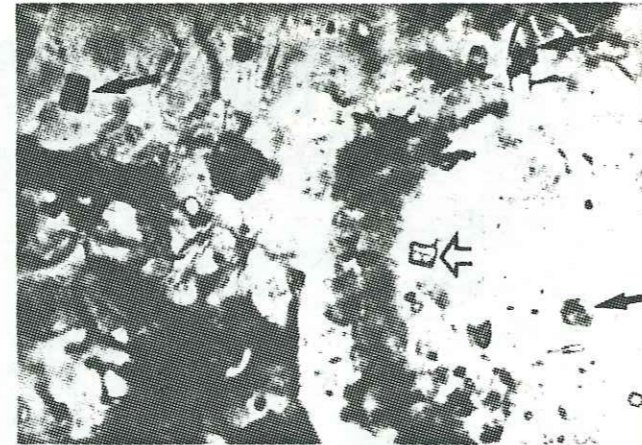
3



4



5

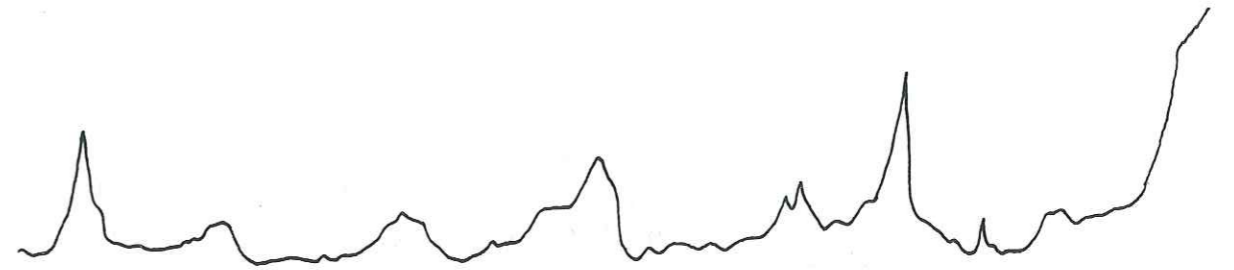


6

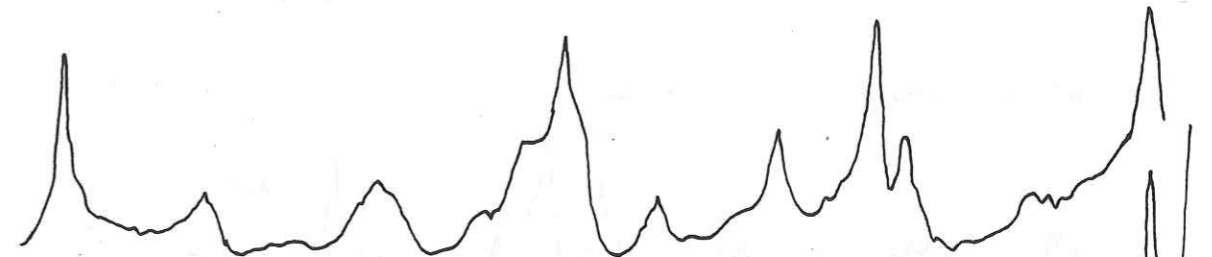
**FIGURES**

DEUXIEME PARTIE

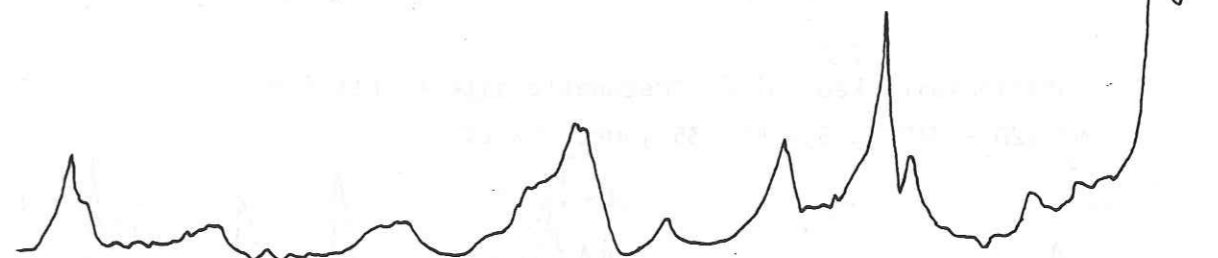
N° 193 - 290-300°C, 4 kb, 4 jours "métahalloysite"



N° 50 - 300°C, 3,5 kb, 41 jours métahalloysite-chlorite



N° 48 - 400°C, 3,8 kb, 19 jours métahalloysite-chlorite



métahalloysite-chlorite ou chlorite di-trioctaédrique ?

N° 219 - 480°C, 8 kb, 7 jours

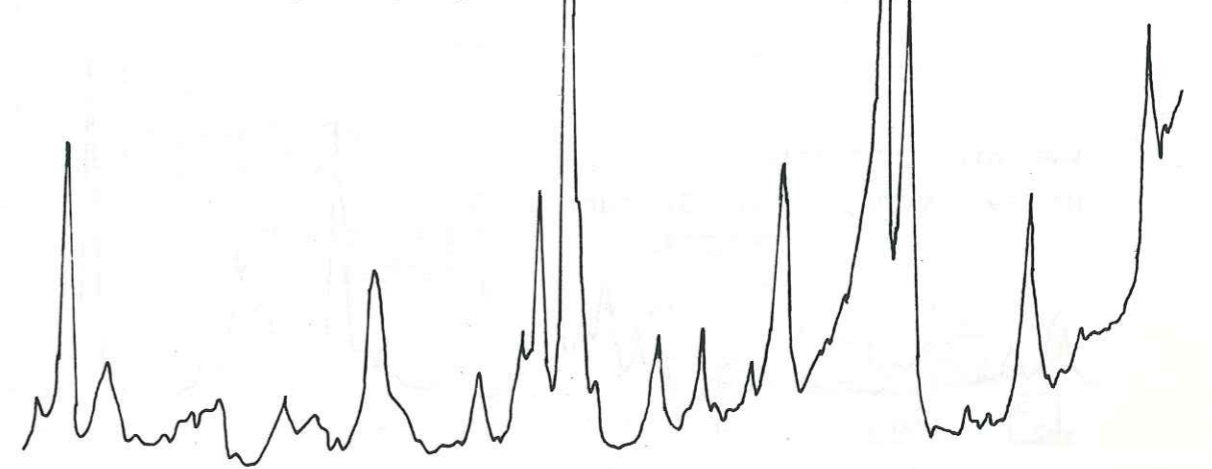
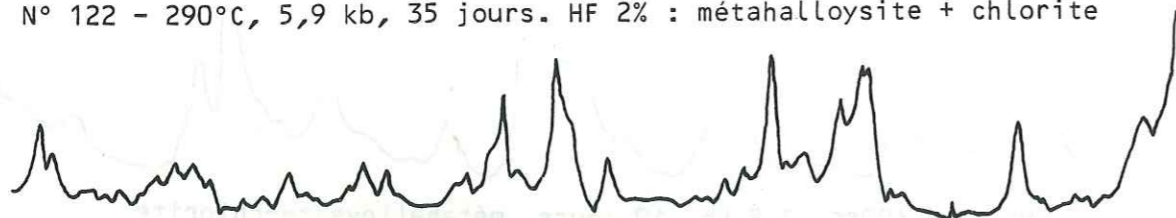


Figure II<sub>1</sub> : Spectres de diffraction des RX de l'assemblage argileux néoformé à moins de 15 kb et à diverses températures dans le système  $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgOH}_2\text{O}$ . G : germe de Mgcarpholite.

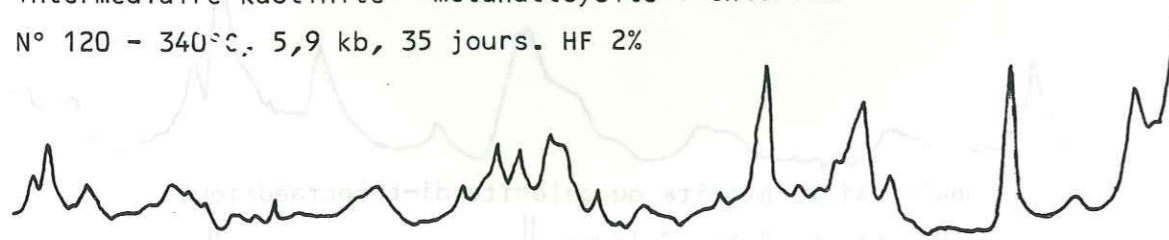
N° 125 - 240°C, 5,9 kb, 35 jours. HF 4% : "métahalloysite"



N° 122 - 290°C, 5,9 kb, 35 jours. HF 2% : métahalloysite + chlorite



intermédiaire kaolinite - métahalloysite + chlorite  
N° 120 - 340°C, 5,9 kb, 35 jours. HF 2%



kaolinite + chlorite  
N° 119 - 350°C, 5,9 kb, 35 jours. HF 4%

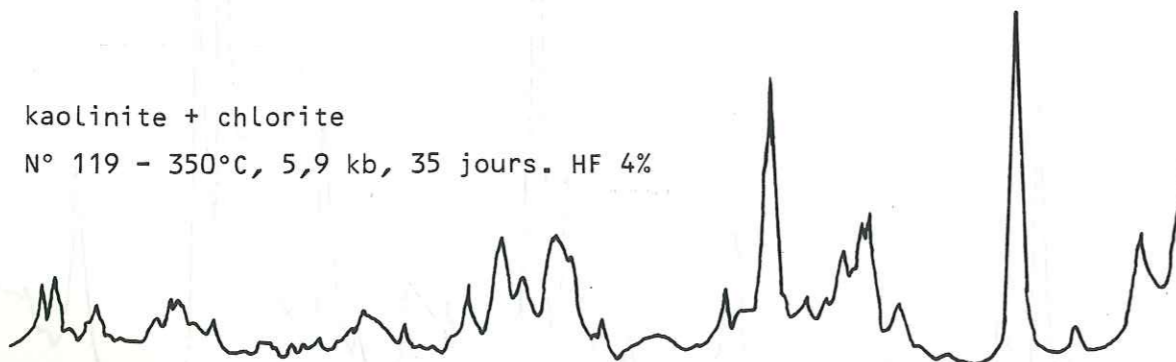


Figure II<sub>2</sub> : Spectres de diffraction de l'assemblage argileux néoformé dans le système  $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})\text{H}_2\text{O}$  en présence de HF 2% et 4%, mettant en évidence le développement de la kaolinite à partir de la métahalloysite en fonction de la température

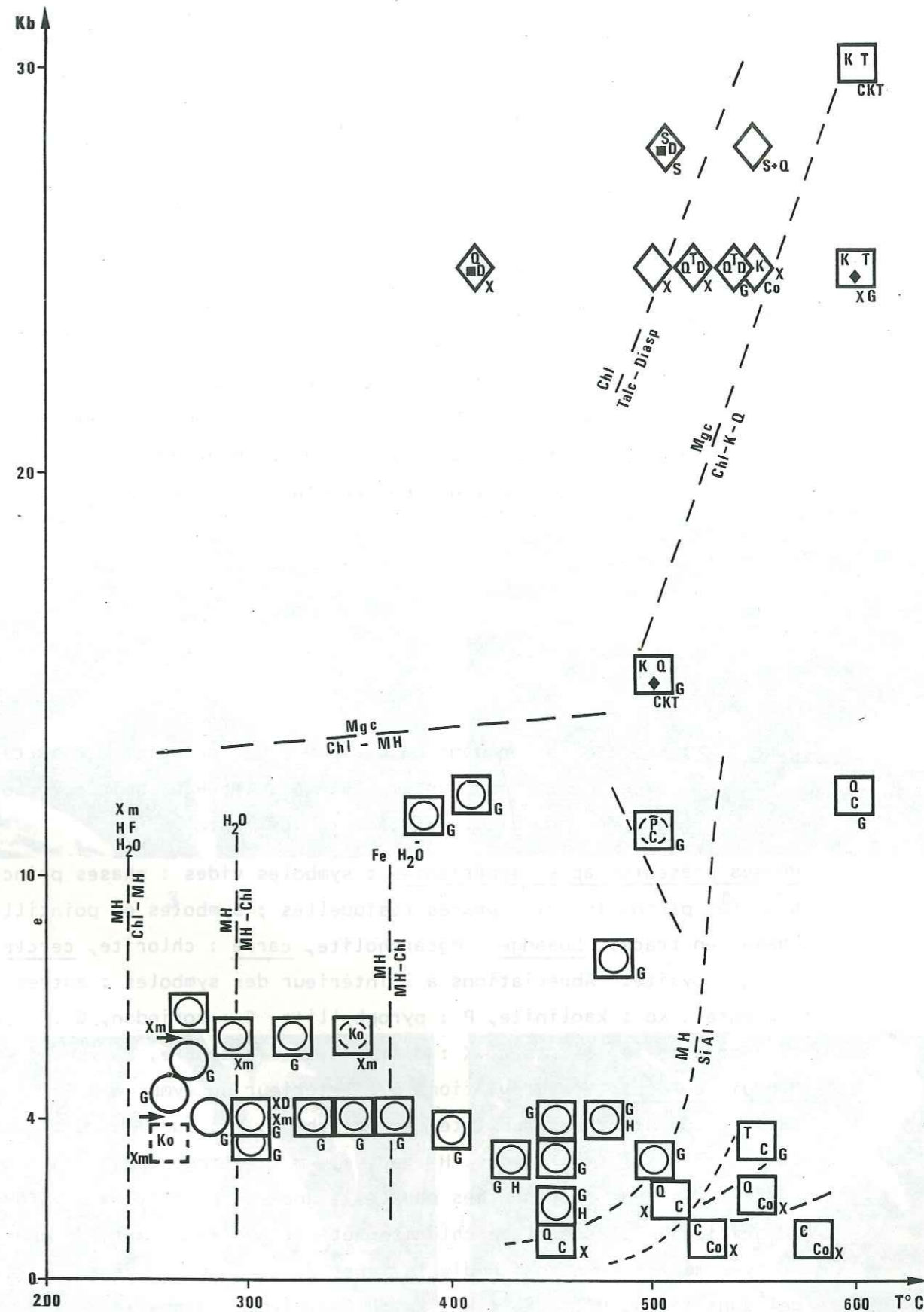


Fig. II<sub>3</sub> : voir légende page suivante.

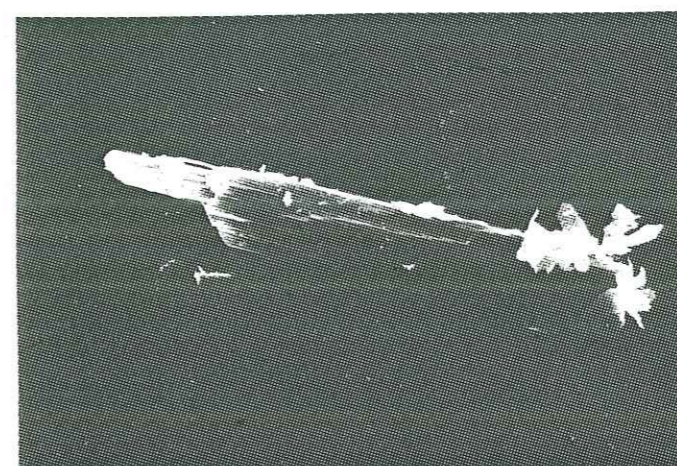


Figure II<sub>4</sub> : Microphotographies en microscopie électronique des produits de l'expérience 52 menée sur une poudre de FeMgcarpholite en présence d'HCl (450°C, 3,8 kb, 28 jours).

Les valeurs en microns indiquées au bas de chaque photographie correspondent à 1 cm sur l'épreuve.

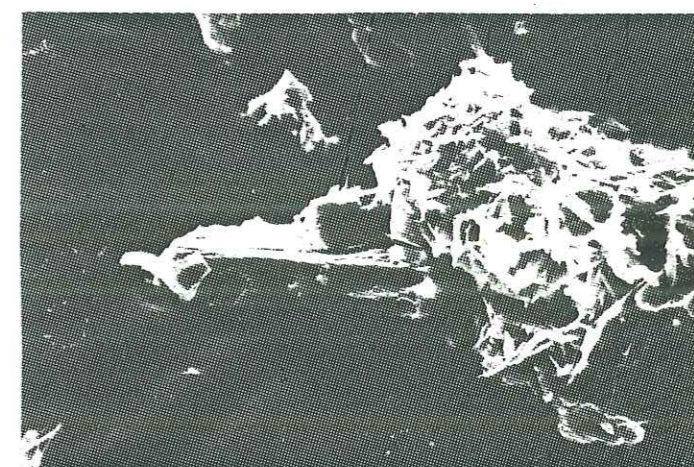
1 et 2 : bouquets de phyllites de type chlorite en bout de prisme de FeMgcarpholite.

3 à 6 : aspects de la phase SiAl<sub>mix</sub> (cf texte). 3 : sphérule de plaquettes de type diaspore, 5 : association de deux cristaux comparable à la macle du diaspore en contact avec une FeMgcarpholite, 4 et 6 : fibres de composition SiAl "fichées" dans les clivages des cristaux de FeMgcarpholite. Les analyses de ces phases sont présentées dans le tableau II<sub>23</sub>.



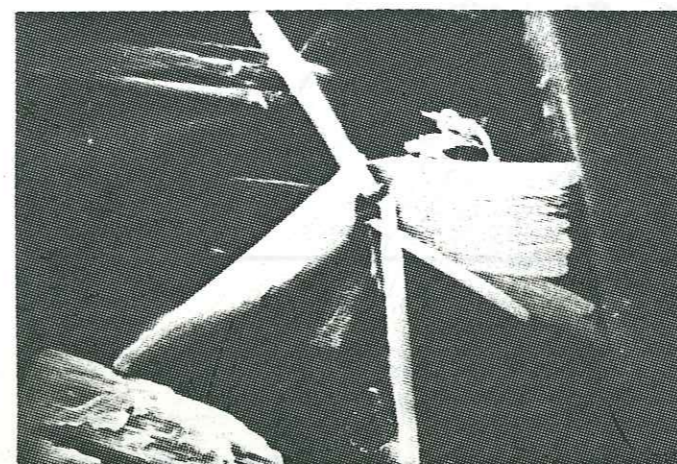
10μ

1



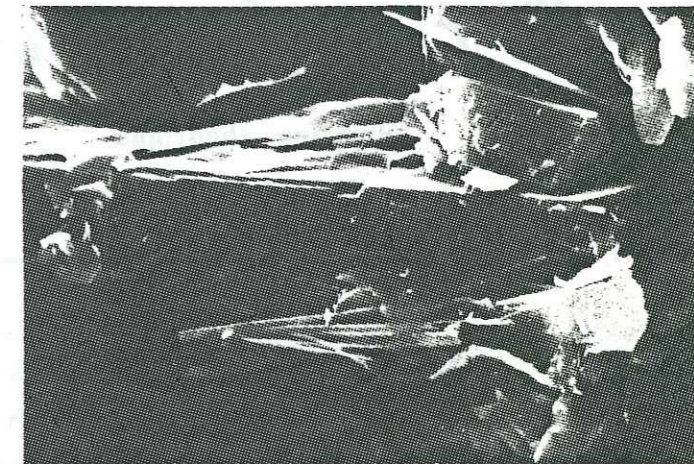
20μ

2



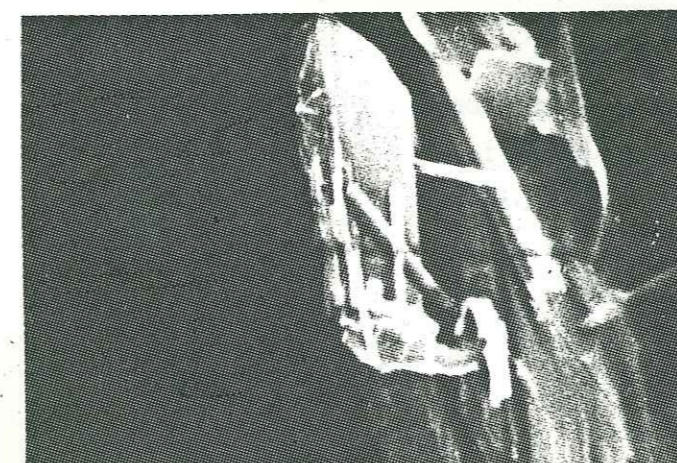
10μ

3



4μ

4



2μ

5



10μ

6

← Figure II<sub>3</sub> : Représentation dans un champ P-T des principaux résultats expérimentaux du système  $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgOH}_2\text{O}$ , soit pur, soit en présence d'autres éléments (cf texte).

- Phases présentes après expériences : symboles vides : phases principales ; symboles pleins (noir) : phases résiduelles ; symboles en pointillés : phases en traces. Losange : Mgcarpholite, carré : chlorite, cercle : métahalloysite. Abréviations à l'intérieur des symboles : autres phases présentes, Ko : kaolinite, P : pyrophyllite, C : corindon, Q : quartz, Co : cordierite, T : talc, K : disthène, D : diaspore, S : sudoïte.
- Produit au départ : abréviations à l'extérieur du symbole : G : gel, CKT : association Mgcarpholite-talc-disthène, S : sudoïte, Q : quartz, Co : cordierite, X : oxydes, H : acide, Xm : mélange oxydes-magnésite.
- Les limites sont représentées par les lignes en pointillés : MH/MH-chl : apparition de l'assemblage chlorite-métahalloysite à partir d'une argile de type métahalloysite pour divers types de produits de départ : H<sub>2</sub>O : gel dans l'eau, HF : gel + HF, Xm<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>O : oxydes-magnésite + eau, Fe-H<sub>2</sub>O : gel Fe + eau.
- Autres limites : MH : métahalloysite, Chl : chlorite, SiAl : association quartz-corindon, K : disthène, Q : quartz, Diasp : diaspore.

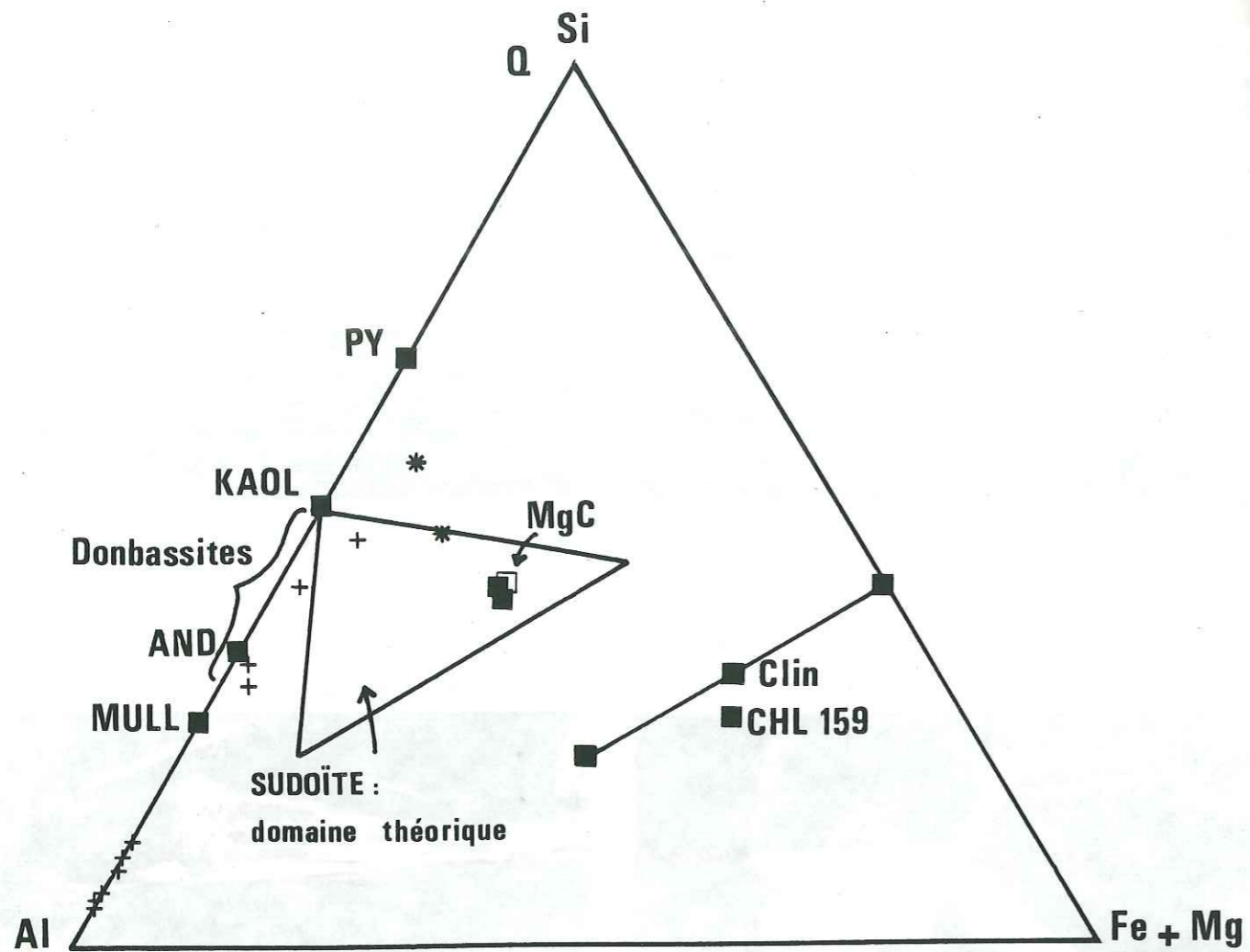


Figure II<sub>5</sub> : Représentation des compositions des phases néoformées de l'expérience 52 en présence d'HCl.

MgC : carré vide = FeMgcarpholite au départ, carré noir = FeMgcarpholite parés expérience. Croix : fibres et plaquettes de type  $SiAl_{mix}$ , astérisque : minéraux type chlorite (cf Figure II<sub>4</sub> et Tableau I<sub>23</sub>). Autres minéraux : Py : pyrophyllite, Kaol : kaolinite, And : andalousite, Mull : mullite, Dia : diaspore, Q : quartz, Clin : clinochlore, Chl<sub>159</sub> : chlorite de l'expérience 159.

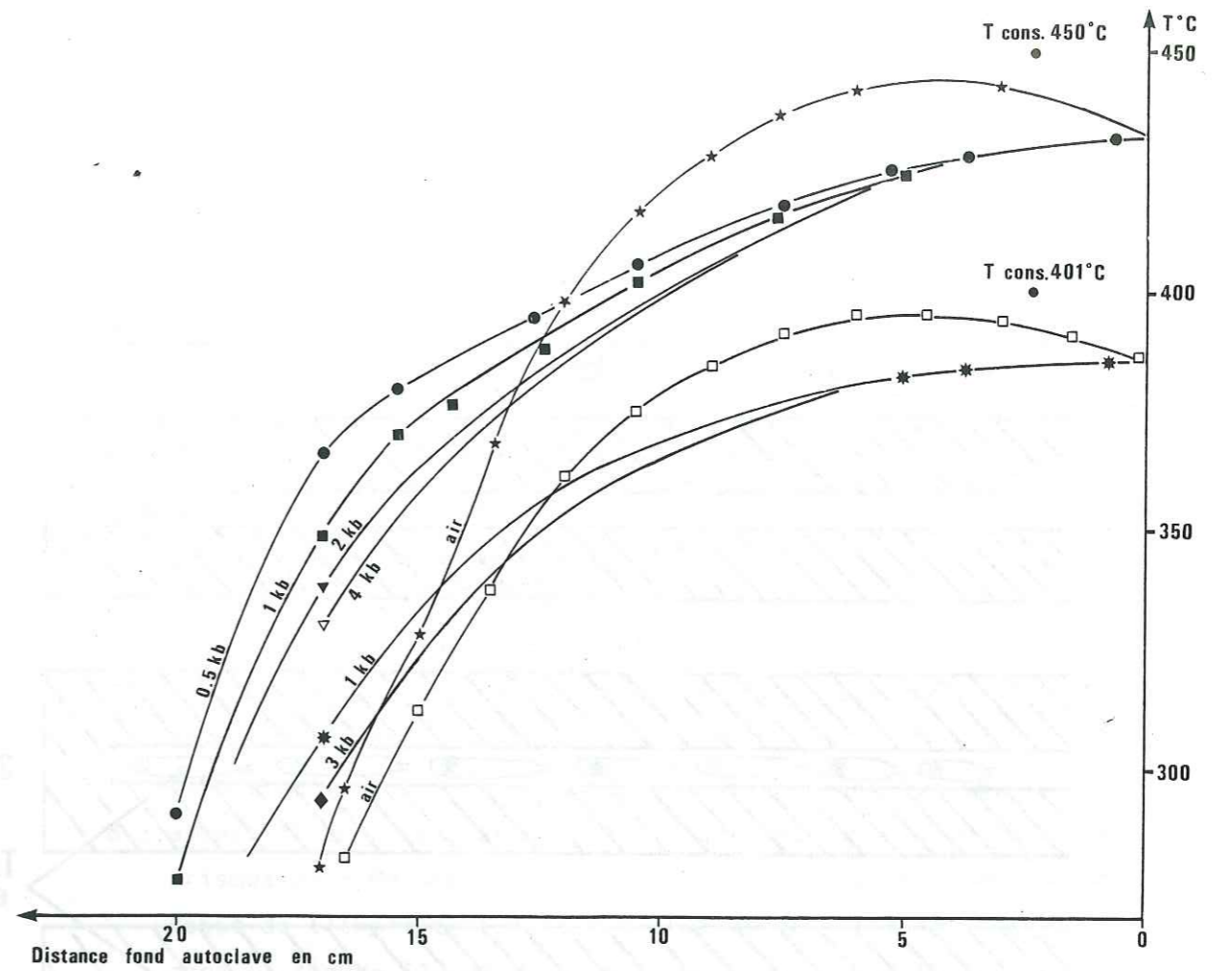


Figure II<sub>6</sub> : Gradient thermique dans les autoclaves à joint froid en fonction de la température de consigne (Tcons) et de la pression.

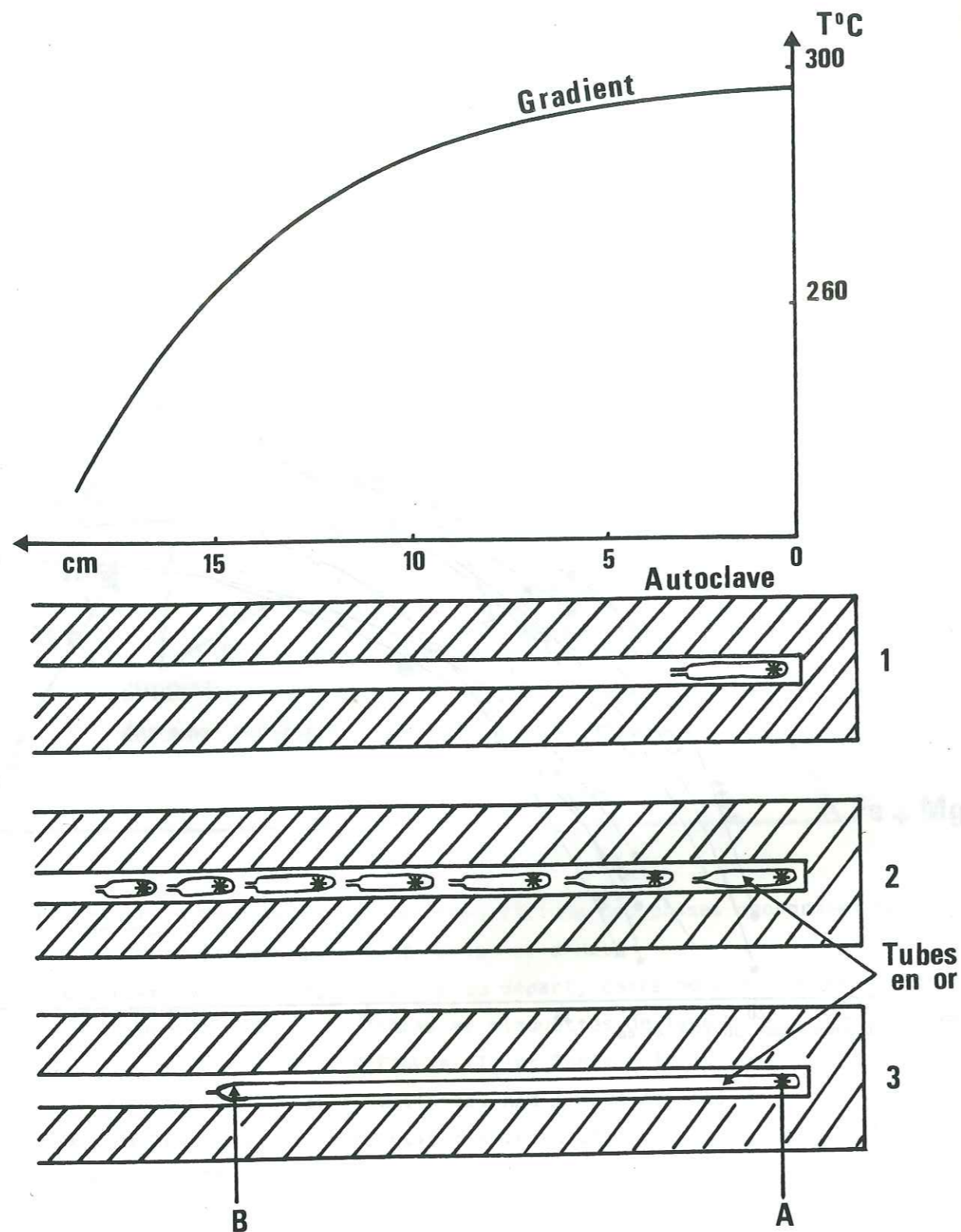


Figure II<sub>7</sub> : Schéma des différents systèmes utilisés dans les expériences effectuées en système convectif. En haut : exemple de gradient à 300°C - 3 kb. En bas, système :

- 1) convectif ouvert à 1 tube,
- 2) convectif ouvert à 7 tubes,
- 3) convectif fermé.

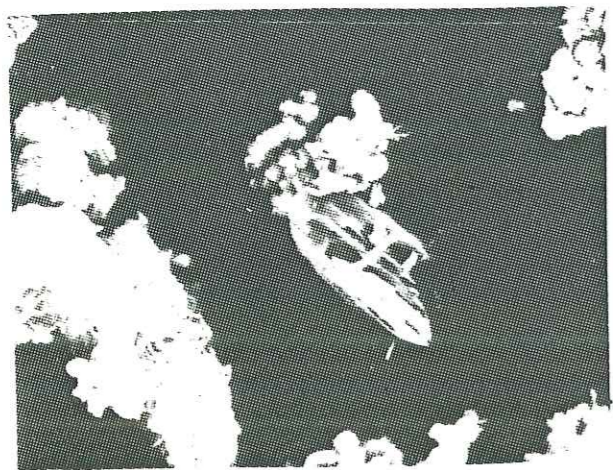
Astérisque : poudre de FeMgcarpholite au départ, A : point de néoformation de la chlorite, B : point de néoformation de la kaolinite.

Figure II<sub>8</sub> : Microphotographies au microscope électronique à balayage des produits de l'expérience 159 effectuée en système convectif entre 300 et 260°C à 3 kb durant six mois sur une poudre de FeMgcarpholite placée au point chaud du tube (Pt A Figure II<sub>7-3</sub>).

La valeur en microns représente 7 à 8 mm sur les photos.

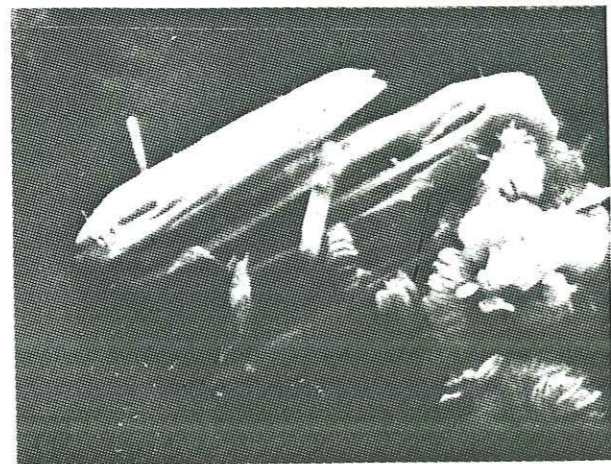
- 1 : reste d'un des quelques rares cristaux de FeMgcarpholite qui avaient été déposés au début de l'expérience au point froid du tube (Pt B Figure II<sub>7-3</sub>) en association avec des paquets de chlorite et de kaolinite provenant de sa destruction.
- 2 et 4 : gros plan sur ce prisme montrant très clairement les figures de dissolution de la FeMgcarpholite et la néoformation de plaquettes de kaolinite.
- 3 : fragment d'un des nombreux rouleaux de kaolinite pure néoformée au point froid du tube (Pt B).
- 5 et 6 : gros plan sur le coeur de ce rouleau montrant la disposition des cristaux de kaolinite en plaquettes.
- 7 et 8 : pseudomorphose par la chlorite des prismes de FeMgcarpholite disposés au point chaud du tube (Pt A).
- 7 : aspect de la chlorite en bordure d'une pseudomorphose,
- 8 : aspect global des pseudomorphoses qui ont gardé l'enchevêtrement des prismes de FeMgcarpholite tels qu'ils étaient dans leur poudre au début de l'expérience (les analyses de ces produits sont présentées dans la figure II<sub>9</sub> et dans les tableaux II<sub>27</sub> et II<sub>29</sub>).

INSTITUT DE GÉOLOGIE  
DOCUMENTATION  
RUE MAURICE-GIGNOUX  
P 38031 GRENOBLE CEDEX  
TEL. (76) 87.46.43



10 $\mu$

1



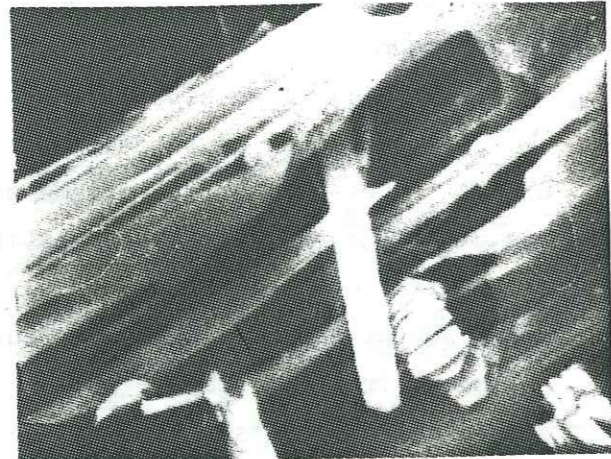
4 $\mu$

2



20 $\mu$

3



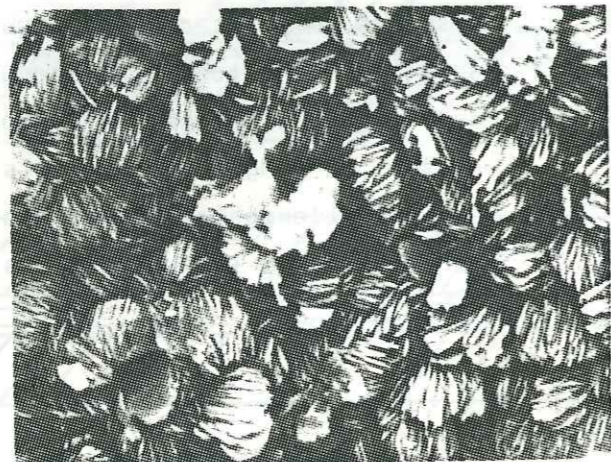
2 $\mu$

4



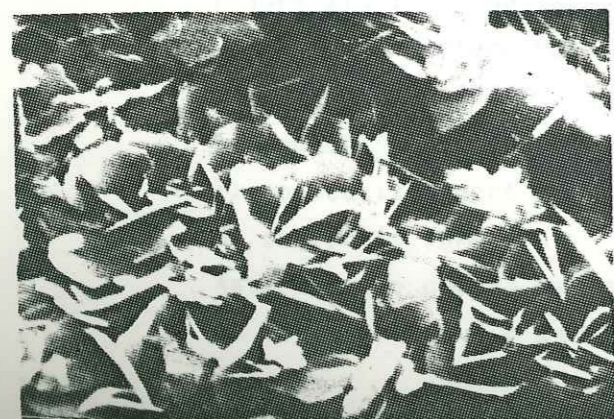
2 $\mu$

5



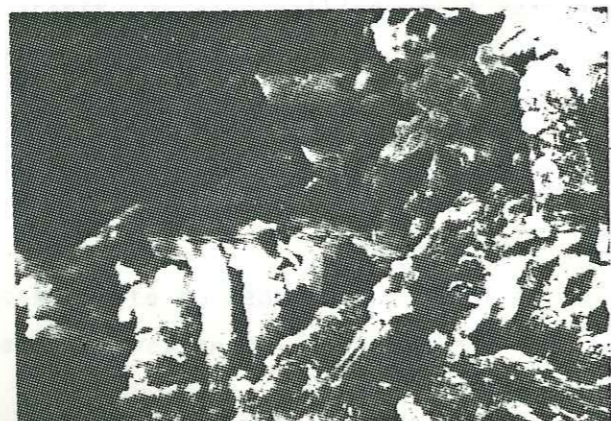
4 $\mu$

6



4 $\mu$

7



20 $\mu$

8

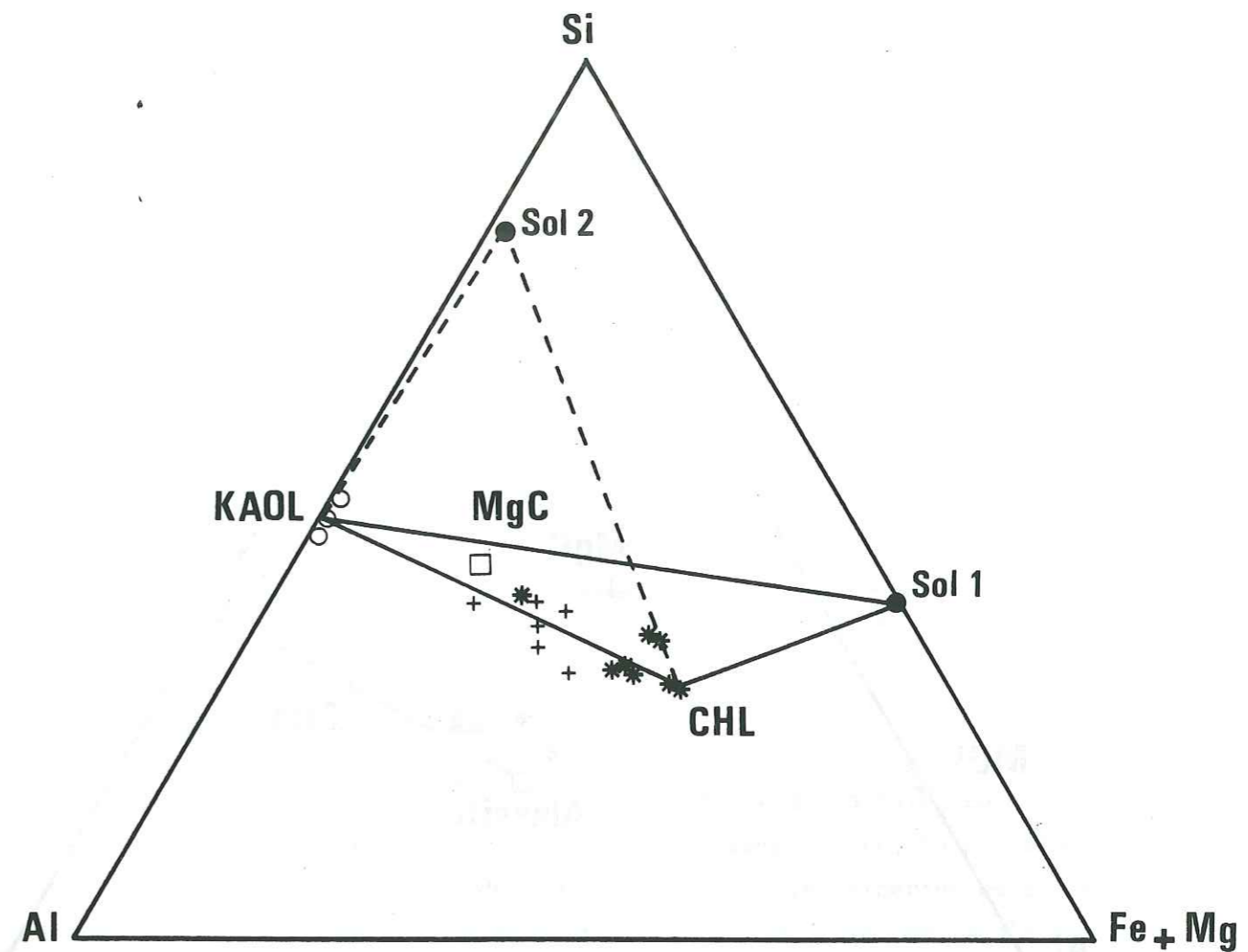


Figure II<sub>9</sub> : Représentation des produits de l'expérience n° 159 effectuée en système convectif entre 300° et 260°C dans un tube scellé de 15 cm (cf Fig. II<sub>7-3</sub>).

Astérisque : chlorite de pseudomorphose de la FeMgcarpholite au point chaud (A) (chlorites Figure II<sub>8</sub>, photos 7 et 8).

Croix : compositions intermédiaires entre celle de la chlorite et celle de la FeMgcarpholite obtenues au point froid du tube (B) sur des grains de FeMgcarpholite en voie de dissolution et pseudomorphosés par la chlorite (photos 1, 2 et 4, Fig. II<sub>7</sub>). Cercles : kaolinite au point froid du tube (photos 3, 5 et 6, Fig. II<sub>7</sub>). Sol : composition de la solution 1 : expérience 159 (6 mois), 2 : expérience 166 (2 mois).

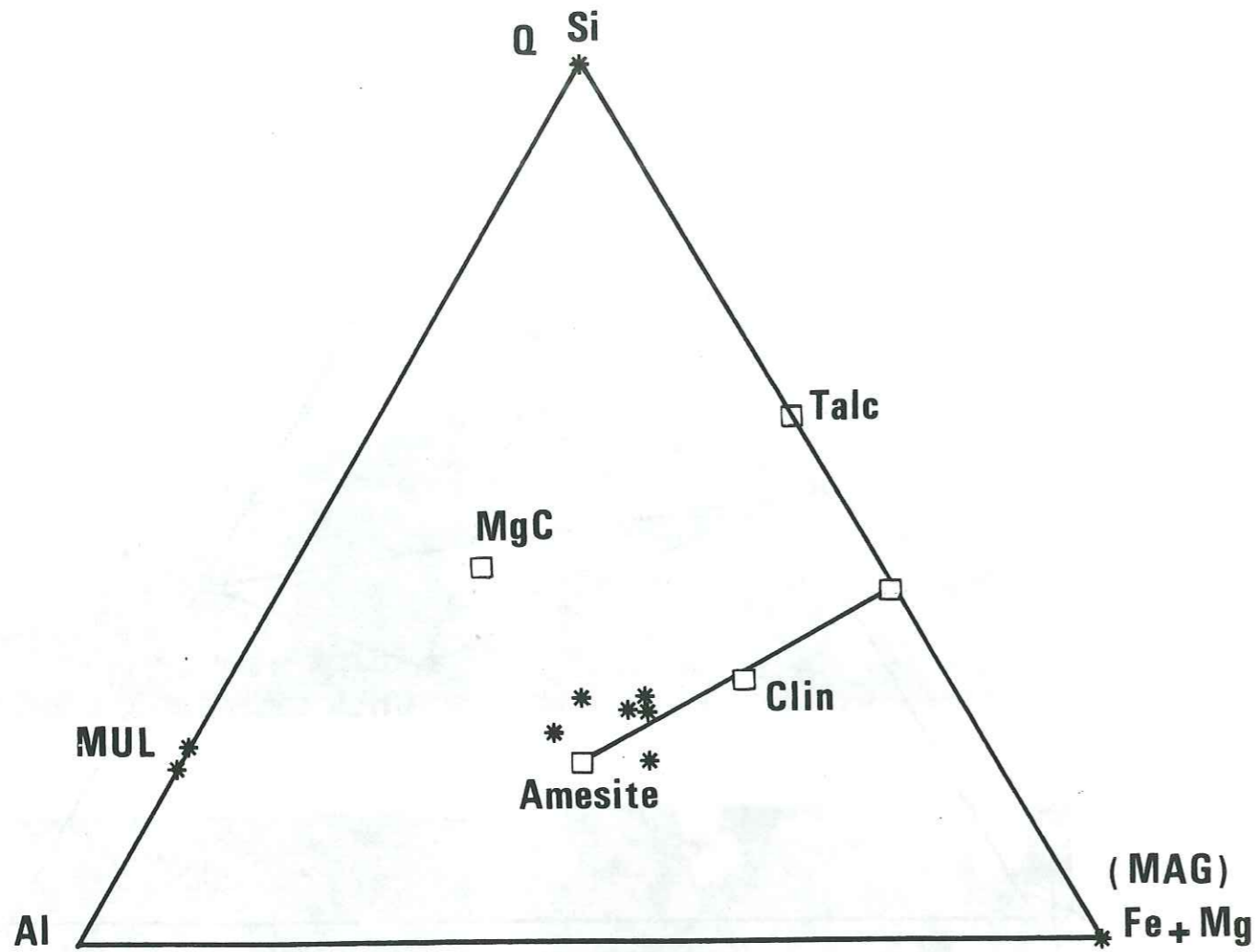


Figure II<sub>10</sub> : Représentation des produits (\*) de l'expérience 126 effectuée en système convectif clos (Fig. II<sub>7-3</sub>) entre 500 et 390°C à 2,7 kb en 38 jours (cf texte et tableau II<sub>30</sub>).

Carrés vides : minéraux théoriques non rencontrés dans l'expérience.  
 Q : quartz, Mul : mullite, Mag : magnétite, MgC : FeMgcarpholite au départ, Clin : clinocllore.

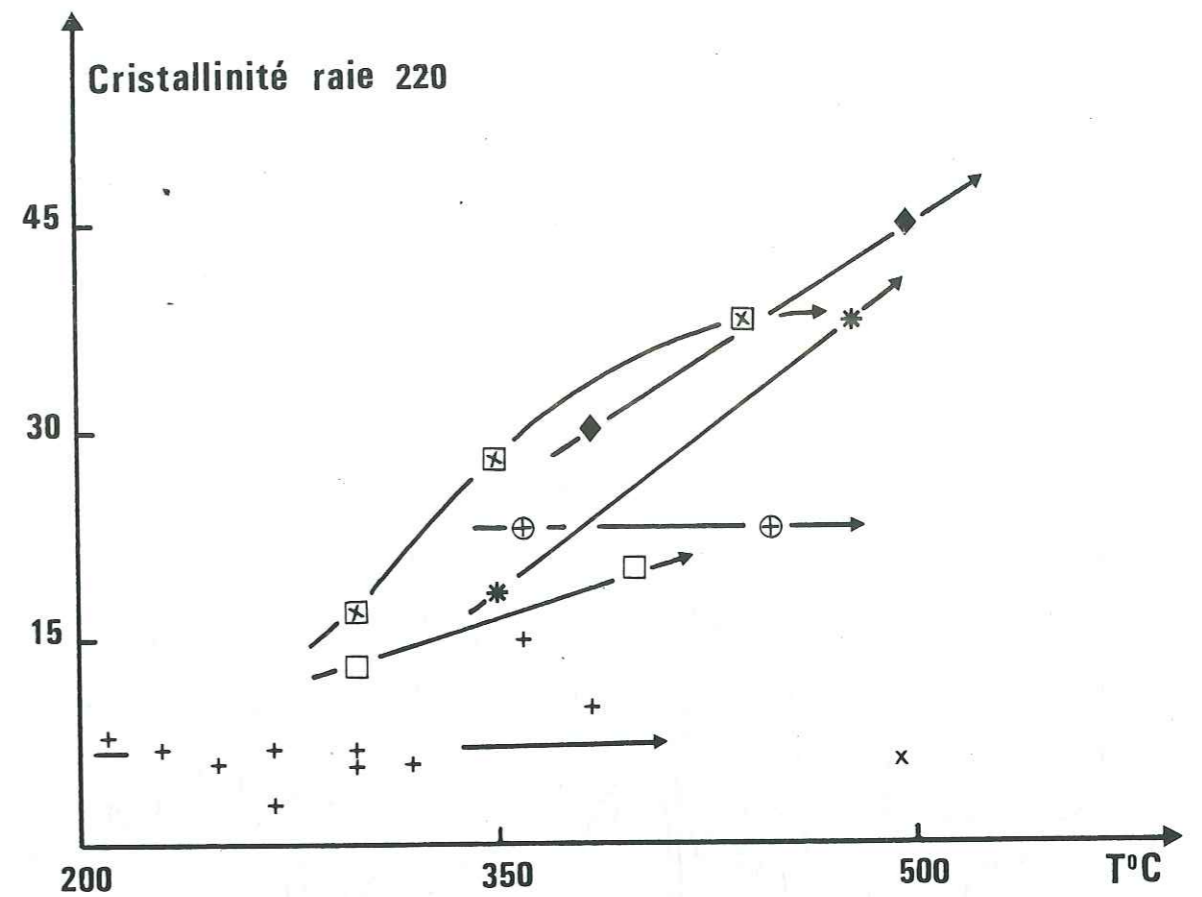


Figure II<sub>11</sub> : Relations entre la cristallinité de la raie 220 de la FeMgcarpholite néoformée, la température, la pression et la durée de l'expérience dans les expériences effectuées sur la FeMgcarpholite ultra-broyée en faible volume d'eau. Expériences à :

- x : 4 kb en 10 minutes
- + : 4 kb, 14 jours
- ⊕ : 4 kb, 72 jours
- : 5,5 kb, 1 heure
- ⊗ : 5,5 kb, 72 jours
- \* : 8-9 kb, 7 jours
- ♦ : 11 kb, 5 et 8 jours

Les flèches symbolisent l'évolution de la cristallinité de la raie 220 en fonction de la température dans des expériences ayant la même durée et la même pression.

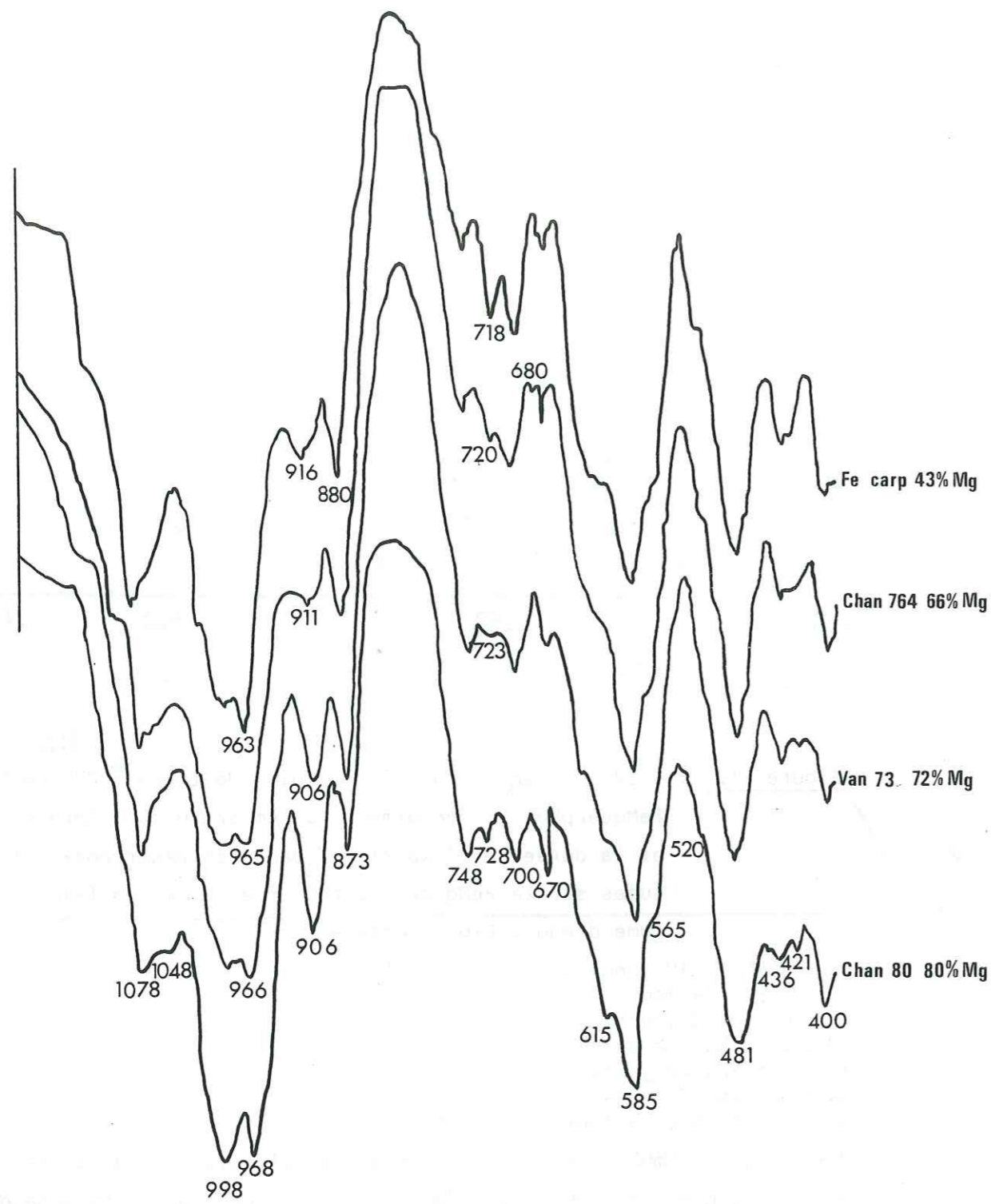


Figure II<sub>12</sub> : Spectres infrarouges de FeMgcarpholites naturelles ayant des rapports Mg/Mg + Fe en % variables.  
 Fecarp : carpholite de Calabre (échantillon obligeamment fourni par Beunk). Les autres échantillons proviennent de la Vanoise (cf texte).  
 Longueurs d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ .

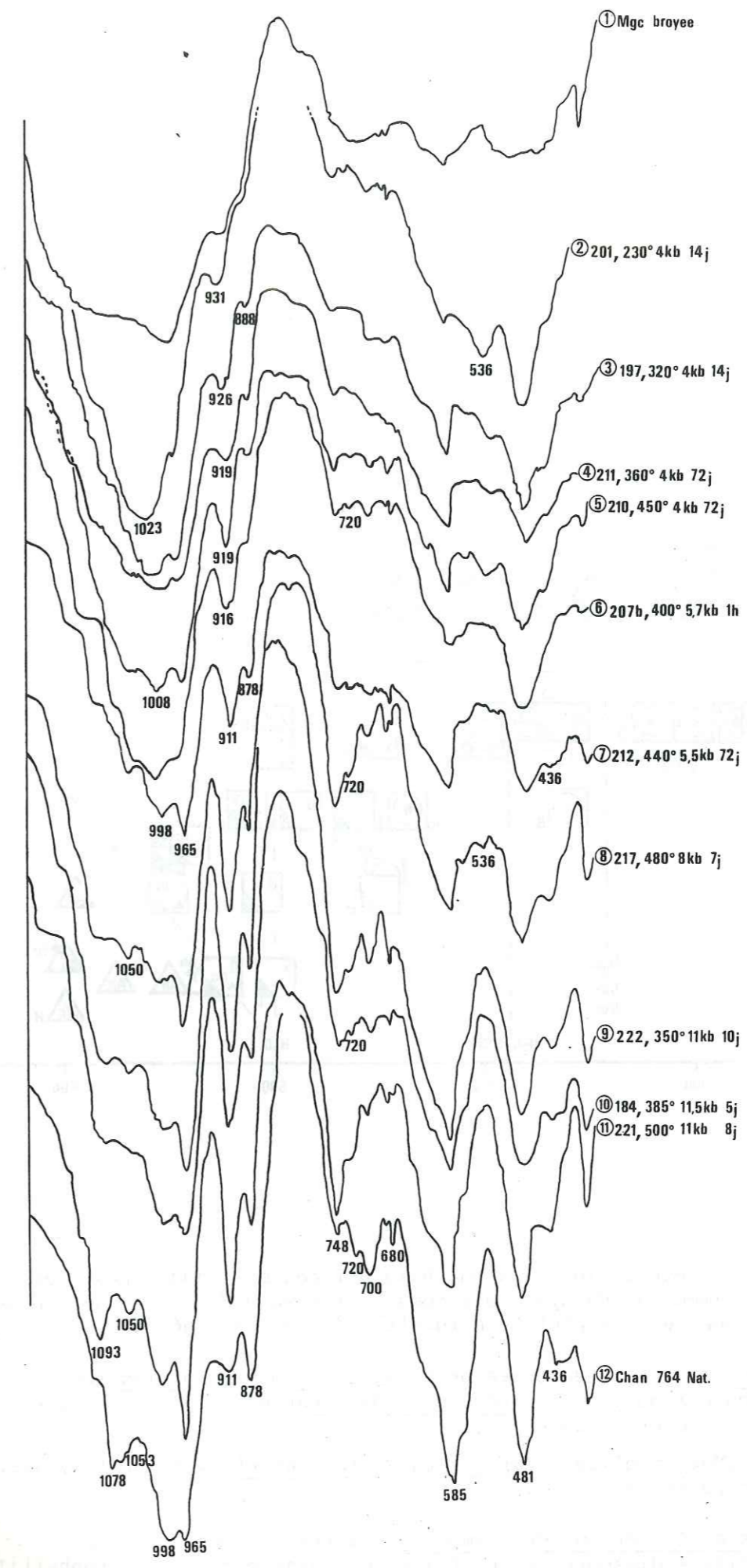
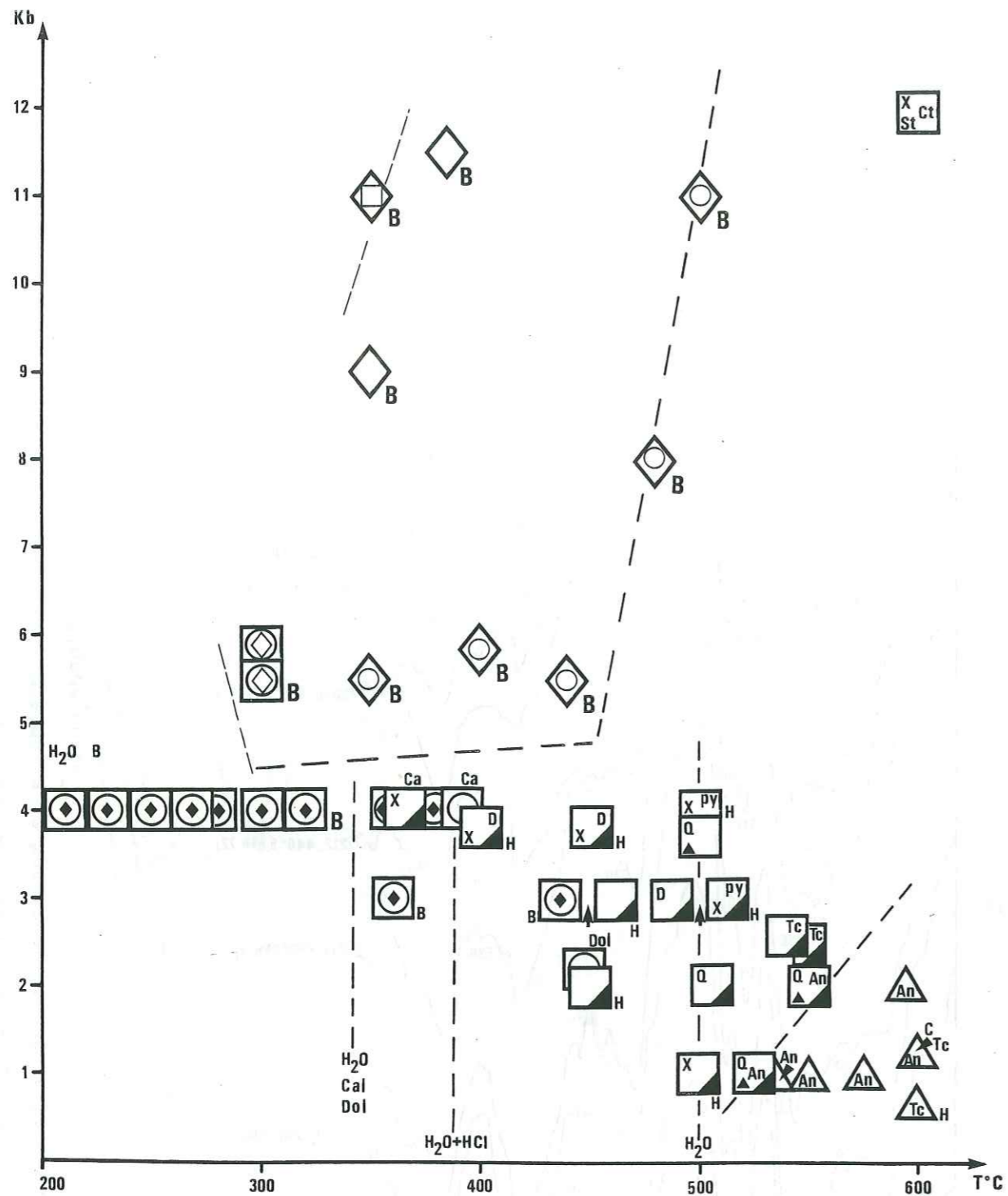


Fig. II<sub>13</sub> : Comparaison des spectres infrarouges des produits néoformés (spectres 2 à 11) dans les diverses expériences menées sur une poudre de Fe,Mgcarpholite ultra-broyée (spectre 1).  
 Un spectre de référence de la Fe,Mgcarpholite naturelle avant ultra-broyage est présenté en 12. Longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ .



## FIGURES

### TROISIEME PARTIE

Fig. II<sub>14</sub> : Représentation dans un champ P-T des principaux résultats expérimentaux du système  $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe},\text{Mg})\text{O H}_2\text{O}$  utilisant au départ une Fe,Mgcarpholite naturelle ( $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe} \approx 66\%$ ).

Symboles vides : phase néoformée principale ; symboles pleins (noirs) : phase néoformée minoritaire ; coin noir dans carré : Fe,Mgcarpholite au départ partiellement déstabilisée.

Losange : Fe,Mgcarpholite ; carré : chlorite ; cercle : métahalloysite (4,43 Å) ; triangle : cordiérite.

Abréviations à l'intérieur des symboles : autres phases néoformées, x : intermédiaire diaspore-pyrophyllite, D : diaspore, Py : pyrophyllite, Q : quartz, Tc : talc, An : andalousite, C : corindon.

Abréviations à l'extérieur des symboles : B : ultra-broyage, Ca : présence de calcite, H : présence d'HCl, Dol : présence de dolomite.

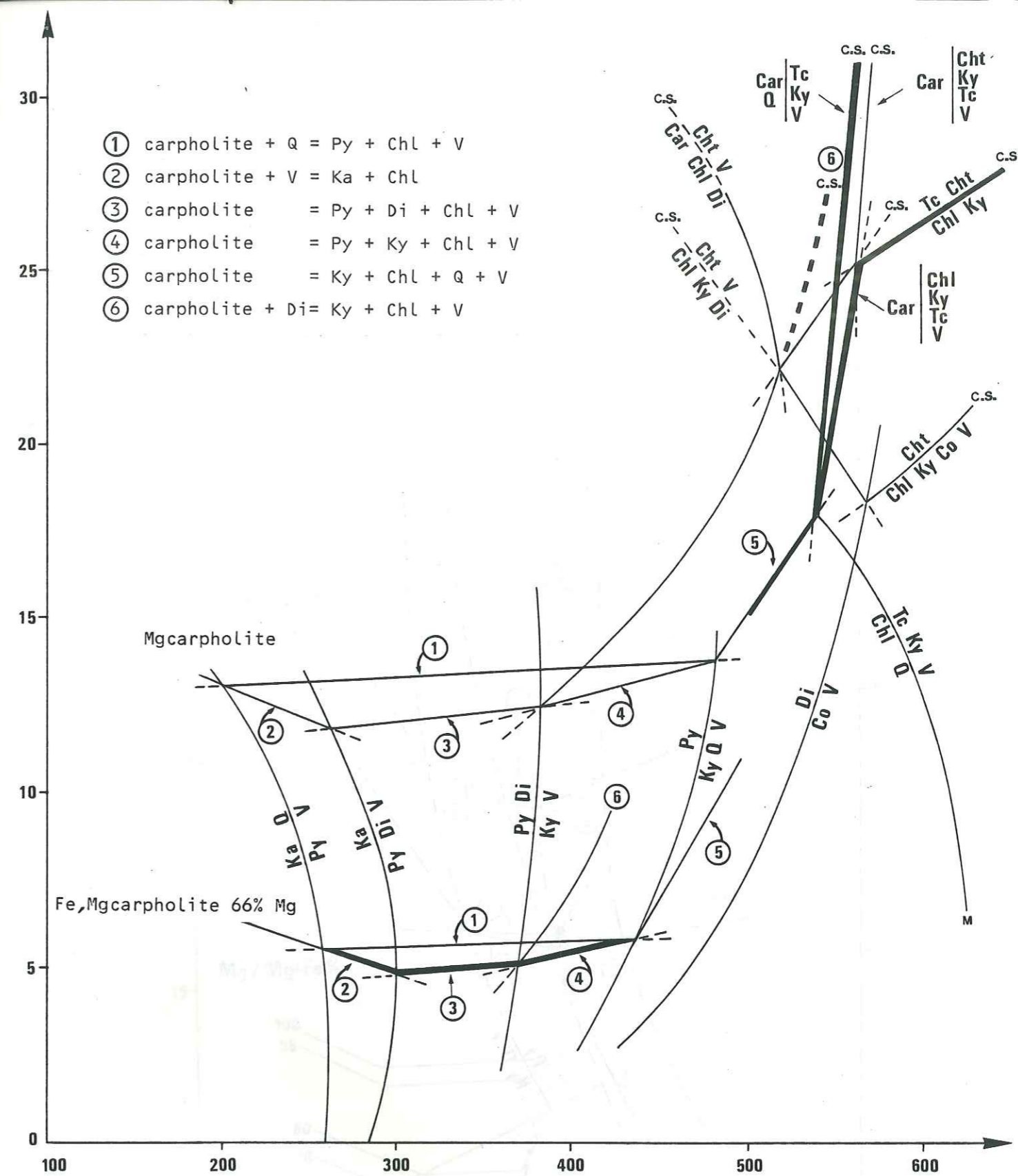


Fig. III<sub>1</sub> : Relations de phases de la Fe,Mgcarpholite. En trait épais : courbes expérimentées, en trait fin : courbes déduites, en trait pointillé : courbes métastables. Données sur les minéraux du système Si-Al-H<sub>2</sub>O d'après Hemley, 1980. C.S. : données de Chopin et Schreyer, 1982. M : Masson et al., 1981. Car = Mgcarpholite, Cht = chloritoïde, Chl = chlorite, Tc = talc, Q = quartz, Co = corindon, Di = diaspore, Ky = disthène, Py = pyrophyllite, Ka = kaolinite, V = vapeur.



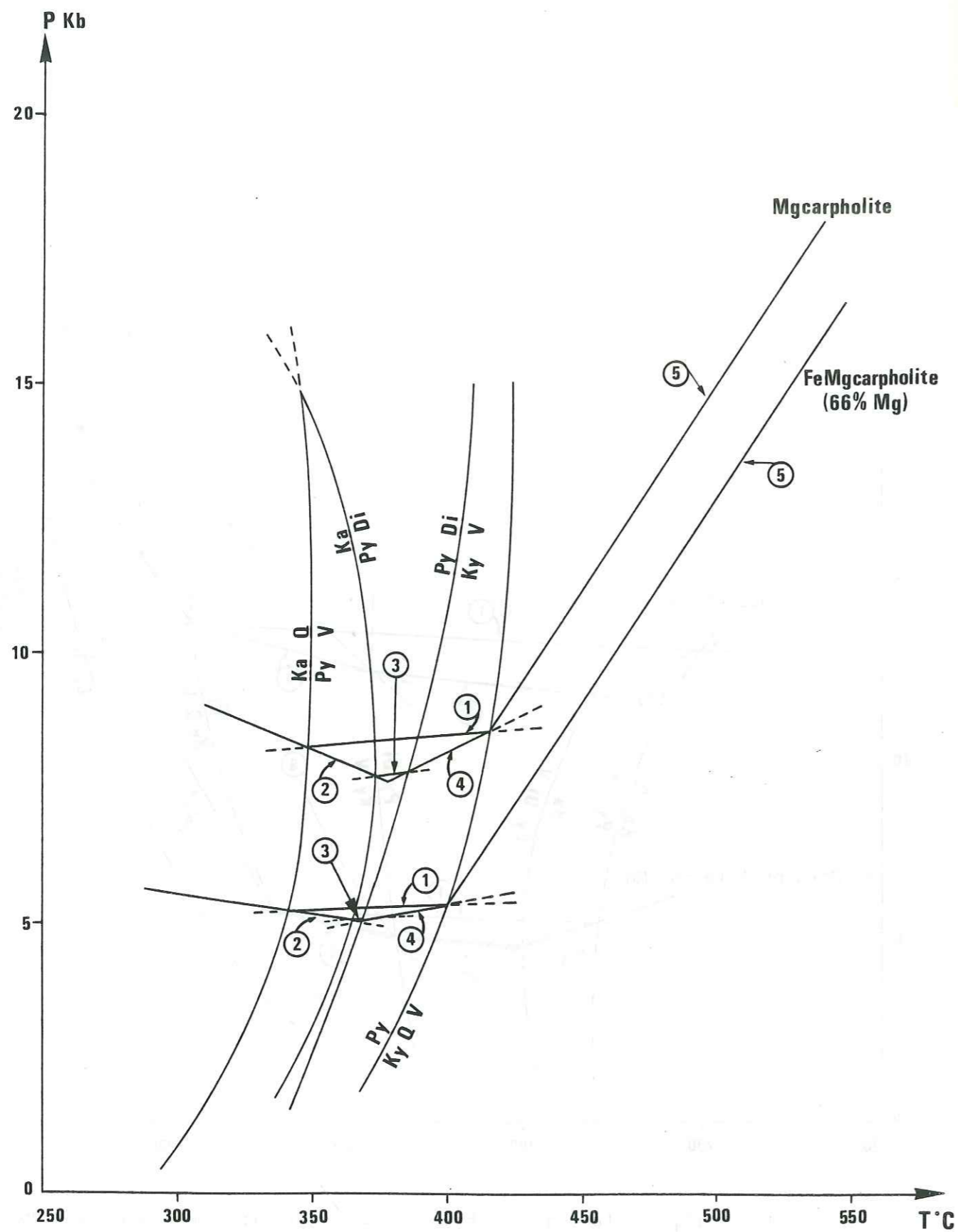


Fig. III<sub>2</sub> : Relations de phases de la Fe,Mgcarpholite en utilisant les données de Halbach et Chatterjee (1982) pour les minéraux du système Si-Al-H<sub>2</sub>O. Même légende que Fig. III<sub>1</sub>.

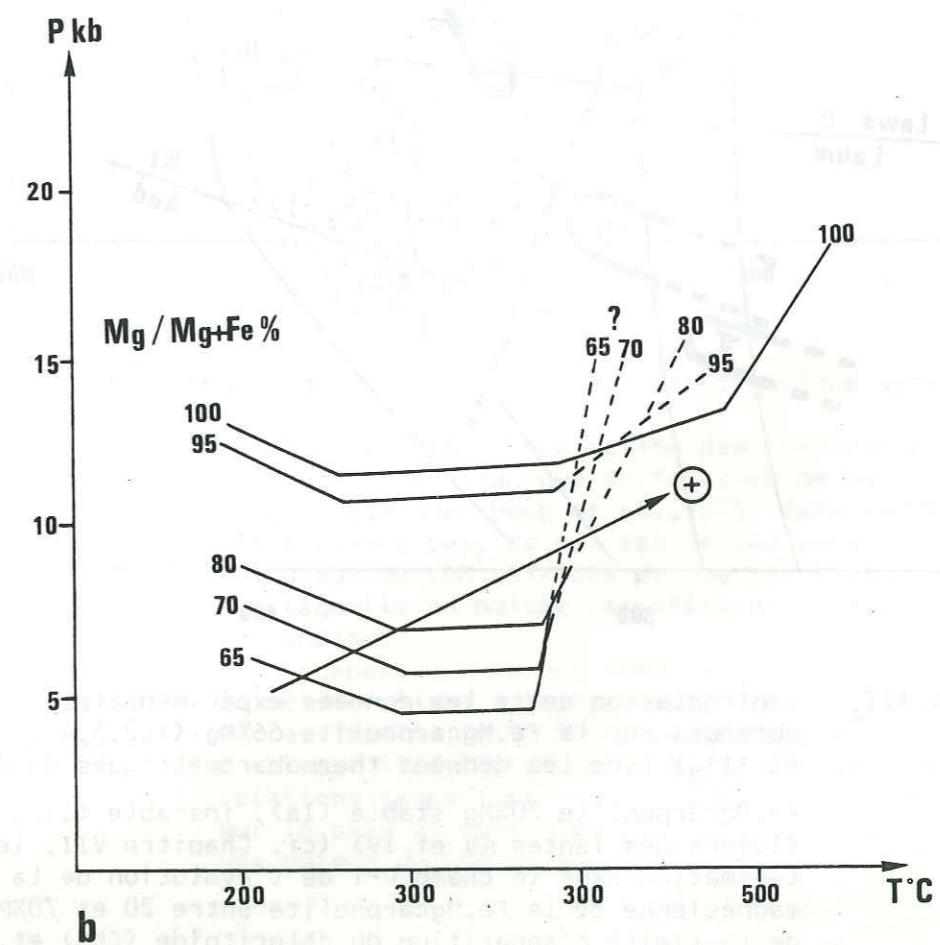
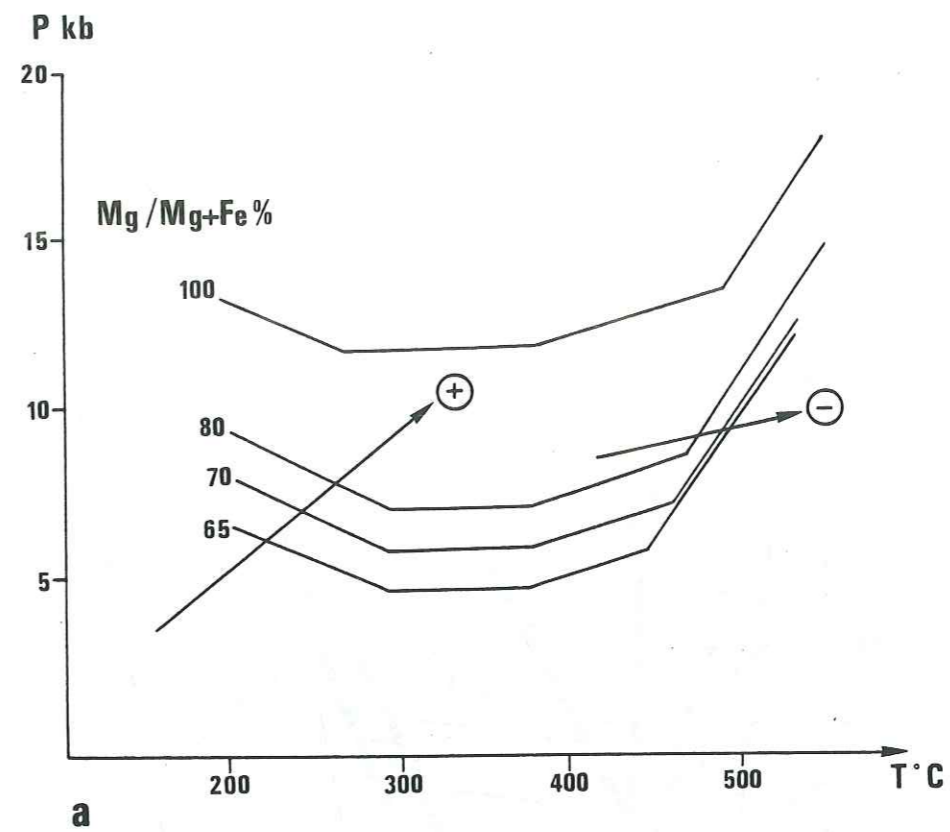


Fig. III<sub>3</sub> : Hypothèses sur la disposition possible des champs de stabilité de la Fe,Mgcarpholite pour diverses valeurs de la substitution Fe-Mg. → : évolution métamorphique, ⊕ : substitution magnésienne augmentée, ⊖ : substitution magnésienne diminuée.

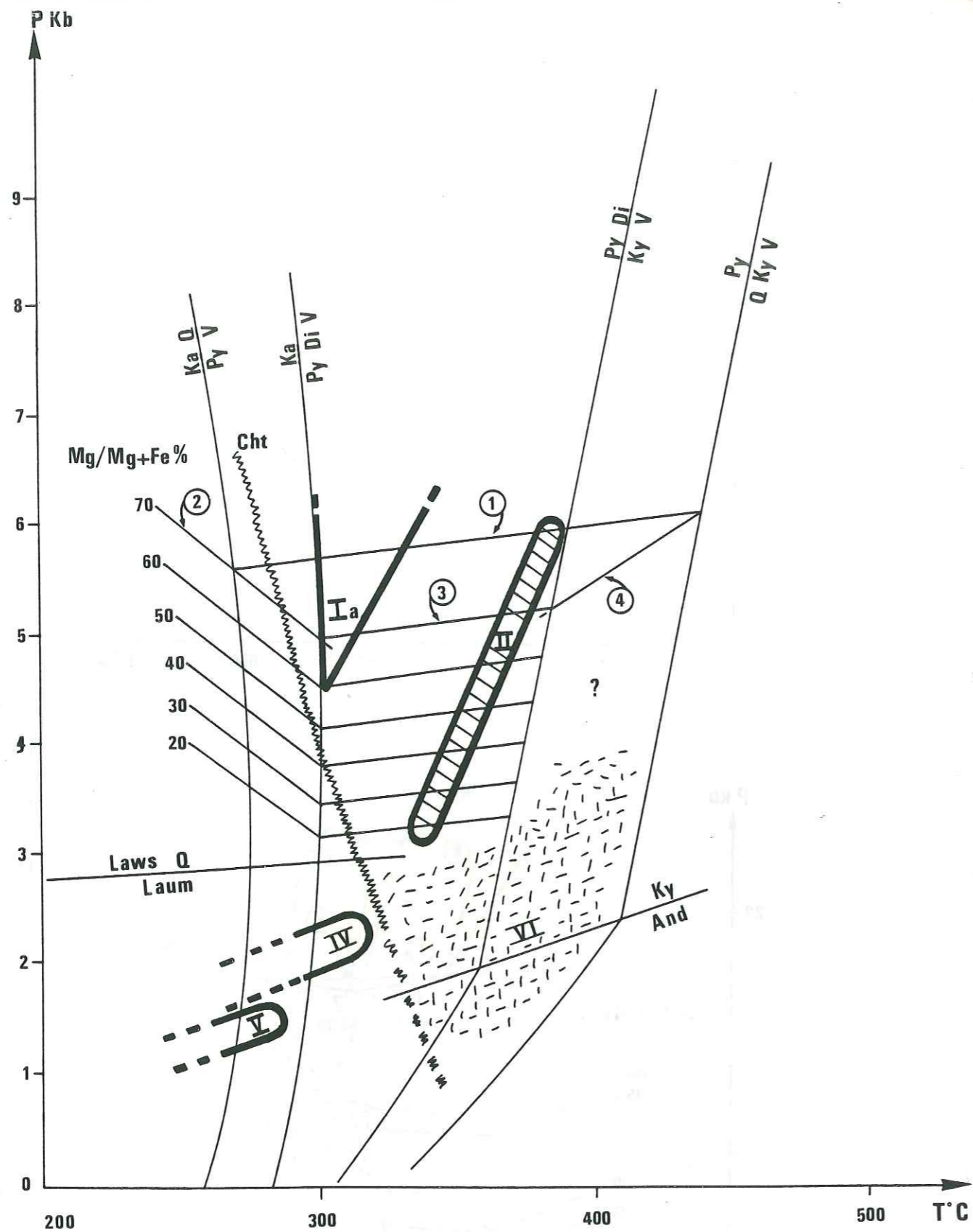


Fig. III<sub>4</sub> : Confrontation entre les données expérimentales et théoriques obtenues sur la Fe,Mgcarpholite 66%Mg (1,2,3,4 : voir Fig. III<sub>1</sub> et III<sub>2</sub>) avec les données thermobarométriques du domaine naturel à Fe,Mgcarpholite 70%Mg stable (Ia), instable (II), les inclusions fluides des fentes (V et IV) (cf. Chapitre VII, 1ère partie). Estimation dans le champ P-T de l'évolution de la substitution magnésienne de la Fe,Mgcarpholite entre 20 et 70%Mg. Estimation de la limite d'apparition du chloritoïde (Cht) et estimation des conditions P et T du faciès à Cht-Py-Q présent dans les Alpes Apuanes (VI).

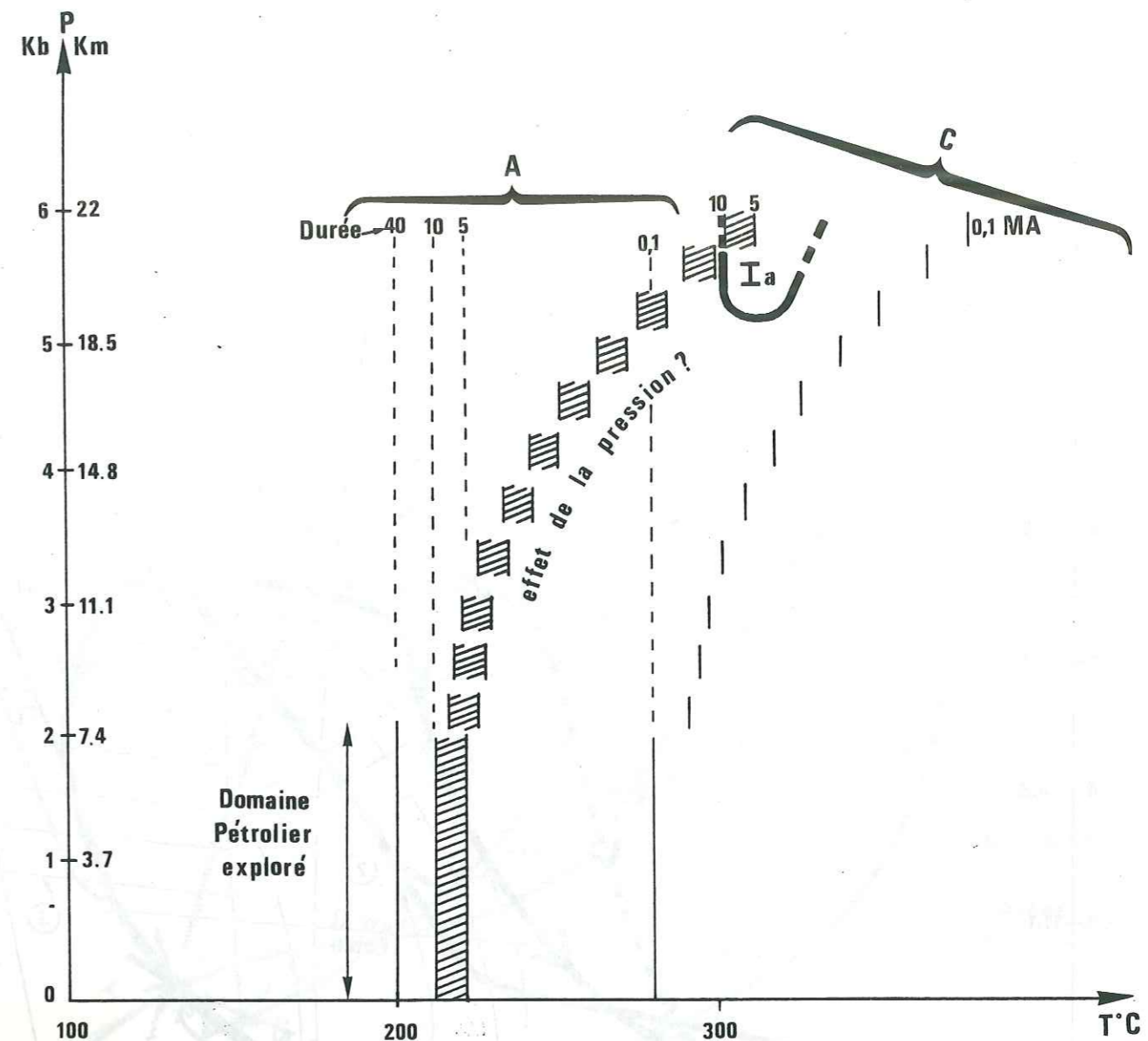


Fig. III<sub>5</sub> : Modèle d'évolution de la matière organique dans une zone de haute pression.  
 - en pointillé (A) : évaluation des températures d'évolution de la matière organique en fonction de la durée dans l'hypothèse classique (Hood et al., 1975) dans laquelle la pression n'intervient pas, ce qui est le cas dans le domaine exploré. La valeur du LOM utilisée est de 14. C'est la valeur maximale par laquelle on puisse caractériser le matériel organique de la Vanoise.  
 - Ia : comparaison de ces températures avec les valeurs P et T du métamorphisme à Fe,Mgcarpholite-chloritoïde.  
 - C : estimation de l'influence de la pression (au-dessus de 2 kb) sur l'évolution de la matière organique pour trois relations temps-température (10MA-220°C, 5MA-230°C, 0,1MA-280°C) sur la base du modèle de Hood et al. à moins de 2 kb, et pour une valeur du LOM de 14.

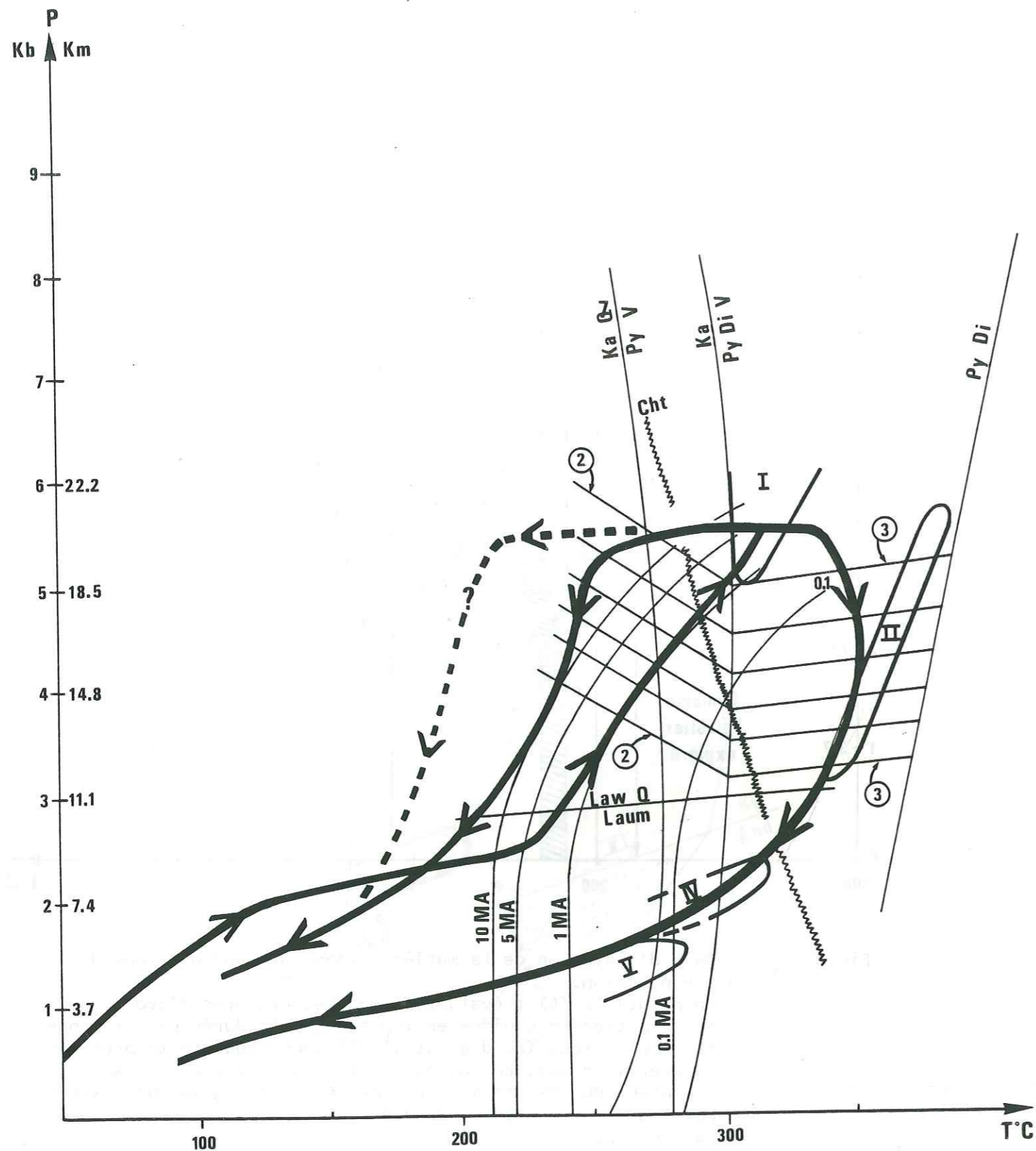


Fig. III<sub>6</sub> : Estimation des cheminements métamorphiques de la couverture Vanoise. En trait épais plein : le plus vraisemblable et en pointillé : le possible. Données sur kaolinite, quartz, diaspore, pyrophyllite d'après Hemley, 1980. Cht : chloritoïde (cf. Fig. III<sub>4</sub>). 3 et 2 : limites de stabilité des Fe,Mgcarpholites ayant une substitution ferro-magnésienne qui évolue entre 20 et 70% Mg (cf. Fig. III<sub>4</sub>). I, II, IV et V : données thermobarométriques des différentes étapes du métamorphisme (I : toute la couverture, II, IV et V : la couverture Vanoise méridionale uniquement). Courbes marquées 10,5,1 et 0,1MA : évolution de la matière organique selon le modèle de la Fig. III<sub>5</sub>.

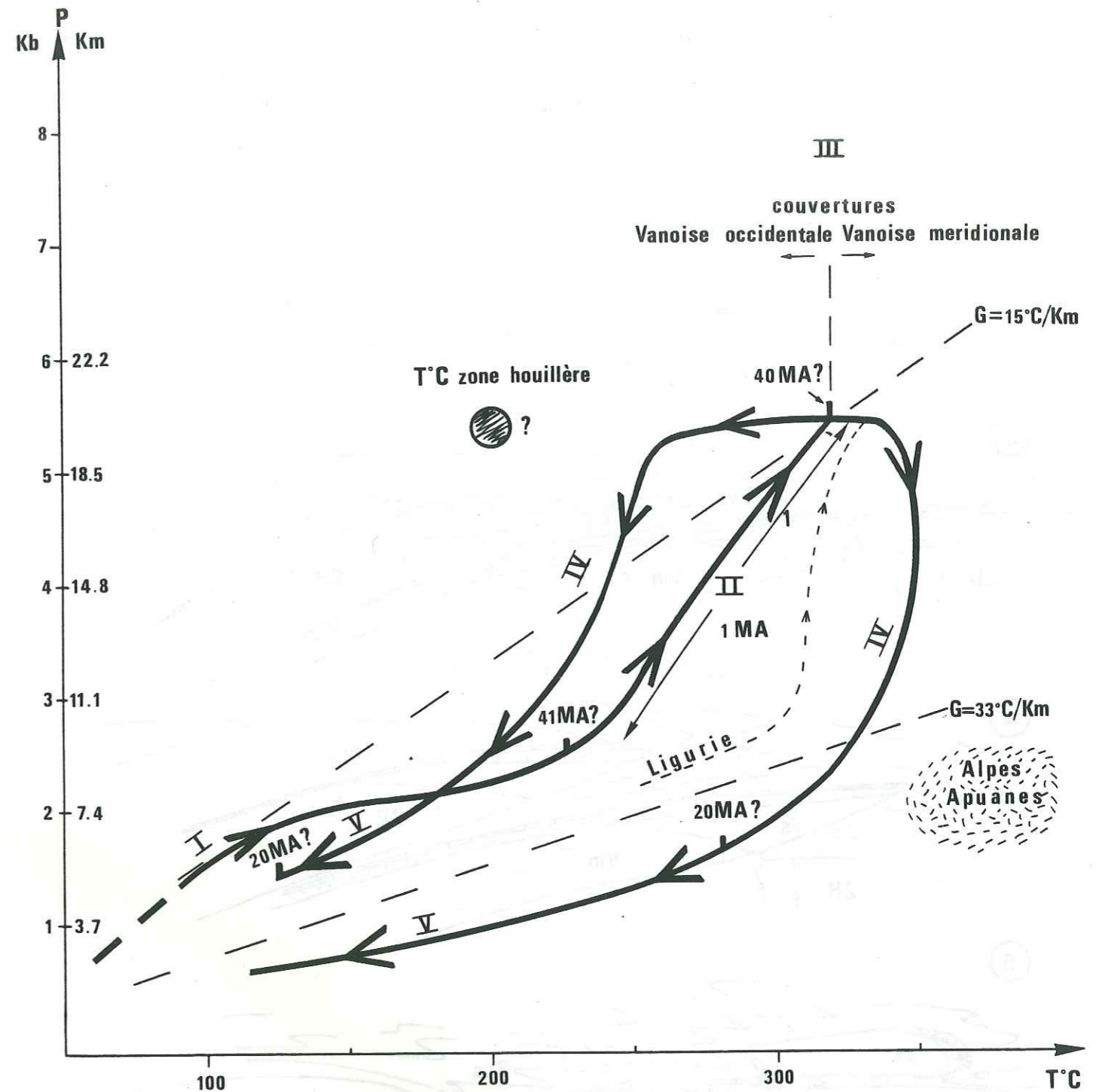
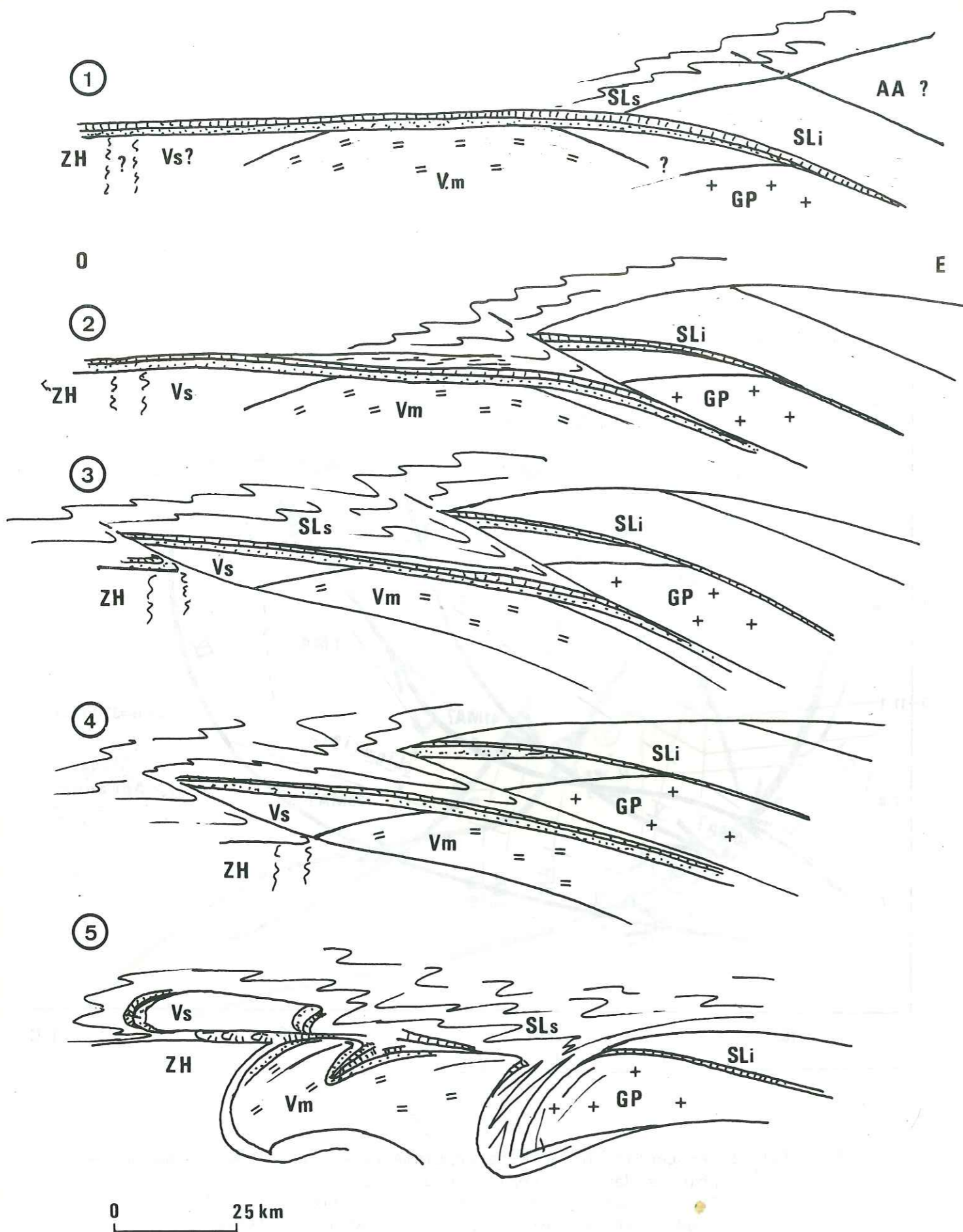


Fig. III<sub>7</sub> : Les conditions du métamorphisme et les cheminements métamorphiques dans les régions étudiées. Traits épais : Vanoise, trait pointillé fin : Briançonnais Ligurie, grisé : Alpes Apuanes, rond noir : température supposée des séries paléozoïques de la zone houillère avant leur contact avec la Vanoise méridionale, de I à V : les différents stades métamorphiques (cf. texte).



## TABLEAUX

### PREMIERE PARTIE

Fig. III<sub>8</sub> : Modèle d'évolution structurale de la chaîne alpine sur la transversale de la Vanoise, étape 1 à 5 : voir texte, ZH : zone houillère, VS : Vanoise septentrionale, VM : Vanoise méridionale, GP : Grand Paradis, SLi : Schistes lustrés inférieurs à ophiolite et métamorphisme de haut degré, SLs : Schistes lustrés supérieurs peu métamorphiques.

Tableau I<sub>1</sub> : Analyse par voie humide, analyste N. Picot, laboratoire de Géologie, E.N.S., 46 rue d'Ulm Paris.

\* : estimation à partir des valeurs de perte au feu (P.F.), des valeurs de H<sub>2</sub>O et des teneurs brutes en CaO. Pour les localisations voir annexe et pour les associations minérales voir Tableau I<sub>12</sub>.

	Devr a 782	Devr b 786	Devr 7805
SiO <sub>2</sub>	12.80	24.79	12.28
TiO <sub>2</sub>	1.46	2.43	1.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.90	42.84	19.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.61	9.58	3.58
FeO	1.54	4.90	2.97
MnO	0.26	0.04	0.30
MgO	0.61	0.81	0.61
CaO	25.12	0.15	28.60
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.18	0.29
K <sub>2</sub> O	0.30	0.45	0.76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.28	-
P.F.	28.72	13.40	28.89
Li <sub>2</sub> O	0.172	0.348	0.144
F ppm	235	388	278
H <sub>2</sub> O	7.12	13.98	5.05
Total P.F.	99.87	100.14	99.56
CO <sub>2</sub> *	19.74	0	22.47
Mat. Or.*	1.86	0	1.37
CaO*	0	0.15	0
Total H <sub>2</sub> O*	99.87	100.72	99.56

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	AF 7610	Mug 7818	Mug 7814	Chanrg 782	Nap 39	Por 1b	Por 2b
SiO <sub>2</sub>	25.96	28.81	31.95	39.36	37.77	44.24	14.35
TiO <sub>2</sub>	0.81	4.09	1.87	1.89	2.10	1.92	4.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.55	42.11	36.78	33.20	35.89	30.41	55.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.98	4.81	6.75	2.61	16.28	3.44	4.02
FeO	35.07	6.55	8.19	13.22	0.23	7.70	11.40
MnO	0.04	0.02	0.03	0.02	0	0.08	0.05
MgO	1.99	0.42	0.65	0.89	0.08	3.02	0.98
CaO	0.18	0.14	0	0.17	1.05	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	1.21	1.30	1.06	0.32	0.62	0.17
K <sub>2</sub> O	-	1.05	1.59	1.42	0.23	1.04	0.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.13	nd	nd	0	0.26	0.10
P.F.	nd	9.51	8.97	5.61	nd	nd	nd
Li <sub>2</sub> O	nd	1.085	0.771	0.18	0.088	0.052	0.176
F ppm	nd	265	194	352	nd	nd	nd
H <sub>2</sub> O	9.49	9.06	9.44	6.21	6.70	7.23	10.26
Total P.F.		99.96	98.86	99.65			
CO <sub>2</sub> *		0.11	0	0			
Mat.Or.*		0.34	0	0			
CaO*		0	0	0.17			
Total H <sub>2</sub> O	100.41	99.96	99.33	100.25	100.68	99.97	101.62

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	Boch 169	Boch f 760	Boch f 766c	Boch f 767a	Boch 769	Boch f 7612
SiO <sub>2</sub>	35.75	24.80	38.43	26.39	26.31	26.18
TiO <sub>2</sub>	1.49	4.00	1.54	5.33	6.29	4.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.93	47.77	33.13	50.83	51.74	48.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.92	4.63	2.63	2.39	3.97	1.96
FeO	8.30	6.25	9.30	4.32	0.85	6.99
MnO	0.18	0.05	0.05	0.07	0	0.06
MgO	0.69	0.98	0.68	0.44	0.38	0.60
CaO	tr	0.30	0.64	0	0.41	0.11
Na <sub>2</sub> O	2.74	0.72	0.65	0.06	0.01	0.50
K <sub>2</sub> O	2.46	1.01	4.05	0.16	0.37	1.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	tr	0.16		0.23	0	nd
P.F.	nd	nd	7.25	nd	nd	8.53
Li <sub>2</sub> O	0.0486	0.385	0.093	0.01	0.063	0.21
F ppm	nd	397	559	0	218	280
H <sub>2</sub> O	5.66	8.12	6.29	9.17	9.63	8.70
Total P.F.	100.15	99.21	98.45	99.39	100.04	100.62
CO <sub>2</sub> *			0.50			0
Mat.Or.*			0.46			0
CaO*			0			0.11
Total H <sub>2</sub> O	100.15	99.21	98.45	99.39	100.04	100.62

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	Chan 763	Chan 783	Nap 764	Nap 766	Aout 764	Rat 782	Rat 7818
SiO <sub>2</sub>	43.40	60.89	36.94	39.71	15.61	26.28	26.94
TiO <sub>2</sub>	1.35	1.08	1.49	0.97	5.03	3.37	1.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.58	18.73	37.10	35.53	57.59	43.94	32.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	4.31	2.06	0.49	2.36	4.57	2.51
FeO	5.00	1.58	11.87	11.82	4.31	11.38	12.47
MnO	0.04	0.019	0.07	0.02	0.23	0.16	0.04
MgO	5.68	2.27	1.18	1.16	0.69	0.96	1.90
CaO	0.26	0.27	0	0.18	0.27	0.02	5.67
Na <sub>2</sub> O	0.52	0.42	0.55	0.65	0.42	0.12	0.28
K <sub>2</sub> O	1.84	1.23	0.57	1.31	0.59	0.13	1.66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07					nd	nd
P.F.	nd	7.61	6.99	6.95	11.40	8.16	13.59
Li <sub>2</sub> O	nd	0.270	0.398	0.175	0.490	0.362	0.06
F ppm	7400	nd	271	333	52	113	464
H <sub>2</sub> O	8.67	6.49	7.78	6.26	11.88	8.09	8.58
Total P.F.		98.68	99.24	98.99	99.00	99.46	98.73
CO <sub>2</sub> *				0.14		0.01	0.55
Mat. Or.*	0.26	1.12		0.54		0.05	4.45
CaO*				0		0	0
Total H <sub>2</sub> O	100.44	98.68	100.03	98.99	99.47	99.46	98.73

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	Cdm 115	Cdm 114	Cdm 113	Cdm 1092	Dt Por 763	Dt Por 767	Dt Por 777
SiO <sub>2</sub>	59.63	44.21	38.84	38.61	45.11	51.66	39.33
TiO <sub>2</sub>	0.82	1.98	1.62	1.40	1.19	1.03	1.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.83	37.35	35.66	37.24	26.51	15.41	28.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.96	2.69	2.18	4.41	3.16	2.45	2.51
FeO	2.56	1.83	13.50	4.46	8.04	2.75	4.96
MnO	0.04	0.16	0.42	0.19	0.05	0.05	0.02
MgO	4.45	0.93	1.20	1.17	2.53	0.11	4.60
CaO	0.38	tr	tr	tr	4.32	11.16	5.92
Na <sub>2</sub> O	0.25	1.78	0.2	0.94	0.01	0	0.58
K <sub>2</sub> O	0.64	2.27	1.04	6.56	1.23	1.50	2.48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	tr	tr	tr	0.19	0.15	nd
P.F.	nd	nd	nd	nd	8.18	13.54	10.35
Li <sub>2</sub> O	0.006	0.453	0.05	nd	0.046	0	0.156
F ppm	nd	nd	nd	nd	1241	1016	3708
H <sub>2</sub> O	6.45	7.22	5.96	5.38	5.23	4.24	7.32
Total P.F.					100.68	99.91	100.87
CO <sub>2</sub> *					2.95	8.77	3.03
Mat. Or.*					0	0.53	0
CaO*					0.56	0	2.056
Total H <sub>2</sub> O	99.06	100.87	100.67	100.36	100.68	99.91	100.87

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	Arn 771	Arn 773	Mt Corchia 771	Alti 773	Cip 775
SiO <sub>2</sub>	38.37	37.59	39.06	37.78	39.28
TiO <sub>2</sub>	1.90	1.69	2.44	2.02	1.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.79	30.73	27.39	34.22	32.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57	14.75	11.08	3.48	2.38
FeO	5.88	5.68	0.30	9.43	4.79
MnO	0	0	0	0	0
MgO	0.91	0.85	0.87	3.47	7.73
CaO	3.35	0.22	7.67		
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.37	0.49	0.58	3.02
K <sub>2</sub> O	3.79	3.18	3.91	2.85	2.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	nd	nd	nd	nd
P.F.	4.02	5.00	7.09	6.25	7.33
Li <sub>2</sub> O	0.064	0.08	0.067	0.174	0.164
F ppm	750	406	919	983	967
H <sub>2</sub> O	4.51	4.89	3.86	5.97	5.91
Total P.F.	98.119	100.18	100.46	100.61	101.60
CO <sub>2</sub> *	0	0.11	3.23	0.20	0.08
Mat.Or.*	0	0	0	0.08	1.33
CaO*	3.35	0.07	3.55	0	0
Total H <sub>2</sub> O	98.61	100.18	100.46	100.61	101.60

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	Arc 771	Arc 776	Arc 774	Arc 7710	Dard	Grd Marchet 762	Val 762
SiO <sub>2</sub>	42.19	51.41	38.89	42.38	27.62	44.43	31.53
TiO <sub>2</sub>	1.87	1.63	2.23	0.29	1.44	1.35	2.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.87	30.68	29.17	4.99	41.13	21.83	33.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.78	2.11	3.62	0.9	4.90	7.00	5.01
FeO	7.85	3.25	12.60	1.73	16.33	0.57	13.48
MnO	0.09	0.11	0.13	0.03	0.19	0.06	0.06
MgO	3.56	1.86	4.76	1.35	0.50	0.94	1.86
CaO	6.55	0.22	0.67	20.71	tr	9.82	1.35
Na <sub>2</sub> O	0.2	1.46	0.07	0.07	0.88	0.36	0.15
K <sub>2</sub> O	0.57	0.90	0.34	0.34	1.06	1.44	0.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0	0.19		tr	0.09	0
P.F.	9.46	5.40	7.37	21.43	nd	10.75	8.11
Li <sub>2</sub> O	0.096	nd	0.115	0.225	0.039	0.016	0.187
F ppm	1343	2217	513	246	nd	1324	585
H <sub>2</sub> O	4.57	5.05	6.20	1.04	6.29	3.90	6.94
Total P.F.	99.44	99.25	101.15	94.45	94.05	98.79	98.58
CO <sub>2</sub> *	4.89	0.17	0.52	16.27		6.85	1.06
Mat.Or.*	0	0.18	0.65	4.11		0	0.11
CaO*	0.32	0	0	0		1.10	0
Total H <sub>2</sub> O	99.44	99.25	100.15	94.45	100.38	98.79	98.58



Tableau I<sub>2</sub> : Moyennes ( $\bar{x}$ ) et écarts types ( $\sigma$ ) des teneurs en éléments des roches alumineuses étudiées dans les Préalpes : P, la Vanoise : V, la Ligurie : L, les Alpes Apuanes : A, (en pourcentage atomique).

	Si		Ti		Al		Fe <sup>3</sup>		Fe <sup>2</sup>	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
P	19,33	1,15	2,72	0,35	37,39	0,4	10,74	1,5	6,07	2,2
V	32,47	13	2,38	1,5	32,54	9,4	4,83	3,3	11,07	8,7
L	32,76	4,5	1,77	0,36	30,91	4,6	9,12	7,2	9,04	7
A	31,91	1,6	2,15	0,36	29,41	1,6	9,84	6,1	7,10	4,4

	Mg		Na		K		Li		F	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
P	1,08	0,2	0,53	0,3	1,21	0,9	0,252	0,01	0,078	0,01
V	1,83	1,6	0,80	0,7	2,02	1,8	0,185	0,19	0,197	0,27
L	1,65	0,4	0,75	1	1,65	1	0,196	0,11	0,152	0,1
A	2,94	2,9	1,28	1,5	4,85	1	0,09	0,05	0,143	0,05

	OH	
	$\bar{x}$	$\sigma$
P	19,84	2,5
V	11,83	2,9
L	11,58	1,3
A	8,42	1,4

Tableau I<sub>1</sub> suite.

	Nav 771	Nav 773	C.Bassa 775a	Ant 772	Antoroto Bloch	Pt Rochetta 774	Pt Rochetta 772
SiO <sub>2</sub>	39.34	48.46	37.67	37.65	38.30	36.09	39.36
TiO <sub>2</sub>	1.50	1.77	1.52	2.14	1.25	2.10	1.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.76	34.72	28.30	33.62	31.90	41.92	31.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.02	1.70	15.14	5.73	16.25	2.11	3.89
FeO	6.50	1.62	3.70	12.43	0.55	6.42	15.45
MnO	0.10	0.03	0.09	0.08	0.04	0	0.05
MgO	1.18	0.85	1.63	1.33	1.80	2.11	1.98
CaO	5.30	0.16	0.16	0.13	0.55	0	0
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.22	2.39	0.10	0.70	0.18	0.18
K <sub>2</sub> O	0.79	0.63	2.30	0.23	2.05	0.86	1.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0.11	0.16	0	nd	nd
P.F.	9.57	7.63	5.91	6.79	nd	8.21	6.58
Li <sub>2</sub> O	0.220	0.385	0.34	nd	nd	0.173	0.048
F ppm	539	1686	1349	759	nd	333	465
H <sub>2</sub> O	6.55	7.75	6.17	7.08	6.50	7.95	6.38
Total P.F.	100.60	98.34	99.08	100.47		100.20	101.40
CO <sub>2</sub> *	3.02	0	0	0		0	0
Mat.Or. *	0	0	0	0		0.26	0.20
CaO *	1.45	0.16	0.16	0.13		0	0
Total H <sub>2</sub> O	100.60	98.46	99.34	100.76	99.89	100.20	101.40

Tableaux I<sub>3</sub> : Comparaison des compositions minéralogiques calculées des sédiments continentaux alumineux de la chaîne alpine occidentale avec les compositions minéralogiques observées des bauxites du Sud Ouest de la France. (P = Préalpes, VS = Vanoise Septentrionale, VO = Vanoise Occidentale, VM = Vanoise Méridionale, L = Ligurie, A = Alpes Apuanes, B = bauxites du fossé de Bédarieux gisement de Cazouls, Combe 1969, Ar = bauxites de l'Ariège gisement de Lescalé, Combe 1969) (en %).

	Kaolinite			Diaspore-Boehmite				Quartz				
	Min.	Max.	$\bar{X}$	Min.	Max.	$\bar{X}$	Min.	Max.	$\bar{X}$	Min.	Max.	$\bar{X}$
P	26	40	34	7,2	27	30	31	4,6	0	0	0	
VS	20	50	34	11,8	16	35	28	9,5	0	0	0	
VO	10	76	38	16	0	56	11	17	0	41	8	15
VM	8	70	38	19,2	0	23	8	7	0	68	14	25
L	42	76	54	12	0	15	3	5,5	0	7	2	3
A	22	32	28	3,6	0	6	3	2,3	0	2	0,4	0,9
B	11	88	63	25	0	70	10	20	0	27	3	7
AR	0	77	33	25	0	80	32	25	0	0	0	

	Illite			Chlorite				Hématite				
	Min.	Max.	$\bar{X}$	Min.	Max.	$\bar{X}$	Min.	Max.	$\bar{X}$	Min.	Max.	$\bar{X}$
P	5	19	10	7,5	11	18	14	3,6	6	9	7,4	1,4
VS	1,8	48	18	17	3	22	14,5	6,6	1,5	5	2,5	1,5
VO	1,5	30	14	8	0,7	39	22	11	0,4	13	3,4	2,8
VM	4	20	10	5,1	5	45	26	15	1,2	6,5	3,2	1,8
L	2	28	13	9	6	40	20	12,5	1,3	13	6	5
A	29	49	38	8,5	3	38	20	14	1,8	11	6	4
B	0	5	0,3	1	0	5	1	1,6	0	41	15	9
Ar	0	33	2	7	0	17	9	4	0	42	18	9

Tableau I<sub>4</sub> : Répartition minéralogique.

Boe : boehmite, Kao : kaolinite, IIM : interstratifié illite-montmorillonite, Dias : diaspore, Qua : quartz, Chl : chlorite, Cok : cookéite, Py : pyrophyllite, Mus : muscovite-phengite, Mgc : Fe,Mgcarpholite, Cht : chloritoïde, Law : lawsonite, Epi : épidote, cal : calcite, Dol : dolomite, Hem : hématite.

	PREALPES	VANOISE	LIGURIE	APUANES
BOE	*****			
KAO	*****			
IIM	*****	**	****	
DIA	*****	****	*****	
QUA	**	*****	*****	*****
CHL	*****	*****	*****	*****
COK		**	**	
PY		*****	*****	**
MUS		*****	*****	*****
PAR		****	***	*****
MGC		*****	*****	
CHT		*****	*****	*****
LAW		*	**	
EPI		*		*****
CAL	**	*****	****	*****
DOL			*	
HEM	**	****	*****	*****

Répartition minéralogique des principaux minéraux rencontrés. Fréquence d'observation/nombre d'échantillons en %. 15 points représentent 100% d'observation. Nombre d'échantillons dépouillés : Préalpes 15, Vanoise 215, Ligurie 72, Alpes Apuanes 31.

	VANOISE SEPT.	VANOISE MERID.	VANOISE E-OCC.	VANOISE W-OCC.
IIM	**		**	*
DIA	***		*****	*****
QUA	***	*****	*****	****
CHL	**	*****	*****	*****
COK	**	**	***	*****
PY	****	***	*****	*
MUS	*****	*****	*****	*****
PAR	*****	*****	****	***
MGC	*	***	*****	
CHT	*****	*****	*****	*****
LAW		**	*	
EPI		*		
CAL	***	*****	*****	**
HEM	*****	*****	****	*****

Répartition minéralogique entre les zones structurales de Vanoise. Nombre d'échantillons dépouillés : Vanoise septentrionale 42, Vanoise méridionale 41, Vanoise Est occidentale (région de Parlognan) 77, Vanoise Ouest occidentale (région de Courchevel) 55.

Tableau I<sub>g</sub> : Composition des micas - Analyses microsonde. Voir légende page suivante.  
Muscovite-Phengite Vanoise

	Ch762	Ch763a	Ch763b	Ch764	Fente Mor Mer	AF769	Por <sub>1</sub> b(1)	Por <sub>1</sub> b(2)	Cdm1141	Cdm113	Boch760(1)	Boch760(2)
SiO <sub>2</sub>	46,00	49,39	48,40	47,03	44,9	46,74	47,81	50,32	49,72	50,01	48,30	45,49
TiO <sub>2</sub>	0	0,24	0,30	0,22	0	0,1	0,62	0	0	0,28	0,14	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,00	35,36	36,89	35,03	34,91	34,63	34,63	33,39	34,18	34,28	35,01	28,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	1,2	0,2	0	0	0	0	0	0,85
FeO	0,29	0	0,11	0,059	0,711	0,872	0,66	0,28	0,07	0,62	0	0,76
MgO	0,41	0,91	0,32	0,5	0,27	0,98	0,86	0,72	1,17	1,22	0,38	0,39
CaO	0	0,44	0,08	0,11	0	0	0,25	0,51	0	0	0,08	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,93	1,03	0,82	0,16	1,11	0,4	0,88	1,09	0,51	0,53	1,38	0,16
K <sub>2</sub> O	9,00	9,84	9,63	9,19	9,45	9,18	7,95	9,19	8,72	8,75	9,32	9,80
Total	90,63	97,11	96,55	92,29	92,55	93,10	93,66	95,50	94,37	95,69	94,61	93,09
Si	3,17	3,19	3,13	3,165	3,068	3,144	3,172	3,286	3,26	3,246	3,188	3,08
Ti	0	0,012	0,015	0,011	0	0,005	0,031	0	0	0,014	0,007	0
Al IV	0,83	0,798	0,855	0,824	0,932	0,851	0,797	0,714	0,74	0,74	0,805	0,920
Al VI	1,932	1,883	1,958	1,945	1,880	1,895	1,911	1,856	1,902	1,883	1,919	1,913
Fe <sup>3</sup>	0	0	0	0	0,062	0,01	0	0	0	0	0	0,043
Fe <sup>2</sup>	0,016	0	0,006	0,004	0,0471	0,049	0,037	0,015	0,004	0,033	0	0,043
Mg	0,042	0,088	0,031	0,05	0,027	0,098	0,085	0,07	0,114	0,118	0,037	0,039
Ca	0	0,03	0,006	0,008	0,000	0	0,018	0,036	0	0	0,006	0,011
Na	0,124	0,129	0,103	0,021	0,147	0,052	0,113	0,138	0,065	0,067	0,177	0,021
K	0,791	0,811	0,795	0,789	0,824	0,788	0,673	0,766	0,730	0,724	0,785	0,846
Σ oct	1,99	2,001	2,001	2,007	2,01	2,052	2,051	1,977	2,02	2,034	1,962	2,049
RI	0,915	0,94	0,898	0,810	0,971	0,840	0,786	0,904	0,795	0,791	0,962	0,867
Na/Na+K	0,13	0,13	0,11	0,03	0,15	0,06	0,14	0,15	0,08	0,08	0,18	0,02

Tableaux I<sub>5</sub> à I<sub>9</sub> : Analyse des minéraux.

Remarque : 2 méthodes ont été utilisées pour analyser les minéraux :

- la voie humide sur fraction séparée (lavage à l'eau, triage magnétique et liqueur dense) réalisée par N. Picot au laboratoire de Géologie de l'E.N.S.

- la microanalyse par microsonde électronique Mark V du même laboratoire (tension 15 kV, courant 10 nano A, comptage 20 sec., angle de sortie 75°, programme de correction de type ZA(F) (Dujon et Saliot, inédit) prenant en compte une teneur arbitraire en eau dépendant du minéral, étalons Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn : oxydes ; Ca : andradite ; K : orthose ; Na : jadéite).

Dans le cas des analyses à la microsonde, les totaux des analyses (exprimés sans l'eau) sont en général bas. Ce déficit analytique est dû à la présence fréquente de microinclusions de matière organique et à la petite taille générale des minéraux étudiés. Cette petite taille rend délicate le polissage et conduit à une absorption des RX émis. Cependant, les formules structurales calculées à partir de ces analyses sont toujours restées bonnes (à comparer avec celles de la voie humide). Le déficit observé se répartit donc également sur tous les éléments. De ce fait, les analyses obtenues sont utilisables pour l'étude minéralogique et pétrographique.

Les analyses présentées sont des moyennes des meilleures analyses effectuées dans chaque échantillon (2 ou 3 analyses). Dans certains cas, de fortes dispersions des valeurs en Fe et Mg existent ; Les principaux groupes de ces valeurs sont alors présentés. Le Tableau I<sub>10</sub> donne un exemple comparatif des diverses valeurs observées dans les minéraux d'une même roche pour les teneurs en Fe et Mg.

Tableau I<sub>6</sub> : Analyses par voie humide et à la microsonde des cookéites.

analyses à la microsonde									Analyse par voie humide	
	AF 761	Prioux 761	Cdm 1141	Arc 776	Boch 760	Boch 760	Nav 773	Boch 760		Boch 760
SiO <sub>2</sub>	34,97	36,04	35,87	35,21	36,00	33,89	36,39	35,66	SiO <sub>2</sub>	33,42
TiO <sub>2</sub>	0	0	0,11	0,24	0	0	0	0	TiO <sub>2</sub>	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,24	47,27	47,20	45,79	46,28	46,63	45,66	47,99	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,57
									Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76
FeO	0,49	1,1	0,28	0	1,61	0,81	0,29	0,1	FeO	0,19
MgO	0,38	0,52	0,28	0,43	1,81	0	0	0,29	MgO	0
CaO	0	0	0	0,16	0	0	0	0	CaO	0,17
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,33	0,39	0,42	0	0	0	0	Na <sub>2</sub> O	0,06
K <sub>2</sub> O	0,2	0,12	0,6	0,83	0	0	0	0,15	K <sub>2</sub> O	0,04
									Li <sub>2</sub> O	2,67
									H <sub>2</sub> O	13,58
Total	82,44	85,38	84,73	83,08	85,77	81,33	82,34	84,19	Total	100,68
Si	3,092	3,093	3,097	3,103	3,087	3,036	3,201	3,079	Si	2,91
Ti	0		0,007	0,016	0	0	0		Ti	0,014
Al <sup>IV</sup>	0,908	0,907	0,896	0,881	0,913	0,964	0,799	0,921	Al <sup>IV</sup>	1,076
Al <sup>VI</sup>	3,912	3,876	3,908	3,876	3,766	3,960	3,937	3,963	Al <sup>VI</sup>	4,013
									Fe <sup>3</sup>	0,05
Fe <sup>2</sup>	0,036	0,079	0,02	0	0,115	0,061	0,021	0,007	Fe <sup>2</sup>	0,014
Mg	0,05	0,067	0,03	0,056	0,231	0	0	0,037	Mg	0
Ca				0,015	0	0	0	0	Ca	0,016
Na	0,027	0,055	0,065	0,072	0	0	0	0	Na	0,01
K	0,023	0,013	0,066	0,093	0	0	0	0,017	K	0
Li*	0,95	0,922	0,927	0,946	0,921	0,962	0,945	0,927	Li	0,935
									OH	7,889
Σo	4,998	5,012	5,016	5,058	5,033	4,983	4,903	4,951	Σ oct	5,038

\* calculé avec une valeur arbitraire de 2,67, cf. analyse V.H.

Phengite		Muscovite	Paragonite	
Ligurie	Apuanes		Vanoise	Apuanes
Sto775	Alti773	Alti 7217 fente	Prioux761 fente	Cip775
46,24	47,62	45,46	47,90	46,83
0	0	0	0	0,1
32,93	35,65	37,11	40,21	36,32
1,663	0,144	0	0	1,015
0	1	0	0,32	0,5
1,55	0,82	0	0	0,25
0	0	1,2	0,1	0,72
1,24	0,98	1,27	6,61	6,26
8,10	8,70	8,10	1,35	2,64
91,72	94,91	93,14	96,49	94,24
3,154	3,137	3,045	3,019	3,046
0	0	0	0	0,005
0,846	0,863	0,955	0,981	0,949
1,802	1,905	1,975	2,006	1,860
0,085	0,007	0	0	0,05
0	0,055	0	0,017	0,027
0,158	0,08	0	0	0,024
0	0	0,086	0,007	0,051
0,164	0,125	0,165	0,808	0,796
0,705	0,731	0,692	0,109	0,221
2,045	2,047	2,06	2,03	2,01
0,869	0,854	0,857	0,917	1,017
0,19	0,14	0,19	0,88	0,78

Tableau I<sub>5</sub> : Analyse des micas à la microsonde.  
Σ oct : somme du site octaédrique,  
RI : remplissage interfoliaire,  
Por 1b : (2) phengite en facule dans la calcite  
(1) phengite de la foliation sécante sur cette calcite,  
Boch 760 : (1) en roche,  
(2) en fente.

Tableau I<sub>7</sub> : Analyses à la microsonde des chlorites trioctaédriques. (suite)

	Arc 774			Arc 776			AF 761		AF 7610		AF 762		
SiO <sub>2</sub>	27,17	27,6	26,46	27,79	28,06	23,78	23,36	23,40	21,23	21,00	22,18	21,87	22,6
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0,18	0,13	0,11	0,1	0	0,41	0,97	0,2	0,54	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,57	23,69	23,24	23,78	24,68	24,01	24,15	22,79	21,19	20,84	19,77	19,82	20,04
FeO	15,61	16,55	16,80	14,07	12,98	30,71	28,05	26,69	39,25	40,15	39,26	39,05	39,27
MgO	19,62	19,17	18,35	17,34	16,00	8,1	8,47	7,510	1,59	1,40	2,95	3,09	2,89
CaO	0	0	0	0	0	0,17	0	0,16	0	0	0,14	0,12	0,22
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0,32	0,12	0	0,19	0	0	0,16	0,12	0,39
Total	85,97	87,01	84,85	83,16	82,17	87,00	84,13	80,74	83,67	84,36	84,66	84,61	85,65
Si	2,75	2,77	2,736	2,871	2,913	2,597	2,603	2,709	2,568	2,535	2,652	2,615	2,667
Ti	0	0	0	0,014	0,010	0,009	0,008	0	0,037	0,088	0,018	0,049	0,021
Al <sup>IV</sup>	1,25	1,23	1,264	1,115	1,077	1,394	1,389	1,291	1,395	1,377	1,33	1,336	1,312
Al <sup>VI</sup>	1,563	1,573	1,569	1,781	1,943	1,697	1,783	1,82	1,627	1,589	1,456	1,458	1,476
Fe <sup>2+</sup>	1,321	1,389	1,453	1,216	1,127	2,805	2,614	2,585	3,97	4,053	3,925	3,906	3,876
Mg	2,96	2,867	2,827	2,67	2,475	1,318	1,406	1,296	0,287	0,252	0,526	0,551	0,508
Ca	0	0	0	0	0	0,02	0	0,02	0	0	0,018	0,015	0,028
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0	0	0	0	0,042	0,017	0	0,028	0	0	0,024	0,018	0,059
Σo	5,844	5,829	5,849	5,667	5,545	5,857	5,803	5,749	5,884	5,894	5,949	5,948	5,947

Tableau I<sub>7</sub> : Analyses à la microsonde des chlorites trioctaédriques.

	Arc 771		Navo771	Pt Roch 774		Alti 773		Cip 775	Val 762		Bass 775 A
SiO <sub>2</sub>	25,34	25,44	25,12	25,04	25,39	25,48	24,39	23,95	21,33	21,95	22,90
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,19,	0	0	0	0	0	0,05	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,48	22,69	23,90	20,40	19,89	24,00	22,95	24,70	18,07	21,9	21,63
FeO	15,36	15,74	13,20	32,25	31,45	15,56	13,85	22,83	31,03	30,92	32,86
MgO	15,54	15,74	18,32	7,13	7,94	20,00	19,71	12,77	4,00	5,87	6,58
CaO	0,13	0,2	0	0	0	0,16	0,2	0,4	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0,27	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0,1	0	0	0	0,13	0,14	0,64	0	0	0
Total	78,03	80,1	80,54	84,82	84,67	85,33	81,24	86,36	74,43	80,64	83,97
Si	2,836	2,778	2,688	2,833	2,865	2,614	2,614	2,562	2,803	2,621	2,642
Ti	0,015	0,016	0	0	0	0	0	0,004	0	0	0
Al <sup>IV</sup>	1,149	1,206	1,312	1,167	1,135	1,386	1,386	1,434	1,197	1,379	1,358
Al <sup>VI</sup>	1,685	1,715	1,703	1,554	1,511	1,517	1,514	1,681	1,603	1,707	1,584
Fe <sup>2+</sup>	1,438	1,438	1,181	3,051	2,968	1,335	1,241	2,042	3,411	3,088	3,17
Mg	2,592	2,562	2,921	1,202	1,335	3,058	3,148	2,036	0,783	1,045	1,132
Ca	0,016	0,023	0	0	0	0,018	0,023	0,046	0	0	0
Na	0	0	0	0	0	0	0	0,056	0	0	0
K	0	0,014	0	0	0	0,017	0,019	0,087	0	0	0
Σo	5,731	5,762	5,805	5,807	5,814	5,945	5,945	5,948	5,797	5,83	5,886

Tableau I<sub>g</sub> (suite) : Analyses à la microsonde des chloritoïdes.

	Val 762	Arc 774	Arc 776	Arc 771	Nav 771	Roch 774	Arni 771	Arni 773	Alti 773	Cip 775
SiO <sub>2</sub>	20,96	23,26	22,75	22,95	23,8	23,77	23,95	23,7	23,69	23,87
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0,26	0	0	0	0	0	0,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,79	37,72	37,78	36,62	37,8	38,04	39,23	38,71	38,00	38,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25	1,25	0	1,8	3,00	2,2	1,5	0	2,00	1,5
FeO	23,04	20,68	19,46	21,29	23,30	23,92	23,84	23,73	19,3	21,5
MnO							0,1			
MgO	0,75	2,84	2,7	2,08	2,06	1,41	2,12	0,05	3,96	2,98
CaO	0	0	0	0,02	0	0,05	0,09	0	0,1	0,21
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0
Total	80,79	85,75	82,69	85,20	89,96	89,49	90,83	86,19	86,95	89,41
Si	2,019	2,05	2,059	2,052	2,034	2,045	2,02	2,095	2,048	2,024
Ti	0	0	0	0,017	0	0	0	0	0	0,041
Al	3,837	3,919	4,03	3,86	3,809	3,857	3,902	4,033	3,872	3,870
Fe <sup>3</sup>	0,163	0,083	0	0,121	0,193	0,142	0,095	0	0,130	0,096
Fe <sup>2</sup>	1,856	1,524	1,473	1,592	1,665	1,721	1,682	1,754	1,395	1,525
Mn							0,007			
Mg	0,108	0,373	0,364	0,277	0,262	0,181	0,267	0,007	0,497	0,377
Ca	0	0	0	0	0	0,005	0,008	0	0,09	0,019
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0	0	0	0	0	0,11	0	0	0	0
Σ	7,982	7,949	7,926	7,94	7,965	7,961	7,981	7,889	7,951	7,952

Tableau I<sub>g</sub> : Analyses par voie humide et à la microsonde des chloritoïdes.

	voie humide		Microsonde						
	Boch21	AF761	AF769	AF7610	Por250	Cdm1141	Cdm113	Boch760	
SiO <sub>2</sub>	25,06	22,81	23,04	23,62	24,12	22,35	24,85	24,84	23,82
TiO <sub>2</sub>	1,07	0,7	0	0,38	0	0,59	0,3	0,19	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,92	37,89	36,15	38,05	39,24	39,69	38,5	38,31	40,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	0,44	2,22	1,5	3,5	0	2,75	4,56	0
FeO	23,58	24,09	22,27	25,65	20,24	24,74	23,75	22,64	22,00
MnO	0,09								
MgO	1,20	1,11	1,22	0,43	3,12	1,93	1,24	2,26	3,12
CaO	0,1	0,21	0	0	0	0	0	1,1	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0,21	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	7,19								
Total	92,1	87,46	84,90	89,63	90,22	89,34	91,4	93,9	88,94
Si	2,08	2,008	2,079	2,041	2,022	1,924	2,084	2,037	2,021
Ti	0,067	0,046	0	0,025	0	0,038	0,019	0,012	0
Al	3,711	3,982	3,847	3,876	3,878	4,028	3,807	3,704	4,001
Fe <sup>3</sup>	0,225	0,029	0,151	0,098	0,221	0	0,174	0,281	0
Fe <sup>2</sup>	1,637	1,773	1,681	1,854	1,419	1,782	1,666	1,553	1,561
Mg	0,148	0,146	0,164	0,055	0,39	0,248	0,155	0,276	0,395
Ca	0,009	0,02	0	0		0,004		0,097	0
Na	0	0	0	0		0		0	0
K	0	0,024	0	0		0		0	0
Σ	7,885	7,977	7,922	7,948	7,929	8,024	7,906	7,959	7,978

Tableau I<sub>9</sub> (suite) : Analyses à la microsonde de la magnésiocarpholite.

	Por1b	Por250 = Van73	Cdm1141	Cdm115	Arc776			Nav773		
SiO <sub>2</sub>	38,51	38,26	37,57	39,2	37,8	37,10	38,85	36,21	38,03	37,92
TiO <sub>2</sub>	0	0,07	0,3	0,14	0,43	0,56	0	0	0,24	0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,36	31,83	31,88	32,4	30,77	30,32	30,72	30,1	31,55	31,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0,5	0	0,86	0,4	0,5	2,00	0,2	0,4	0,6
FeO	6,85	6,246	5,682	5,52	10,58	11,23	4,45	7,72	6,51	8,808
MgO	8,68	8,89	9,27	9,02	5,17	5,28	9,14	6,95	8,57	6,75
CaO	0	0	0	0,35	0	0	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0,15	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0,08	0,1	0,09	0,1	0	0	0	0	0,07	0
Total	86,48	85,9	84,79	87,74	85,15	84,99	85,16	81,18	85,37	85,45
Si	2,014	2,013	1,996	2,016	2,048	2,026	2,05	2,03	2,016	2,031
Ti	0	0,003	0,012	0,005	0,018	0,023	0	0	0,001	0,012
Al	1,995	1,975	1,997	1,965	1,965	1,952	1,911	1,99	1,972	1,962
Fe <sup>3</sup>	0	0,02	0	0,033	0,016	0,021	0,079	0,008	0,016	0,024
Fe <sup>2</sup>	0,3	0,275	0,252	0,237	0,479	0,513	0,196	0,362	0,289	0,395
Mg	0,677	0,697	0,734	0,691	0,417	0,43	0,719	0,581	0,677	0,539
Ca	0	0	0	0,019	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0	0,015	0	0	0	0	0	0
K	0,005	0,007	0,006	0,007	0	0	0	0	0	0
Σ	4,991	4,99	4,997	4,99	4,994	4,965	4,955	4,971	4,983	4,963
% Mg/Fe+Mg	69,29	71,70	74,44	74,46	46,54	45,59	78,58	61,61	70,08	57,71

Tableau I<sub>9</sub> : Analyses par voie humide et à la microsonde de la magnésiocarpholite.

	voie humide		Microsonde									
	Van 73	Chan764	Chan762	Chan763a	Chan763		Chan764	Chan765		AChan7803		
SiO <sub>2</sub>	38,66	38,00	37,65	37,3	37,94	37,95	38,47	38,15	38,05	37,8	38,09	37,73
TiO <sub>2</sub>	1,03	0,99	0,1	0,54	0,8	0,22	0,13	0,1	0,2	0,16	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,95	31,20	32,42	31,25	31,08	31,16	32,56	32,01	31,76	31,5	32,26	31,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	0,99	0	0,3	1,05	1,1	0	0	0	0,4	0	0
FeO	6,08	7,30	7,3	8,18	7,93	7,04	7,72	9,05	9,43	7,08	4,57	4,43
MnO	0	0,07										
MgO	9,10	7,93	8,78	7,54	7,90	8,26	7,9	7,36	6,92	8,31	10,00	9,63
CaO	0,29	0,14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0,18	0,17	0	0,14	0	0	0,16	0	0,1	0,1	0	0
H <sub>2</sub> O	11,73	10,67										
F	n.d.	0,98										
Total	99,29	99,03	86,25	85,25	86,7	85,73	86,94	86,68	86,46	85,35	84,92	83,48
Si	2,028	1,999	1,982	2,00	2,002	2,014	2,011	2,013	2,018	2,011	2,005	2,018
Ti	0,041	0,039	0,004	0,022	0,032	0,009	0,005	0,004	0,008	0,006	0	0
Al	1,791	1,935	2,012	1,976	1,933	1,949	2,006	1,991	1,986	1,976	2,002	1,998
Fe <sup>3</sup>	0,114	0,039	0	0,012	0,042	0,044	0	0	0	0,016	0	0
Fe <sup>2</sup>	0,267	0,321	0,321	0,367	0,35	0,312	0,337	0,4	0,418	0,315	0,201	0,198
Mn	0	0,003										
Mg	0,712	0,622	0,689	0,603	0,621	0,653	0,615	0,579	0,547	0,659	0,785	0,768
Ca	0,016	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0,09	0,006	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0,012	0,011	0	0,01	0	0	0,11	0	0,007	0,007	0	0
Σ	4,989	4,984	5,008	4,989	4,979	4,981	4,986	4,987	4,984	4,99	4,993	4,983
% Mg/Fe+Mg	72,72	65,96	68,22	62,161	63,95	67,67	64,6	59,14	56,68	67,61	79,61	79,5





Tableau I<sub>12</sub> : Associations des principaux minéraux des roches analysées par voie humide (Tabl. I<sub>1</sub>). Mgc : Fe, Mg carpholite, Chtd : chloritoïde, Chl : chlorite, Py : pyrophyllite, Dia : dias-pore, Q : quartz, cook : cookéite, Mus : muscovite-phengite, Pa : paragonite, Law : lawsonite, Calc : calcite, Mt : inter-stratifiés illite-montmorillonite, Euc : euclase, M.O. : ma-tière organique abondante (kérogène, huile, gaz), les paren-thèses indiquent un minéral en trace ou relique. Pour les autres minéraux voir annexe.

	Mgc	Chtd	Chl	Py	Dia	Q	Cook	Musc	Pa	Law	autre
DVA 782			X		Kaol Boeh X						
DVA 786			X		Kaol Boeh						
DV 7805			X		X						Calc
B 169		X						X	X		
BF 760		X		X	X		X	X			
BF 766		X		X				X			
BF 767A		X		X	X				X		
BF 769 ( )		X		X	X						
BF 7612		X		X	X		X		X		Mt
AF 7610		X	X			X					Euc
Mg 7818		X			X		X	X			
Mg 7814 ( )		X					X	X			
Chg 782		X					X				
RT 782		X		X	X		X		X		Calc
RT 7818 X	X	X	( )					X			Calc
Nap 39		X		X	X			X	X		
Por 1b X	X	X	( )			X		X			
Por 2b		X			X		X	( )	( )		Mt
Cdm 115 X	X					X		X			Calc
Cdm 114 X	X	X		X	X		X	X	X		
Cdm 113		X	( )	X	X			X			
Cdm 109/2		X					X	X			
Por 763 X	X	X	( )			X		X			Calc
Por 767		X	X			X		X			
Por 777 X	X	X				X	X	X			
Ch 763 X	( )	( )	( )	X		X		X		X	M.O.
Ch 783 X	( )	( )	( )	X		X	X	X		X	M.O.
Nap 764		X		X			X	X			
Nap 766		X		X		X	X	X			
At 764		X		X	X		X	X			
Ac 771		X	X			X		X		X	Calc
Ac 776 (X)	X	X	X			X	X	X	X	X	Calc
Ac 774 (X)	X	X	X			X	X	X			(Dol)
Ac 7710		X	X	X		X	X	X			
Dard		X						X	X		
Gm 762 ( )	( )	( )	X	X		X		X			Calc-Ep
Val 762 (X)	X	X	X		( )	X	X		X		Calc-Ep
Nav 771 (X)	X	X	X	X		X	X	X		X	Calc
Nav 773 X	X	X	X	X			X	X	X		
Bass 775A X	X	X	X					X	X		Mt
Ant 772 X	X	X		X	X			X	X		Mt
Ant Bl	non connu		référence dans Bloch (inédit)								
Roc 774		X	X	X		(X)		X			
Roc 772		X	X			X		X			

Tableau I<sub>12</sub> suite.

	Mgc	Chtd	Chl	Py	Dia	Q	Cook	Musc	Pa	Law	autre
Arn 771		X				X		X			Ep
Arn 773		X		X		X					
Cor 771								X			Ep-Calc
Al 773		X	X	X		X		X			
Cip 775		X	X					X	X		Calc-Ep

# TABLEAUX

## DEUXIEME PARTIE

Plagioclase	100
Albite	100
An	100
Orthoclase	100
Kfs	100
Obs	100
Pyrophyllite	100
Quartz	100
Force du pic de diffraction	100
Abundance	100

Ant 34  
Rev 174  
Roc 772

LEGENDE DES SYMBOLES DE LA 2ème PARTIE

Amph	:	Amphibole
And	:	Andalousite
Calc	:	Calcite
Calc (RX)	:	Calculé
C-Cg	:	Interstratifié chlorite-chlorite gonflante
Ch	:	Chauffé
Chl = Chl 14	:	Chlorite à 14 Å
Chl 7	:	Chlorite à 7 Å
Cht	:	Chloritoïde
Ci	:	Cristallinité = $H/L_{(1/2 H)}$
Co	:	Corindon
Cord	:	Cordiérite
Cryst	:	Crystobalite
Dia	:	Diaspore
Dol	:	Dolomite
E-G	:	Ethylène glycol
I	:	Intensité, VS = très forte, S = forte, M = moyenne, W = faible, VW = très faible
Kaol	:	Kaolinite
KY	:	Disthène
Mag	:	Magnésite
Magnet	:	Magnétite
Mgc = Mgc ar	:	Mgcarpgolite
MH	:	Métahalloysite
Nat	:	Naturel
Obs	:	Observé
P	:	Pression
Py	:	Pyrophyllite
Q	:	Quartz
Sh	:	Forme du pic de diffraction
St	:	Staurotide
Sud	:	Sudoïte
Tc	:	Talc
T°C	:	Température en degré Celcius
Tr	:	Trace
(X)	:	Faible abondance d'une trace

Symboles Thorez, 1975 :

- ↘ : Raie dissymétrique vers petit angle
- ↗ : Raie dissymétrique vers grand angle
- Λ : Raie symétrique large
- ⊥ : Raie symétrique étroite
- ⌒ : Raie en dôme
- M : Doublet
- : Plateau

Tableau II<sub>1</sub> : Les différents produits de départ et leurs conditions respectives d'expérimentation dans le système purement synthétique.

Type	Composition	ajout	$\frac{\text{pds solide}}{\text{pds H}_2\text{O}}$	P(kb)	T°C	Durée	
Gels	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	Mg <sub>1</sub>	seul <sup>+</sup> germes	5 & 0.5	2.5-30	260-600 16h-60j	
			Dol	0.5	2.5	375 60j	
			Calc	0.5	2.5	375 60j	
				HCl	0.5	1.9-3.8	425-475 4 - 23j
				Dodecane	5	6	270-350 40j
				Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5 & 1	2.5-5.2	230-375 10 & 60j
	Mg <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub>	± germes HF Tampon NiNiO	0.3	5.9	240-354 35 j		
	Fe <sub>x</sub> Mg <sub>1-x</sub>	seul tampon Fe-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	2.5&5.8	300-375 41h&60j		
Oxydes	2SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO	seul+germes	0.3	1 & 2	450-625 17 & 21j		
Oxydes et carbonates	2SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	seul+germes	3	4 & 6	260-350 40&53j	
			Ca(OH) <sub>2</sub>	3	4	260-395 35j	
			CaF <sub>2</sub>	5	4 & 6	250-300 53j	
		MgCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	seul+germes	3	4 & 6	260-290 53j	
			CaF <sub>2</sub>	5	4 & 6	250-300 53j	
Sudoïte	Si <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	seul	3	28.5	505 65h		
	O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	SiO <sub>2</sub> + germes	3	28.5	505 65h		
Cordierite + oxydes	2SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mg	seul	3	25	550 50h		
		reprise Mgc Nat.	3	1-9	350-480 7-17j		
Oxydes Mix	2SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO	seul <sup>+</sup> germes	3	25	415-605 59à133h		

Tableau II<sub>3</sub>. Principales données de la diffraction des RX obtenues sur la Magnésio-carpholite synthétique (CA 12) comparée à la Magnésiocarpholite naturelle (Achan 782 80% Mg). Space group Ccca, Z = 8.

CA 12 (Chopin, Goffé 1981)					Achan 782 (Goffé 1980)			
I/I <sub>o</sub>	hkl	d <sub>hkl</sub>	d <sub>hkl</sub>	I/I <sub>o</sub>	I/I <sub>o</sub>	hkl	d <sub>hkl</sub>	d <sub>hkl</sub>
obs.		obs.	calc.	calc.	obs.		obs.	calc.
100	220	5.66	5.661	100	100	220	5.66	5.66
22	040	5.02	5.02	21	56	040	5.02	5.02
13	111	4.66	4.656	10				
16	131	3.894	3.894	17				
26	221	3.793	3.792	24	7	221	3.792	3.793
17	400	3.427	3.427	12	32	400	3.429	3.428
13	060	3.346	3.347	7				
9	420	3.243	3.243	6	14	420	3.243	3.243
19	331	3.035	3.035	13				
17	260	3.007	3.007	12	16	260	3.005	3.007
4	440	2.832	2.830	2	12	440	2.829	2.830
33	421	2.738	2.738	25	18	421	2.738	2.738
62	351	2.594	2.597	33	42	351	2.598	2.598
3	261	2.594	2.592	26				
16	080	2.511	2.510	2	8	080	2.512	2.511
21	112	2.491	2.492	11				
17	132	2.351	2.351	14	5	132	2.354	2.352
7	312	2.216	2.216	10				
8	371	2.194	2.194	4	5	371	2.196	2.194
	281	2.140	2.140	8	13	281	2.141	2.1406

Tableau II<sub>2</sub> : expériences en piston cylindre. Ox.mix. = oxydes et verre, Nat.seed = ensemencement avec minéral naturel, + = croissance, - = décroissance.

N° exp.	P (Kb)	T°C	Durée (h)	Matériel de départ	Produits résultants	Interprétation
CA 7	25.6	415	133	Ox.mix.	q,Dia,Chl	MgCar plus stable que q + Dia + Chl
CA 6	25.6	415	133	Ox.mix.+ Nat.seed	MgCar,q,Dia,Chl ?	
CA 9	24.9	500	71	Ox.mix.+ 10% CA 6	MgCar	MgCar plus stable que Sud + q
SU 1	28.5	505	65	Sudoïte	MgCar,Dia,Chl,Sud <sup>-</sup>	
CA 12	25.0	515	87	Ox.mix.+ 10% CA 9	MgCar,q,Dia,Tc	
CA 15	25.1	540	60	Gel + 10% Nat.seed	MgCar,q,Dia,Tc	MgCar plus stable que q + Dia + Tc
CA 27	25.5	550	69	Ox.mix.	q,Dia,Tc,Ky,Car	
CA 30	25.1	550	50	CA 27	MgCar <sup>+</sup> ,Ky <sup>+</sup> ,q <sup>-</sup> ,Dia <sup>-</sup> ,Tc <sup>-</sup>	
CA 29	25.1	550	50	Ox.mix.+ 10% CA 12	MgCar	
CA 31	25.1	550	50	cordiérite + oxydes	MgCar,Tr,q	Meilleure procédure de synthèse
SU 2	28.5	505	65	Sudoïte + q + CA 12	MgCar,Tr.Tc	
CA 24	25.0	605	59	Ox.mix.	Tc,Ky,Chl	
CA 19	25.0	605	45	Gel + 10% CA 12	MgCar,Tc,Ky ?	MgCar moins stable que Tc + Ky + Chl
CA 23	25.0	605	59	CA 19	Tc,Ky,Chl	
CKT 1	30.0	600	64	MgCar + Ky + Tc + Chl	Tc <sup>+</sup> ,Ky <sup>+</sup> ,chl <sup>+</sup> ,MgCar <sup>-</sup>	
CA 22	14.9	555	118	Gel + 10% CA 12	MgCar,Tc,Co,Chl ?	MgCar moins stable que q + Ky + Chl
TKC 8	15.0	550	103	MgCar + q + (Tc+Ky)	Chl,Ky <sup>+</sup> ,q <sup>+</sup> ,Tc <sup>+</sup> ,MgCar <sup>-</sup>	
TKC 9	15.0	530	103	MgCar + q + (Tc+Ky)	Chl,Ky <sup>+</sup> ,q <sup>+</sup> ,Tc <sup>+</sup> ,MgCar <sup>-</sup>	

Tableau II<sub>3</sub>(suite)

I/I <sub>o</sub> obs.	hkl	dhk1 obs.	dhk1 calc.	I/I <sub>o</sub> calc.	I/I <sub>o</sub> obs.	hkl	dhk1 obs.	dhk1 calc.
20	621	2.043	2.042	11	12	621	2.042	2.042
9	422 0100	2.0071	2.0066 2.0081	3 2	12	422	2.009	2.007
8	641 2100	1.9267	1.9260 1.9271	4 3	16	2100	1.929	1.927
20	571	1.8477	1.8478	15	21	571	1.847	1.847
10	680 820 113	1.6895	1.6896 1.6891 1.6838	4 1 1	28	820	1.688	1.688
5	0120	1.6736	1.6734	3	22	0120	1.673	1.673
11	751	1.6642	1.6642	3	16	751	1.664	1.664
6	4101	1.6402	1.6408	5	12	591	1.639	1.639
2	2120	1.6256	1.6257	1	12	2120	1.626	1.626
6	3111	1.6086	1.6090	3	11	3111	1.609	1.609
3	6100	1.5085	1.5083	3	14	6100 423	1.508	1.508
14	173 5111	1.4561	1.456 1.4564	11 4	18	173 5111	1.456	1.456
4	0140	1.4345	1.4344	3	20	4102	1.435	1.434

Tableau II<sub>4</sub>: Paramètres de mailles des magnésiocarpholites synthétiques (CA) comparés aux paramètres de la maille de la magnésiocarpholite naturelle (9 5% Mg) décrite par Visvanathan et Seidel (VS). Les incertitudes placées entre parenthèses portent sur le dernier chiffre. (CA 29 et CA 31 sont dans le Tableau II<sub>2</sub>, CA 34 a été obtenu à 25 kb, 550°C en 63 h à partir d'un mélange Ox Mix ayant 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en excès vis à vis de la composition de la magnésiocarpholite).

Expériences	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Remarques
CA 29	13.707 (2)	20.076 (3)	5.107 (1)	1405.4 (3)	
CA 31	13.705 (3)	20.074 (3)	5.107 (1)	1405.1 (3)	+ quartz
CA 34	13.706 (3)	20.073 (4)	5.107 (1)	1404.9 (4)	+ diaspore
V.S.	13.694 (4)	20.040 (8)	5.108 (1)	1401.6 (6)	

Tableau II<sub>5</sub>: expériences menées sur un gel (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Mg<sub>1</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>). V H<sub>2</sub>O = 100 µl.

N°	T°C	P (kb)	Durée	Produits résultants				Py	Co	Tc	Q
				Chlorites (C-Cg)							
				M.H. 4.43 Å (Ci)	raie 14-15 Å (Ci)	raie 4.65-4.85 Å (Ci)	raie 9-10 Å				
195	260	4	4 j.	x(7)							
194	275	4	4 j.	x(11)							
191	290	4	4 j.	x(9)							
193	295	4	4 j.	x(7)							
192	300	4	4 j.	x(7)							
70	300	4	42 j.	x(10)	x(5)	x(5)					
71	325	4	12 j.	x(15)	x(4)	x(1)					
73	350	4	7 j.	x(20)	x(7)	x(7)	(x)				
97	375	2.5	60 j.	x(12)	x(3)	x(3)					
72	375	4	7 j.	x(16)	x(5)	x(7)	(x)				
183	385	11.5	4 j.	x(20)	x(15)	x(4)					
48	400	3.8	19 j.	x(32)	x(7)	x(12)					
V8	410	12	10 h.	x(20)	x(5)	x(8)					
43	450	2.9	14 j.	x(20)	x(1)	x(3)	x				
46	450	3.8	13 j.	x(10)	x(3)	x(6)	x				
219	480	8	7 j.	x(37)	x(13)	x(38)	x				
44	500	2.9	13 j.	x(19)	x(40)	x(20)	x				
45	500	3.6	13 j.	x(20)	x(32)	x(20)					
220	500	11	8 j.	x(23)	x(23)	x(28)	x	x			
49	550	3.5	27 j.	x(12)	x(3)	x(10)		x	x	x	
209	600	12	7 j.		x(20)	x(30)		x		x	

Tableau II<sub>6</sub>: caractères radiocristallographiques de quelques composés argileux (Chlorite (C-Cg) et "Metahalloysite") néoformés à partir de gels. Les codes utilisés sont ceux proposés par Thorez (1975).

N°	219	44	46	48	209
Produits de départ et résultants + (phases hors tableau)	Gel Chl + M.H.4.43 Å	Gel Chl + M.H.4.43 Å + 9-10 Å	Gel Chl + M.H.4.43 Å + 9-10 Å	Gel Chl + M.H.4.43 Å	Gel Chl + (Q+Co)
T°C et P	480° 8 kb	500° 2.9 kb	450° 3.8 kb	400° 3.8 kb	600° 12 kb
	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I
	14.24 $\downarrow$ S	14.24 $\downarrow$ S	14.47 $\wedge$ M	14.15 $\downarrow$ S	14.47 $\downarrow$ M
		9.52 $\wedge$ W	9.30 $\wedge$ W		
	7.15 $\perp$ M	7.13 $\wedge$ W	7.24 $\wedge$ W	7.13 $\wedge$ W	7.13 $\perp$ M
	4.74 $\perp$ S	4.75 $\perp$ S	4.74 $\wedge$ M	4.74 $\perp$ M	4.69 $\perp$ M
	4.48 $\downarrow$ VS	4.44 $\downarrow$ S	4.43 $\downarrow$ M	4.43 $\downarrow$ S	4.54 $\wedge$ VW
	3.55 $\perp$ M	3.58 $\wedge$ M	3.54 $\wedge$ M	3.53 $\wedge$ M	3.54 $\perp$ M
	2.838 $\perp$ W	2.855 $\wedge$ W	2.86 $\frown$ M	2.86 $\wedge$ W	2.84 $\wedge$ W
		2.576 $\wedge$ W	2.59 $\wedge$ W		2.56 $\perp$ VS
	2.493 $\perp$ VS	2.49 $\wedge$ S	2.51 $\wedge$ M	2.49 $\wedge$ S	2.43 $\perp$ M
	2.396 $\perp$ M	2.39 $\wedge$ W	2.39 $\wedge$ W	2.37 $\wedge$ M	2.38 $\perp$ M
	2.225 $\wedge$ W	2.23 $\wedge$ W	2.25 $\frown$ W	2.30 $\wedge$ W	
	1.975 $\wedge$ M	1.97 $\wedge$ W	1.98 $\frown$ W	1.98 $\wedge$ W	2.00 $\perp$ M
	1.861 $\wedge$ VW				
	1.806 $\wedge$ VW				
	1.705 $\frown$ VW				1.74 $\perp$ M
	1.552 $\wedge$ M				1.533 $\perp$ M
	1.506 $\perp$ S	1.496 $\perp$ M	1.49 $\perp$ M	1.497 $\perp$ S	1.497 $\perp$ VW

Tableau II<sub>9</sub>: reprise d'expériences dans d'autres conditions thermobarométriques : V H<sub>2</sub>O ≈ 150 μL.

N°	T°C	P (kb)	Durée (jours)	Reprise de l'expérience			Produits	Résultats
				N°	T°C	P (kb)		
17	450	1	17	5	550	1	Cord - And	Cord <sup>+</sup>
18	450	1	17	7	525	1	Mgc + Cord + Chl <sub>7</sub> + Q + And	Cord <sup>+</sup> + Mgc <sup>-</sup> + Chl <sub>7</sub> + Q + And
218	480	8	7	6	700	1	Cord + And + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chl <sub>14</sub> (C-Cg) + M.H. 4.43 Å + raie 9.50 Å
215	350	9	10	35	595	2	Cord + And	Chl <sub>14</sub> (C-Cg) + M.H. 4.43 Å

Tableau II<sub>7</sub>: expériences menées sur un gel Fe et Mg (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>). V H<sub>2</sub>O = 100 μL. Tampon Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

N°	T°C	P (kb)	Durée	Fe <sub>x</sub>	Mg <sub>1-x</sub>	Produits résultants		
						M.H. 4.43 Å	raie 14-15 Å	Chlorite (C-Cg) raie 4.65-4.85 Å
110	320	5.8	41 h.	0.25	0.75	x (5)		
108	350	5.8	41 h.	0.25	0.75	x (6)		
99	375	2.5	60 j.	0.25	0.75	x (10)	(x)	(x)
109	350	5.8	41 h.	0.5	0.5	x (2)		
105	375	2.5	60 j.	0.5	0.5	x (3)	(x)	(x)

Tableau II<sub>8</sub>: expériences menées sur un gel Fe et Mg (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Mg<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>) en présence d'acide fluorhydrique (2 et 4% dans 150 μL H<sub>2</sub>O). Tampon Ni-NiO.

N°	T°C	P (kb)	Durée (j.)	% HF	Produits résultants			Chlorite (C-Cg)		
					M.H. 4.43 Å (Ci)	Kaol.	14 - 15 Å (Ci)	4.75-4.98 Å (Ci)	9 - 10 Å	
125	240	5.9	35	4	x (6)					
124	240	5.9	35	2	x (6)		(x)	(x)		
123	290	5.9	35	4	x (6)		x (1)	(x)		
122	290	5.9	35	2	x (6)		x (3)	(x)	(x)	
121	340	5.9	35	4	x (6)		x (4)	x (1)	(x)	
120	340	5.9	35	2	x (6)		x (5)	x (2)	x	
119	350	5.9	35	4		x	x	x (3)	x	
118	350	5.9	35	2		x	x (7)	x (3)	x	
117	354	5.9	35	4		x	x (10)	x (4)	x	
116	354	5.9	35	2	x (10)		x (12)	x (4)	x	



Tableau II<sub>12</sub>: expériences menées sur un mélange oxydes-magnésite ( $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgCO}_3$ ) V  $\text{H}_2\text{O} = 15\ \mu\text{l}$ .

N°	T°C	P (kb)	Durée (jours)	Produits résultants			Chlorite (C-Cg)		
				Magn.	M.H. 4.43A(Ci)	Kaol	raie 14-15 A(Ci)	raie 4.65-4.85A(Ci)	raie 9-10 A
155	260	4	53	x	(X)	x	x(10)		
146	270	6	53	x	x(5)		x(8)	x(2)	
142	290	6	53	x	x(10)		x(10)	x(3)	x
151	300	4	53	x	x(12)		x(12)	x(3)	
140	350	5.9	40	x	(X)	x	x(20)	x(3)	

Tableau II<sub>13</sub> : expériences menées sur un mélange oxydes-dolomite ( $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgCa(CO}_3)_2$ ) V  $\text{H}_2\text{O} = 15\ \mu\text{l}$ .

N°	T°C	P (kb)	Durée (jours)	Produits résultants			Chlorite (C-Cg)		autre
				Dolomite	calcite	M.H. 4.43 Å	raie 14-15A(Ci)	raie 4.65-4.85A(Ci)	
154	260	4	53	X		(X)	x		kaol
145	270	6	53	x		(X)			kaol
150	300	4	53	x	x	x	x(16)	x(3)	
141	290	6	53	x	x	x	x(15)	x(3)	
143	290	6	53		x	x	x(15)	x(7)	

Tableau II<sub>10</sub>: expériences menées sur un gel ( $\text{Si}_2\text{-Al}_2\text{-Mg-O}_6\text{-OH}_4$ ) en présence d'HCL. V HCL 0.1N = 100  $\mu\text{l}$ .

N°	T°C	P(kb)	Durée (jours)	Produits résultants			Chlorite (C-Cg)	
				M.H. 4.43 Å (Ci)	raie 14-15 Å (Ci)	raie 4.65-4.85 Å (Ci)	raie 9-10 Å	
53	425	2.9	4	x(10)	x(4)	x(5)		
67	450	1.9	16	x(14)	x(9)	x(8)	x	
54	475	3.8	23	x(30)	x(16)	x(10)		

Tableau II<sub>11</sub>: expériences menées sur un gel ( $\text{Si}_2\text{-Al}_2\text{-Mg-O}_6\text{-OH}_4$ ) en présence d'autres composés.

N°	T°C	P(kb)	Durée (jours)	Produits ajoutés	Produits résultants				autres
					M.H. 4.43A(Ci)	raie 14-15A(Ci)	raie 4.65-4.85A(Ci)	raie 9-10 Å	
139	270	6	40	Dodecane	x(6)				Kérogène noir-Huile-Gaz
137	320	6	40	Dodecane	x(8)	x(<1)	x(5)		Kérogène noir-Huile-Gaz
138	350	6	40	Dodecane	x(10)	x(6)	x(7)		Kérogène noir-Huile-Gaz
93	375	2.5	60	Calcite	x(7.5)	x(<1)	x(<1)	x	Calcite
94	375	2.5	60	Dolomite	x(12)	x(3)	x(5)	(x)	Dolomite + (calcite)
96	375	2.5	60	Carbonate de Li	x(11)	x(5)		x	Eucryptite
304	360	5.2	10	Carbonate de Li	x(15)	x	(x)		Magnésite
303	350	5.2	10	Carbonate de Li	x(15)				Magnésite
302	300	5.2	10	Carbonate de Li	x(8)				Magnésite
301	260	5.2	10	Carbonate de Li	x(8)				Magnésite
300	230	5.2	10	Carbonate de Li	x(10)				Magnésite+Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (Eucryptite)

Tableau II<sub>15</sub> : expériences menées sur un mélange d'oxydes, de magnésite et de  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgCO}_3\text{-Ca(OH)}_2$ ).

N°	T°C	P(kb)	Durée (jours)	Produits résultants				M.H. 4.43 A
				An.	An.6	Calcite	Chl <sub>14</sub>	
169	395	4	35	x		(x)	x	
170	390	4	35		x	x	x	
171	375	4	35		x	x	x	
172	350	4	35		x	x	x	
174	350	4	35	x		x	x	
176	310	4	35		x	(x)	x	
177	300	4	35		(x)	x	x	(x)
178	300	4	35			x	x	x
179	290	4	35			x	x	x
180	280	4	35			x	x	x
181	260	4	35			x	x	x

Tableau II<sub>16</sub> : expériences menées sur des mélanges d'oxydes ( $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ )  $V \text{H}_2\text{O} = 150 \mu\text{L}$ .

N°	T°C	P(kb)	Durée (jours)	Produits résultants					
				Chl <sub>14</sub>	Chl <sub>7</sub>	Q	Cord	Co	Cryst.
20	450	1	17	x				x	x
8	525	1	17	x			x	x	
10	575	1	17		x		x	x	
12	625	1	17		x		x	x	
32	505	2	21	x			x	x	
14	550	2	17	x			x	x	

Tableau II<sub>14</sub> : expériences menées sur des mélanges oxydes ( $2 \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) - carbonates en présence de fluorine.  $V \text{H}_2\text{O} = 10 \mu\text{L}$ .

N°	T°C	P (kb)	Durée (jours)	Carbonate	Produits résultants				
					Chl (C-Cg)	M.H.	Boehm.	Calc.	Dol.
148	250	6	53	Magnésite	(x)	x	x		x
157	270	4	53	"	x	x			x
144	290	6	53	"	x	x	x		x
147	250	6	53	Dolomite		x	x	x	x
156	270	4	53	"	(x)	x	x	(x)	x
152	300	4	53	"	x	x	x	(x)	x

Tableau II<sub>18</sub>: comportement au traitement des argiles de quelques associations argileuses néoformées à partir de gels.

N° et traitement	Chl (C-Cg)									M.H.4.43 Å						
	dhkl Å	Sh	I	dhkl Å	Sh	I	dhkl Å	Sh	I	dhkl Å	Sh	I	dhkl Å	Sh	I	
44	Normal	14.24	λ	S	9.52	Λ	W	7.13	Λ	W	4.75	⊥	S	4.44	λ	S
	E.G.	15.76	λ	W	7.96		VW	7.01		VW	englobée ds 4.46		4.46	Λ	VS	
	Ch 500°C	14.01	λ	W	8.18		VW	7.19		VW	4.74	⊥	M	4.43	⊥	S
46	Normal	14.71	Λ	M	9.30	Λ	W	7.24	Λ	W	4.74	Λ	M	4.43	λ	S
	E.G.	15.76	□	W	11-10-8		VW	7.36		VW	englobée ds 4.50		4.50	Λ	S	
	Ch 500°C	14.43	λ	S		rien		7.13	⊥	S	4.75	⊥	S	quartz-corindon		
48	Normal	14.15	λ	S			7.13	Λ	W	4.74	⊥	M	4.43	λ	S	
	E.G.	15.76	λ	S			7.55	—	W	bosse		W	4.49	λ	M	
	Ch 500°C	14.15	Λ	W			7.19	—	W	4.71	⊥	M	4.43	λ	M	
209	Normal	14.47	λ	M			7.13	⊥	M	4.69	⊥	M	4.54		VW	
	E.G.	14.47	⊥	W			7.13		VW	4.71	Λ	W	4.48	□	S	
	Ch 500°C	15 ?		VW			7.22		VW	4.76	Λ	M	4.48	⊥	S	

Tableau II<sub>17</sub>: phases néoformées dans le système  $2SiO_2Al_2O_3MgO$  + autres éléments entre 2.5 et 6 kb. Symboles : Ox = oxydes, G = gels, Fe = substitution Fe-Mg, HF<sub>2</sub> HF<sub>4</sub> = acide fluorhydrique 2 et 4%, Cal = calcite, Dol = dolomite, F = fluorine, Mag = magnesite, MH = "métahalloysite", An = anorthite, An<sub>6</sub> = anorthite hexagonale, Euc = eucryptite, K = kaolinite, B = boehmite.

Produits au départ	240-260	270-280	290	300	310-340	350-370	375-400
G	MH	MH	MH	MH+Chl	MH+Chl	MH+Chl	MH+Chl
G-Fe					MH	MH	MH+Chl
G-Fe-HF <sub>2</sub>	MH+(Chl)		MH+Chl		MH+Chl	K+Chl	MH+Chl
G-Fe-HF <sub>4</sub>	MH		MH+Chl		MH+Chl	K+Chl	K+Chl
G-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MH+Mag			MH+Mag		MH+Mag+Chl	MH+Euc+Chl
G-Calc							MH+Calc+(Chl)
G-Dol							MH+Chl+Dol+Cal
Ox-Mag	K+Chl+Mag	MH+Chl+Mag	MH+Chl+Mag	MH+Chl+Mag		K+Chl+Mag	
Ox-Dol	K+(Chl)+Dol	K+Dol	MH+Chl+Dol+Cal	MH+Chl+Cal+Dol			
Ox-Mag-Ca(OH) <sub>2</sub>	MH+Chl+Cal	MH+Chl+Cal	MH+Chl+Cal	MH+Chl+Cal+An <sub>6</sub>	An <sub>6</sub> +Chl	An+Chl+Cal	An <sub>6</sub> +Chl+(Cal)
Ox-Mag-F	MH+B+F+(Chl)	MH+Chl+F	MH+Chl+Cal+Dol+F				
Ox-Dol-F	MH+Dol+F	MH+(Chl)+B+(Cal)+Dol	MH+Chl+Cal+F				

Tableau II<sub>20</sub> : expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite naturelle  
(v H<sub>2</sub>O = 150 µl).

N°	T°	P (kb)	Durée (jours)	Mgc	Produits résultants						autres	remarques
					Chl (14-7)	Q	Cord	Tc	And			
1	400	1	10	x								
V12	410	12	3	x								
19	445	1	15	x								
39	450	3	14	x								
42	450	4	13	x								
3	500	1	10	x								
40	500	3	13	x	(x)						(Diasp)	
41	500	3.75	13		x (14)	x	(x)					
30	505	2	21	x	x (7)	x						
7	525	1	15	x	x (14)	x	x					
22	533	1	26				x					
75	540	2.6	50	x	x (7)		x					
114	542	2.5	48	x	(x)		(x)				tube en Pt	
5	550	1	15			x		x				
13	550	2	15	x	x (7)	x	x					
9	575	1	15				x		x		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	
35	595	2	21				x		x			
4	600	1	10				x	x	x		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	
26	600	1	14				x		x			
11	625	1	15				x				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	
128a	660	1.4	45		(x)		x	(x)	x		Amph.	tube en Pt
128b	660	1.4	45		x		(x)	x	x			
6	700	1	15				x		x			

Tableau II<sub>21</sub> : Expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite en présence d'HCl (vHCl 0.1N = 150 µl).

N°	T° C	P (kb)	Durée (jours)	Mgc	Produits résultants			
					Chl	Si-Al-Mix	raie 9.50 Å	Dia
51	400	3.8	16	x	x			
55	450	1	28	x				
58	450	2	16	x	(x)			
60	450	3	16	x	x			
52	450	3.8	28	x	(x)			
56	500	1	16	x	x			
61	500	3	16	x	x			
62	500	4	16	x	x			
57	600	1	16					

Tableau II<sub>22</sub> : Expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite en présence de calcite (vH<sub>2</sub>O = 150 µl).

N°	T° C	P (kb)	Durée (jours)	Produits résultants				
				calcite	Mgc	Chl <sub>14</sub>	Si-Al-Mix	M.H. ° 4.43 Å
80	300	4	5	x	x			
82	330	4	9	x	x			
84	365	4	9	x	x	(x)		
86	395	4	9	x	x	x		x
69	450	3.8	17	x	x	x		(x)

Tableau II<sub>23</sub> : analyses à la microsonde de Fe,Mgcarpholites et phases Si Al Mix présentes dans les produits résultants de l'expérience n° 52.

Type de produit	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO %	MgO %	Formules structurales sur 16 charges négatives			
					Si	Al	Fe	Mg
Mgcarpholite	35.60	30.72	5.53	9.23	1.979	2.013	0.257	0.765
Mgcarpholite	37.96	31.06	5.76	8.66	2.044	1.972	0.259	0.695
Chlorite ?	33.27	25.20		7.60				
	41.27	25.44		4.16				
Si Al Mix	23.22	28.83	0.87					
	23.24	21.98	0.99	0.85				
	22.04	40.11	0.69					
	13.07	26.54	0.53	0.43				
	11.06	29.61						
	6.43	60.16	0.27					
	5.09	40.86						
	5.0	67.99						
	3.69	34.31	0.13					
3.08	57.20							
3.22	21.56							

Composition de Fe,Mgcarpholite au départ : Si 2.088, Al 1.937, Fe 0.314, Mg 0.605

Tableau II<sub>24</sub> : expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite en présence de dolomite (VH<sub>2</sub>O = 150 µl).

N°	T°C	P (kb)	Durée (jours)	Produits résultants					M.H. rate ° A	M.H. rate ° A	remarques
				Dol	Calc	Magn	Mgc	Chl <sub>14</sub>			
83	330	4	9	x	x	x	x	x			
85	365	4	9	x	x	x	x	x			
87	394	4	9	x	x	x	x	x			
64	450	2	16	x	x	x	x	x			

Tableau II<sub>25</sub> : expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite naturelle dans un système semi-ouvert et dans un gradient thermique.

N°	Fourchette mini.	de T° maxi.	P (kb)	Durée (jours)	Mgc	Chl <sub>14</sub>	Si AL Mix	Kaol	M.H. raie 4.43 A	raie 9-10 A
130a	300	335	6	50	x					
b	325	350	6	50	x					
c	335	365	6	50	x					
d	365	380	6	50	x	(x)	x			
e	380	400	6	50	x	x	x			
f	400	415	6	50	x	x	x		x	
g	415	430	6	50	x	x	x			x
h	400	435	6	50	x	x	x			x
i		435	6	50	x	x	x			x
134		350	6	40		x	x			
132h	290	325	3.9	76	x	(x)				
g	310	340	3.9	76	x	(x)				
f	320	350	3.9	76	x	(x)				
e	350	370	3.9	76	x	(x)	(x)			(x)
d	370	390	3.9	76	x	x	x			(x)
c	390	410	3.9	76	x	x	x			(x)
b	410	430	3.9	76	x	x	x			(x)
a	430	435	3.9	76	x	x	x			x
115		540	2.5	48		x				(x)
133h	300	335	2	76	x					
g	320	350	2	76	x					
f	330	360	2	76	x					
e	360	380	2	76	x	(x)	(x)			
d	380	400	2	76	x	(x)	(x)			
c	400	415	2	76	x	(x)				
b	415	430	2	76	x	(x)				
a	430	435	2	76		x		x		

Tableau II<sub>26</sub> : expériences en système clos de grand volume. Tube en or de 150mm (distance des extrémités A et B) et de 4mm de diamètre dans un gradient thermique.

N°	T°C en A	T°C en B	P (kb)	Durée (jours)	V H <sub>2</sub> O (ml)	matériel en A	au départ en B	Produits en A	résultants en B
165	260	220	3	90	2	Mgc	rien	Mgc	(kaol)
166	300	240	5.75	60	2	Mgc	rien	Mgc + Chl <sub>14</sub>	kaol + (Chl)
159	300	250	3	180	1.5	Mgc	(Mgc qq-grains)	Chl <sub>7</sub>	kaol+(squelette des grains de Mgc)
167	310	260	3	90	2	Mgc	Périclase	Chl <sub>7</sub>	Chl+Périclase
126	510	390	2.5	38	1	Mgc	rien	Chl <sub>14</sub> +a+SiAl+Magnet.	rien

Tableau II<sub>28</sub> : caractères cristallographiques de quelques chlorites et kaolinite néoformées à partir de la magnésiocarpholite (symboles Thorez 1975).

N°	159	115	208	167	
Produits de départ et résultants + (phases hors tableau)	Mgc dans grand volume H <sub>2</sub> O Chl de pseudo-morphose de la carpholite	Kaol néoformée à partir de la solution	Mgc tube ouvert Chl + 9-10 Å	Mgc Chl + (Q-St-Cht?)	Mgc+Periclase Chl <sub>7</sub> Mg
T°C et P	300° 3 kb	260° 3 kb	540° 2.5kb	600° 12kb	260° 3 kb
	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I	dhklÅ Sh I
			14.15 $\wedge$ W	14.15 $\perp$ VW	
			9.70 VW		
	7.13 $\perp$ S	7.167 $\perp$ S	7.01 $\perp$ VS	7.13 $\perp$ M	7.13 $\perp$ S
	4.64 $\perp$ M		4.69 $\perp$ M	4.72 $\perp$ M	4.76 $\perp$ S
		4.43 $\perp$ M			4.59 $\perp$ M
	3.54 $\perp$ S	3.56 $\perp$ S	3.51 $\perp$ VS	3.55 $\perp$ S	3.54 $\perp$ S
			2.81 $\wedge$ W	2.84 $\perp$ W	
		2.56 $\perp$ M	2.57 $\perp$ W	2.54 $\perp$ M	2.61 $\wedge$ W
	2.493 $\wedge$ M	2.498 $\perp$ M	2.42 $\wedge$ VW		2.493 $\wedge$ M
	2.396 $\perp$ VW	2.324 $\perp$ M	2.37 $\wedge$ VW	2.37 $\perp$ M	2.384 $\wedge$ W
		2.297 $\perp$ M	2.24 $\wedge$ VW	2.26 $\perp$ W	2.32 $\wedge$ W
	1.996 $\perp$ VW	1.984 $\perp$ VW	1.99 $\wedge$ W	2.00 $\perp$ W	1.928 $\wedge$ W
		1.66 $\perp$ W			
	1.541 $\perp$ M		1.533 $\perp$ W	1.538 $\perp$ M	1.534 $\perp$ S
	1.508 $\perp$ W	1.487 $\perp$ M	1.499 $\perp$ VW	1.51 $\perp$ M	1.502 $\perp$ W

Tableau II<sub>27</sub> : expérience n° 159, analyses à la microsonde électronique des produits situés au point chaud du tube (Pt à 300°-3 kb, chlorite, taille moyenne 1µm) (voir Tableau I<sub>26</sub>)

N°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Total	Formule structurale *1							Mg/Mg+Fe	Si/Al	Si+Al/Mg+Fe
						Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	Mg	Σ oct	Mg/Mg+Fe			
1	21.48	17.03	14.91	14.97	68.39	2.788	1.212	1.394	1.619	2.896	5.909	0.64	1.07	1.19	
2	18.79	15.23	14.49	11.02	59.53	2.827	1.173	1.528	1.823	2.471	5.822	0.57	1.05	1.28	
3	18.30	14.90	13.97	11.00	58.17	2.815	1.185	1.517	1.797	2.521	5.835	0.58	1.04	1.37	
4	17.72	14.34	13.15	10.88	56.09	2.819	1.181	1.508	1.749	2.579	5.836	0.59	1.05	1.27	
5	23.08	20.30	14.88	11.51	69.77	2.894	1.106	1.895	1.560	2.151	5.606	0.58	0.96	1.58	
6	25.02	20.27	9.92	5.12	60.33	3.44	0.56	2.726	1.141	1.049	4.916	0.49	1.04	3.07	
7	24.19	16.39	15.38	10.55	66.51	3.196	0.804	1.749	1.7	2.078	5.527	0.55	1.25	1.52	
8	22.65	19.39	14.88	11.80	68.72	2.893	1.107	1.812	1.589	2.246	5.647	0.58	0.99	1.51	
9	28.95	24.14	8.88	4.08	66.05	3.552	0.448	3.044	0.911	0.746	4.701	0.45	1.02	4.25	
10	25.80	17.21	14.97	12.21	70.19	3.204	0.796	1.723	1.555	2.259	5.537	0.59	1.27	1.50	
Mgc	41.10	32.35	7.38	7.99	88.82	2.088	1.937		0.314	0.605	0.919	0.66	1.08	4.38	
Mgc originelle						3.654	0.346	3.044	0.549	1.059	4.652				

\*1 Formule structurale calculée sur 28 charges négatives (chlorite)

\*2 Formule structurale calculée sur a : 16 charges négatives (carpholite)  
b : 28 charges négatives.

Tableau II<sub>30</sub> : expérience 126 (déstabilisation de la Mgcapholite dans un grand volume d'eau, entre 510 et 390°C à 2.5 kb). Analyse à la microsonde électronique des produits résultants (Chl, Si Al type Mullite, Magnétite, Q ; taille des produits 1-3 µm).

Produits	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Total	Formule structurale * <sup>1</sup>								
						Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	Mg	Σ oct	Mg/Mg+Fe	Si/Al	Si+Al/Mg+Fe
Chl 1	11.57	17.27	8.31	6.74	43.89	2.292	1.708	2.325	1.377	1.99	5.692	0.59	0.57	1.88
Chl 2	15.51	14.82	10.9	9.84	51.07	2.68	1.320	1.699	1.575	2.534	5.808	0.62	0.88	1.38
Chl 3	16.32	16.79	11.82	11.62	52.55	2.115	1.885	1.514	1.697	2.974	6.185	0.64	0.62	1.18
Chl 4	20.75	23.54	11.83	11.58	67.70	2.634	1.366	2.157	1.256	2.191	5.604	0.63	0.74	1.79
Chl 5	15.85	16.11	11.80	10.96	54.72	2.569	1.431	1.647	1.599	2.647	5.893	0.62	0.83	1.32
Chl 6	20.10	22.58	11.8	10.92	65.40	2.648	1.352	2.155	1.300	2.144	5.599	0.62	0.75	1.78
Chl 7	15.55	16.62	12.25	9.67	54.09	2.557	1.443	1.779	1.684	2.37	5.833	0.58	0.79	1.42
"Mullite"	21.16	63.23	0.78	-	87.17	Si 1.785		Al 6.287	0 13				0.28	
	17.08	73.66	0.53	-	91.27	Si 1.35		Al 6.866	0 13				0.20	
Magnétite			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
	2.17	2.62	53.81	0.62	59.22									

\*<sup>1</sup> Formule structurale calculée sur 28 charges négatives (Chlorite).

Tableau II<sub>29</sub> : Expérience 159, analyses à la microsonde électronique des produits situés au point froid du tube (Pt B 260°C-3 kb, kaolinite et restes des quelques grains de Mgcapholite, voir Tableau I<sub>26</sub>) (taille moyenne des produits 1-2 µm) (voir texte pour la méthode).

N°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Total	Formule structurale * <sup>1</sup>								
						Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Σ oct	Mg/Mg+Fe	Si/Al	Si+Al/Mg+Fe
1	39.01	36.57	0.82	-	76.40	3.809	0.191	4.019	0.067	-	4.086		0.9	
2	34.71	34.61	0.69	-	70.01	3.704	0.296	4.058	0.062	-	4.12		0.85	
3	36.21	34.21	0.6	-	71.02	3.800	0.200	4.032	0.053	-	4.085		0.9	
4	28.48	24.06	0.54	-	53.08	3.989	0.011	3.962	0.063	-	4.025		1.00	
5	36.03	34.31	7.05	8.82	86.21	3.323	0.677	3.054	0.544	1.212	4.810	0.69	0.89	4.01
6	34.40	27.80	6.72	8.14	77.06	3.549	0.451	2.930	0.580	1.251	4.761	0.68	1.05	3.78
7	25.85	25.66	10.49	9.37	71.37	3.021	0.979	2.556	1.025	1.632	5.213	0.61	0.85	2.47
8	18.11	16.11	7.24	5.52	46.98	3.210	0.790	2.576	1.073	1.458	5.107	0.58	0.95	2.60
9	29.88	23.08	11.32	9.65	73.93	3.362	0.638	2.424	1.065	1.618	5.107	0.60	1.09	2.39
10	17.10	16.90	9.20	7.66	50.86	2.878	1.122	2.231	1.295	1.921	5.447	0.60	0.85	1.93
11	25.64	22.98	13.13	14.19	75.94	2.894	1.106	1.952	1.239	2.387	5.578	0.65	0.94	1.64
12	18.03	14.24	13.24	11.11	56.62	2.840	1.16	1.485	1.744	2.608	5.837	0.60	1.07	1.26
Mgc originelle	41.10	32.35	7.38	7.99	88.82	2.088	1.937		0.314	0.605	0.919	0.66		
						3.654	0.346	3.044	0.549	1.059	4.652		1.08	4.38

\*<sup>1</sup> Formule structurale calculée sur 28 charges négatives (Chlorite)

\*<sup>2</sup> Formule structurale calculée sur a : 16 charges négatives (carpholite)  
b : 28 charges négatives.



Tableau II<sub>31</sub> : Expériences menées sur la Fe,Mgcarpholite naturelle ultra-broyée  
(diagramme de diffraction des RX plat).

N°	T°C	P (kb)	Durée	Produits résultants			Autres
				recroissance Mgc et (ci) du Pic 220	Chl	M.H. ° 4.43 Å (ci)	
207a	500	1	10mn.	x (6)	x	x (8)	
211	360	4	72j.	x (23)	x	x (9)	
210	450	4	72j.	x (23)	x	x (9)	
202	210	4	14j.	x (8)	x	x (11)	
201	230	4	14j.	x (7)	x	x (10)	
205	250	4	16j.	x (6)	x	x (5)	
188	270	4	5j.	x (3)	x	x (4)	
204	270	4	16j.	x (7)	x	x (7)	
187	280	4	5j.	x (6)	x	x (4)	
186	300	4	4j.	x (6)	x	x (4)	
203	300	4	14j.	x (7)	x	x (8)	
199	320	4	14j.	x (6)	x	x (5)	
197	360	4	14j.	x (15)	x	x (4)	
196	384	4	14j.	x (10)	x	x (5)	
206	500	4	10mn.	x (6)	x	x (8)	
214	300	5.5	72j.	x (17)	x	x (8)	
213	350	5.5	72j.	x (28)	x	x (8)	
212	440	5.5	72j.	x (38)	x	x (6)	
207c	300	5.7	1h.	x (13)	x	x (7)	
207b	400	5.7	1h.	x (20)	x	x (8)	
217	480	8	7j.	x (38)	(x)	(x)	
216	350	9	10j.	x (20)			
222	350	11	10j.	x (35)	(x)		
221	500	11	8j.	x (45)		(x)	
184	385	11.5	5j.	x (30)			
208	600	12	7j.		x		Q-st-cht

Fe,Mgcarpholite naturelle de départ Ci (220) = 50

ANNEXE

I - CODE DES ABREVIATIONS DES NOMS DES ECHANTILLONS.

PREALPES (Fig. I<sub>3</sub>)

Devr : Pointe de Devreneuse (cf. Badoux et Weisse, 1959)

VANOISE (Fig. I<sub>4</sub> et I<sub>6</sub>)

Vanoise occidentale :

Mug : Arête du Mt Mugnier (Nord de l'Aiguille du Fruit) (1)

A.F. : Aiguille du Fruit (Arête Sud) (1)

Mor Mer : Moraine du Roc Merlet (Arête Nord de l'Aiguille du Fruit)

Rat : Aiguille du Rateau (2)

Changr : Col de Chanrouge, entre les Aiguilles du Rateau et du Fruit.

Chan : Arête Est des Aiguilles de Chanrossa (3)

Cdm : Col du Mone (cf. Fig. I<sub>45</sub>) (4)

Prioux : Ravin des Prioux, à l'aplomb du Col du Mone

Dt Por : Dent de la Portetta (5)

At : Aiguille d'Aout (5)

Nap : Pied de la Dent de la Portetta, à la limite du Col de Napremont (5)

Vanoise septentrionale :

Boch : falaise du Mt Bochor, à l'aplomb du téléphérique (6)

Boch f : falaise Est du Mt Bochor (6)

Vanoise méridionale :

Arc : pied de la langue glaciaire à l'Est des Aiguilles de l'Arcellin (7)

Dard : Pointe du Dard (7)

Grand Marchet : pilier Est du Grand Marchet (entre 7 et 8)

Val : massif de la Valette à la hauteur du Col du Tambour (8)

L'altitude des gisements en Vanoise est comprise entre 2000 et 3000 m.

LIGURIE (Fig. I<sub>7</sub>)

Nav : Col de La Navonera (3)  
Roc : Pointe de La Rochette, au-dessus du Col de La Navonera (3)  
Bass : Colla Bassa (1)  
Ant : Mont Antoroto (1)

L'altitude des gisements se situe entre 1500 et 2500m.

ALPES APUANES (Fig. I<sub>8</sub>)

Arn : gisement à proximité d'Arni (Nord du Mt Altissimo)  
Cor : gisement situé à l'Ouest du Mt Corchia  
Alt : gisement du Mt Altissimo  
Cip : gisement à la sortie Nord de la galerie du Cipollaia (Est du Mt Altissimo)

L'altitude des gisements se situe entre 1000 et 1500m.

II - LES PRINCIPAUX TYPES DE METASEDIMENTS ALUMINEUX.

- "Bauxite" verte massive, parfois à petits pisolithes : éch. Cdm 113, Cdm 109, Boch 21, Boch 169, Boch 766c, Chanrg 782, Dard, Val 762, Nap 764, Nap 766.

- Bauxite rouge massive à grain fin et localement pisolithique : éch. Devr 7805, Devr b 786, Nap 39, Por 2b, Mor Mer.

- Chlorite massive : éch. AF 761 à 7610.

- Bauxite massive ocre à rougeâtre à gros grain (0,5 à 1mm) : éch. Boch f 760, Boch f 7612, Mug 7814, Rat 782, Rat 7818, Dt Por 763, Nav 773, Arn 771 et 773, Prioux 761.

- Bauxite bigarrée verte et rouge massive à gros grain : éch. Mug 7818, Bass 775A, Ant 772, Ant Bloch.

- Schistes clairs localement pisolithiques : éch. Boch 767A, Cdm 1142, Roc 774, Roc 772.

- Ciment schisteux ou massif des brèches calcaires : éch. Por 1b, Arc 771, Arc 776, Arc 774, Arc 7710, Por 777, Sto 775.

- Schistes noirs : éch. Boch f 769, Chan 762 à 765, Chan 782 et 783, A Chan 7803.

- Schistes rouges : Grand Marchet 762.

- Schistes calcaires à Fe, Mgcarpholite : Cdm 115.

- Quartzites à chloritoïde : Dt Por 767.

III - COMPLEMENT AU TABLEAU I<sub>12</sub>

L'hématite est présente dans tous les échantillons où la M.O. ne figure pas. Les échantillons Roc 772 et Ant 772 contiennent la gahnite. Les échantillons AF 7610 et Dard sont riches en allanite ; la pyrite est présente dans Chan 763, Chan 783 et Cdm 1142. Les fluorures de Terres Rares existent dans Chan 783 et AF 7610.

Dans ce Tableau, la dénomination des échantillons est modifiée :  
DV : Devreneuse, B : Boch, BF : Boch f, Mg : Mug, Chg : Chanrg, Rt : Rat, Ch : Chan, Ac : Arc, G.M. : Grand Marchet.

IV - MINERALOGIE DES ECHANTILLONS CITES DANS LES TABLEAUX I<sub>5</sub> à I<sub>9</sub> ET QUI NE FIGURENT PAS DANS LE TABLEAU I<sub>12</sub>

Chan 762, 764 et 765 sont identiques à Chan 763 et 783 ;  
A Chan 7803 : Q-phengite-Fe, Mgcarpholite-M.O. ;  
Sto 775 : phengite-Hem-Q ;  
Prioux 761 : Chtd-Py-Pa-Q-Cook-Calc-Hem ;  
Alti 7217 : Musc-Chtd-Q-Allanite-Hem ;  
Mor Mer : Chtd-Diasp-Musc-Cook-Hem.

LIGURIE (Fig. I<sub>7</sub>)

Nav : Col de la Navonera (3)  
Roc : Pointe de la Rochette, au-dessus du Col de la Navonera (3)  
Bass : Colla Bassa (1)  
Ant : Mont Antoroto (1)

L'altitude des gisements se situe entre 1500 et 2500m.

ALPES APUANES (Fig. I<sub>8</sub>)

Arn : gisement à proximité d'Arni (Nord du Mt Altissimo)  
Cor : gisement situé à l'Ouest du Mt Corchia  
Alt : gisement du Mt Altissimo  
Cip : gisement à la sortie Nord de la galerie du Cipollaia (Est du Mt Altissimo)

L'altitude des gisements se situe entre 1000 et 1500m.

II - LES PRINCIPAUX TYPES DE METASEDIMENTS ALUMINEUX.

- "Bauxite" verte massive, parfois à petits pisolithes : éch. Cdm 113, Cdm 109, Boch 21, Boch 169, Boch 766c, Chanrg 782, Dard, Val 762, Nap 764, Nap 766.

- Bauxite rouge massive à grain fin et localement pisolithique : éch. Devr 7805, Devr b 786, Nap 39, Por 2b, Mor Mer.

- Chlorite massive : éch. AF 761 à 7610.

- Bauxite massive ocre à rougeâtre à gros grain (0,5 à 1mm) : éch. Boch f 760, Boch f 7612, Mug 7814, Rat 782, Rat 7818, Dt Por 763, Nav 773, Arn 771 et 773, Prioux 761.

- Bauxite bigarrée verte et rouge massive à gros grain : éch. Mug 7818, Bass 775A, Ant 772, Ant Bloch.

- Schistes clairs localement pisolithiques : éch. Boch 767A, Cdm 1142, Roc 774, Roc 772.

- Ciment schisteux ou massif des brèches calcaires : éch. Por 1b, Arc 771, Arc 776, Arc 774, Arc 7710, Por 777, Sto 775.

- Schistes noirs : éch. Boch f 769, Chan 762 à 765, Chan 782 et 783, A Chan 7803.

- Schistes rouges : Grand Marchet 762.

- Schistes calcaires à Fe, Mg carpholite : Cdm 115.

- Quartzites à chloritoïde : Dt Por 767.

III - COMPLEMENT AU TABLEAU I<sub>12</sub>

L'hématite est présente dans tous les échantillons où la M.O. ne figure pas. Les échantillons Roc 772 et Ant 772 contiennent la gahnite. Les échantillons AF 7610 et Dard sont riches en allanite ; la pyrite est présente dans Chan 763, Chan 783 et Cdm 1142. Les fluorures de Terres Rares existent dans Chan 783 et AF 7610.

Dans ce Tableau, la dénomination des échantillons est modifiée : DV : Devreneuse, B : Boch, BF : Boch f, Mg : Mug, Chg : Chanrg, Rt : Rat, Ch : Chan, Ac : Arc, G.M. : Grand Marchet.

IV - MINERALOGIE DES ECHANTILLONS CITES DANS LES TABLEAUX I<sub>5</sub> à I<sub>9</sub> ET QUI NE FIGURENT PAS DANS LE TABLEAU I<sub>12</sub>.

Chan 762, 764 et 765 sont identiques à Chan 763 et 783 ;

A Chan 7803 : Q-phengite-Fe, Mg carpholite-M.O. ;

Sto 775 : phengite-Hem-Q ;

Prioux 761 : Chtd-Py-Pa-Q-Cook-Calc-Hem ;

Alti 7217 : Musc-Chtd-Q-Allanite-Hem ;

Mor Mer : Chtd-Diasp-Musc-Cook-Hem.