



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
(E.N.S.G.)

CENTRE DE RECHERCHES  
PETROGRAPHIQUES ET GEOCHIMIQUES  
(C.N.R.S.)

**THÈSE**

présentée à

L'INSTITUT POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'I.N.P.L.**

EN "GÉOSCIENCES ET MATIÈRES PREMIÈRES"

Par

**Michel DUBOIS**

**FLUIDES CRUSTAUX : APPROCHE EXPÉRIMENTALE ET  
ANALYTIQUE.**

- 1) DÉTERMINATION DU SOLVUS DES SYSTEMES H<sub>2</sub>O-MCL  
(M=Li, K, Rb, Cs) ET,**
- 2) CARACTÉRISATION ET DYNAMIQUE DES FLUIDES DES  
DOMES THERMIQUES, SUR L'EXEMPLE DU DIAPIR  
VELLAVE (S-E MASSIF CENTRAL FRANÇAIS)**

Soutenu publiquement le 17 décembre 1992 devant la commission d'Examen

Directeur de thèse :

A. WEISBROD

Rapporteurs :

{ B. MOINE  
J. TOURET

Examineurs :

{ P. BARBEY  
P. LEDRU  
C. MARIGNAC  
C. RAMBOZ  
J. SCHOTT



*THÈSE*

*FLUIDES CRUSTAUX : APPROCHE EXPÉRIMENTALE ET  
ANALYTIQUE.*

*1) DÉTERMINATION DU SOLVUS DES SYSTEMES H<sub>2</sub>O-MCl  
(M=Li, K, Rb, Cs) ET,*

*2) CARACTÉRISATION ET DYNAMIQUE DES FLUIDES DES DOMES  
THERMIQUES, SUR L'EXEMPLE DU DIAPIR VELLAVE (S-E MASSIF  
CENTRAL FRANÇAIS)*

*par Michel DUBOIS*

*décembre 1992*



"Toutes choses étant causées et causantes,  
aidées et aidantes, médiates et immédiates,  
et toutes s'entretenant par un lien naturel  
et insensible qui lie les plus éloignées et  
les plus différentes, je tiens impossibles  
de connaître les parties sans connaître le  
tout, non plus que de connaître le tout  
sans connaître particulièrement les  
p a r t i e s . " ( P a s c a l )

"Va chercher la science où elle se trouve,  
fût-ce en Chine" (hadith)

*A la mémoire de ma grand-mère*

*A mes parents*

*A Saïda*



## Remerciements

A l'heure où il est de coutume de penser à tous ceux grâce à qui ce travail fut possible, les souvenirs refont surface, les visages sortent de l'ombre et la gratitude emplît le cœur.

Cette thèse est l'achèvement d'un travail commencé en octobre 1989 au Centre de Recherches Pétrographiques et Géo-chimiques à Vandœuvre-lès-Nancy. Je remercie tout d'abord mes collègues du Centre pour leur accueil et leur gentillesse.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail. Mes remerciements vont bien sûr à Alain Weisbrod de m'avoir accepté dans son équipe, ainsi qu'à Pierre Barbey, Marie-Christine Boiron, Michel Champenois, Jean Dubessy, Dominique Gasquet, Guy Libourel et Christian Marignac pour leurs conseils utiles dans la phase finale de la rédaction de cet ouvrage. Je tiens aussi à remercier aussi Alain Cheilletz de m'avoir accepté en tant qu'accompagnateur pendant le traditionnel stage Ardèche de l'E.N.S.G., et l'équipe d'Informatique Géologique, particulièrement Jean-Jacques Royer et Arben Shtuka, d'avoir apporté des solutions à mes questions pas toujours très claires. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Jean-Claude Demange pour l'attention constante qu'il a manifesté dans l'entretien du matériel de microthermométrie.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Saïda pour être toujours présente lors des moments difficiles et pour les discussions enrichissantes que nous avons eues. Un grand merci aussi à toute la bande albano-algéro-brésiliano-marocano-mexicaine de thésards, Chafi, Raymundo, Moussa, Mynyr, Jamila, Mohamed qui, venant d'horizons lointains, apportent la vraie richesse de l'existence. Merci à tous mes amis marocains pour leur porte toujours ouverte et leur thé toujours chaud.





## TABLE DES MATIERES

Table des matières.....	i	
INTRODUCTION.....	1	
<i>Première partie : étude des inclusions fluides</i> .....	3	
CHAPITRE 1 - Méthodes d'étude des inclusions fluides		
I. Introduction .....	3	
I.1. Le fluide initial est homogène .....	3	
I.2. Le volume de l'inclusion n' a pas changé depuis sa formation ...	3	
I.3. La composition de la solution piégée n'a pas changé .....	4	
II. Nomenclature et chronologies .....	4	
II.1. Analyse optique : aspect et nomenclature des inclusions .....	4	
II.2. Chronologies.....	5	
II.3. Notes sur la cicatrisation des plans d'inclusions.....	6	
III. Analyse microthermométrie.....	8	
III.1 Appareillage .....	8	
III.2. Etalonnage de l'appareillage .....	8	
III.3. Exploitation des mesures microthermométriques .....	10	
IV. Autres méthodes d'analyse des inclusions fluides.....	21	
IV.1. Microsonde à effet Raman.....	21	
IV.2. Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.) .....	22	
IV.3. Extraction des solutions .....	22	
V. Aspect thermodynamique de l'étude des inclusions fluides.....	22	
V.1. Systèmes homogènes .....	23	
V.2. Systèmes à deux phases (immiscibilité).....	26	
CHAPITRE 2 - Systèmes eau-chlorure alcalin		
I. Introduction .....	29	
II. Diagrammes de phase x-T des systèmes eau-chlorure alcalin .....	30	
II.1. Système H <sub>2</sub> O-CsCl.....	30	
Reconstruction of binary phase diagrams from partial data, using a modified least square method. Application to the H <sub>2</sub> O-CsCl system.....		31
II.2. Système H <sub>2</sub> O-RbCl .....	44	
II.3. Diagrammes de phases dans les systèmes eau-chlorure alcalin..	45	
III. Immiscibilité dans les systèmes eau-chlorure alcalin .....	47	
III.1. Immiscibilité : quelques définitions .....	47	
III.2. Aspects thermodynamiques de l'ébullition.....	47	
III.3. Etude expérimentale de l'ébullition .....	55	

Experimental determination of the liquid-vapour solvii in water-alkali chlorides at 500°C and 600°C using synthetic fluid inclusions .....56

IV. Conclusions .....72

*Deuxième partie : caractérisation des fluides dans le dôme du Velay* .....75

### CHAPITRE 3 - Présentation géologique du dôme du Velay

I. Localisation géographique .....77

II. Position du dôme du Velay dans le Massif Central.....77

III. Encaissant métamorphique du dôme du Velay .....81

III.1. La série de Joyeuse .....81

III.2. La série paradérivée .....81

III.3. La série Ardéchoise .....82

III.4. Relations entre les séries.....82

IV. Migmatites et granites du Velay .....83

IV.1. Les migmatites .....83

IV.2. Le granite du Velay .....83

V. Déformation et métamorphisme .....84

VI. Granites et granitoïdes .....85

VI.1. Les intrusions monzonitiques .....85

VI.2. Les granites tardimigmatitiques.....85

VII. Les roches basiques du dôme du Velay .....86

VII.1. Amphibolites .....86

VII.2. Lamprophyres .....86

VII.3. Vaugnérites .....86

VII.4. Diorite de l'Homme de Pierre.....87

VIII. Histoire du domaine vellave .....87

### CHAPITRE 4 - Fluides du métamorphisme prograde

I. Le métamorphisme dans le Dôme du Velay .....89

II. Fluides épizonaux .....92

II.1. Echantillonnage .....92

II.2. Familles d'inclusions fluides.....92

II.3. Chronologie relative des inclusions fluides .....93

II.4. Caractères microthermométriques .....93

II.5. Diagrammes de corrélation et analyses Raman .....96

II.6. Physico-chimie des fluides .....98

II.7. Conclusions sur les fluides épizonaux.....103

III. Fluides de métamorphisme prograde dans la mésozone.....104

III.1. Description et pétrographie des échantillons .....104

III.2. Typologie des familles d'inclusions.....104

III.3. Microthermométrie .....106

III.4. Analyse des diagrammes de corrélation.....108

III.5. Physico-chimie des fluides .....	108
IV. Fluides du métamorphose prograde de la catazone non migmatitique	113
IV.1. Echantillon.....	113
IV.2. Typologie des inclusions fluides rencontrées.....	115
IV.3. Caractères microthermométriques .....	115
IV.4. Diagrammes de corrélation.....	115
IV.5. Physico-chimie des fluides .....	117
V. Conclusions sur le métamorphisme prograde .....	120

## CHAPITRE 5 - Fluides des vaugnérites

I. Les Vaugnérites du Sud-Est du Massif Central .....	125
I.1. Répartition générale des vaugnérites en Europe.....	125
I.2. Minéralogie des vaugnérites .....	126
II. Fluides des vaugnérites.....	128
II.1. Echantillons étudiés.....	128
II.2. Typologie des inclusions fluides rencontrées .....	129
II.3. Essai de chronologie relative.....	131
II.4. Caractérisation microthermométrique .....	131
II.5. Physico-chimie des fluides .....	134
II.6. Compositions totales des inclusions .....	137
II.7. Isochores.....	138
II.8. Conclusion sur les fluides des vaugnérites.....	140
III. Pegmatites vaugnéritiques.....	142
III.1. Préparation des échantillons.....	143
III.2. Groupe Meyras-Cournialet-Genestelle.....	143
III.3. Groupe Loubaresse-Chantor-Pei Plot.....	153
III.4. Conclusions sur les pegmatites.....	170
IV. Conclusions sur les fluides associés aux intrusions vaugnéritiques ....	171

## CHAPITRE 6 - Fluides des granites

I. Introduction .....	175
I.1. Description pétrologique et minéralogie .....	175
I.2. Conditions de mise en place.....	177
II. Description des échantillons .....	177
III. Typologie des inclusions fluides et microthermométrie.....	178
IV. Compositions des fluides .....	180
V. Conclusions.....	184

## CHAPITRE 6 - Fluides de la rétro-morphose et fluides tardifs

I. Généralités sur la rétro-morphose.....	185
II. Fluides associés aux cisaillements à quartz-sillimanite .....	187
II.1. Echantillonnage .....	187
II.2. Typologie des inclusions fluides et microthermométrie.....	187
II.3. Physico-chimie des fluides .....	187

III. Fluides associées aux pegmatites à quartz-muscovite.....	190
IV. Fluides associés à la rétro-morphose dans les pegmatites.....	193
V. Fluides aqueux tardifs .....	194
V.1. Fluides tardifs L1 .....	195
V.2. Famille L2.....	199
CONCLUSIONS GENERALES.....	201
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	207
ANNEXES.....	219

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE 1

Figure 1.1 : chronologie des inclusions par rapport aux structures.....	6
Figure 1.2 : orientations des inclusions fluides dans des plans secondaires.....	7
Figure 1.3 : paramètres de l'inclusion ellipsoïdale.....	11
Figure 1.4 : abaque pour estimer le remplissage $R_v$ pour une inclusion .....	12
Figure 1.5 : calcul du remplissage $L_{carb}/V_{vap}$ dans une inclusion triphasée.....	13
Figure 1.6 : exemples de diagrammes de phase.....	18
Figure 1.7 : abaque pour estimer la densité max. de la phase carbonique.....	19
Figure 1.8 : évolution de la composition en fonction du $R_V$ .....	26
Figure 1.9 : évolution de la densité en fonction du $R_V$ .....	26
Figure 1.10 : tracé des isochores pour différentes estimations du $R_V$ .....	27

### CHAPITRE 2

Figure 2.1 : exemple of a simple binary phase diagram involving.....	33
Figure 2.2 : topology of a system of the $H_2O$ -KCl type in the plane (T,x).....	33
Figure 2.3 : second order fits of the error $\sigma_1$ as function of $x_0$ .....	38
Figure 2.4 : aspect of the x-T phase diagram of the $H_2O$ -CsCl system.....	40
Figure 2.5 : diagramme de phase $H_2O$ -RbCl.....	45
Figure 2.6 : synthèse diagrammes de phase.....	46
Figure 2.7 : énergie de mélange mécanique et énergie de mélange idéal .....	50
Figure 2.8 : forme de l'énergie d'excès .....	50
Figure 2.9 : énergie réelle dans le cas d'un fluide homogène.....	50
Figure 2.10 : énergie réelle dans le cas de l'immiscibilité.....	50
Figure 2.11 : exemple de solvus et courbe spinodale.....	52
Figure 2.12 : paramètres de Margules du système $H_2O$ -NaCl à 500°C.....	54
Figure 2.13 : exemple of fluid unmixing.....	60
Figure 2.14 : histograms of concentrations in the sample KCl 89-8.....	60
Figure 2.15 : diagram $\Delta x_2$ versus P and the calculated critical pressures.....	63
Figure 2.16 : diagram versus P and the calculated critical compositions.....	63
Figure 2.17 : shape of the solvii at 500 and 600°C.....	65
Figure 2.18 : évolution des points critiques et des eutectiques <i>versus</i> rayon ionique.....	72

### CHAPITRE 3

Figure 3.1 : le massif granitique du Velay .....	78
Figure 3.2 : carte schématique des Cévennes Médiannes.....	80

### CHAPITRE 4 - Fluides du métamorphisme

Figure 4.1 : carte d'échantillonnage .....	90
Figure 4.2 : grille P-T des conditions du métamorphisme prograde.....	91
Figure 4.3 : relations chronologiques des familles d'inclusions épizonales .....	94
Figure 4.4 : histogrammes des inclusions de l'épizone .....	95
Figure 4.5 : diagrammes de corrélation des inclusions de l'épizone.....	97
Figure 4.6 : composition en volatils des inclusions de l'épizone.....	100
Figure 4.7 : composition totale des inclusions de l'épizone .....	100
Figure 4.8 : isochores des inclusions de l'épizone.....	102
Figure 4.9 : échantillonnage dans la mésozone.....	105
Figure 4.10 : histogrammes des inclusions de la mésozone .....	107
Figure 4.11 : diagrammes des inclusions des la mésozone .....	109
Figure 4.12 : composition en volatils des inclusions de la mésozone .....	111
Figure 4.13 : diagramme $H_2O$ - $CO_2$ - $CH_4$ des inclusions de la mésozone.....	111
Figure 4.14 : isochores des inclusions de la mésozone .....	112
Figure 4.15 : histogrammes des inclusions de la catazone.....	114
Figure 4.16 : diagrammes des inclusions de la catazone .....	116

Figure 4.17 : diagrammes de composition .....	118
Figure 4.18 : isochores des inclusions de la catazone .....	119
Figure 4.19 : géothermes établis à partir des données des inclusions fluides.....	122
Figure 4.20 : diagramme T-fO <sub>2</sub> dans les contextes métamorphiques .....	124

## CHAPITRE 5 - Fluides des vaugnérites

Figure 5.1 : carte d'échantillonnage.....	127
Figure 5.2 : typologie des inclusions fluides des vaugnérites .....	130
Figure 5.3 : histogrammes des inclusions L0.....	132
Figure 5.4 : histogrammes des familles dans les vaugnérites.....	133
Figure 5.5 : diagrammes des inclusions vaugnérites.....	135
Figure 5.6 : composition en volatils des inclusions des vaugnérites.....	139
Figure 5.7 : composition des inclusions des vaugnérites.....	139
Figure 5.8 : isochores des inclusions des vaugnérites.....	141
Figure 5.9 : typologie des inclusions fluides des pegmatites .....	144
Figure 5.10 : histogrammes Lc1 89-1 (Meyras).....	146
Figure 5.11 : histogrammes V90-9b2 (Cournialet) .....	148
Figure 5.12 : histogrammes V90-20 (Genestelle).....	148
Figure 5.13 : diagrammes des inclusions Lc1 .....	150
Figure 5.14 : isochores des inclusions Lc1 .....	152
Figure 5.15 : histogrammes Vcp1 (Loubaresse) .....	154
Figure 5.16 : histogrammes Vcp2 et inclusions à cubes de sel (Chantor).....	157
Figure 5.17 : histogrammes Vcp2 (Pei PLOT).....	157
Figure 5.18 : histogrammes des inclusions S.....	158
Figure 5.19 : diagrammes des inclusions Vcp1 .....	160
Figure 5.20 : diagrammes des inclusions Vcp2 .....	162
Figure 5.21 : composition des inclusions S.....	164
Figure 5.22 : diagrammes des inclusions S.....	165
Figure 5.23 : isochores des inclusions Lc1 et Lc2.....	167
Figure 5.24 : isochores des inclusions Vcp1, Vcp2, Vc/s et S .....	168
Figure 5.25 : composition de la phase des inclusions des pegmatites .....	170
Figure 5.26 : composition totale des inclusions des pegmatites .....	171
Figure 5.27 : diagramme T-fO <sub>2</sub> dans les pegmatites vaugnéritiques .....	173

## CHAPITRE 6 - Fluides des granites

Figure 6.1 : carte d'échantillonnage.....	176
Figure 6.2 : histogrammes des granites tardifs .....	179
Figure 6.3 : diagrammes des granites tardifs .....	181
Figure 6.4 : reconstitution P-T.....	183

## CHAPITRE 7 - Fluides de la rétro-morphose

Figure 7.1 : carte d'échantillonnage.....	186
Figure 7.2 : histogrammes des inclusions de la rétro-morphose .....	188
Figure 7.3 : diagrammes des inclusions de la rétro-morphose.....	189
Figure 7.4 : isochores des inclusions de la rétro-morphose.....	192
Figure 7.5a : histogrammes des inclusions aqueuses (contexte vaugnéritique).....	196
Figure 7.5b : histogrammes des inclusions aqueuses (contexte métamorphique).....	197
Figure 7.6 : diagramme wt% NaCl-Th des inclusions aqueuses .....	198
Figure 7.7 : histogramme des inclusions L2.....	199
Figure 7.8 : composition des fluides L2.....	199
Figure 7.9 : diagramme T-fO <sub>2</sub> dans la rétro-morphose .....	200

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : étalons utilisés pour la calibration des platines .....	9
Tableau 1.2 : paramètres microthermométriques d'une inclusion.....	25
Tableau 2.1 : eutectic of some useful systems.....	32
Tableau 2.2 : parameters of the fits (H <sub>2</sub> O-CsCl system).....	39
Tableau 2.3 : données sur les système H <sub>2</sub> O-RbCl.....	44
Tableau 2.4 : P-T experimental conditions and microthermometric results .....	59
Tableau 2.5 : composition of the coexisting vapour and liquid fluids .....	62
Tableau 2.6 : critical points and coefficients used in equation (1).....	64
Tableau 4.1 : analyses des phases volatiles des inclusions épizonales au Raman.....	98
Tableau 4.2 : compositions totales des inclusions de l'épizone .....	99
Tableau 4.3 : analyses des phases volatiles des inclusions mésozonales au Raman .....	110
Tableau 4.4 : compositions totales des inclusions de la mésozone.....	111
Tableau 4.5 : analyses des phases volatiles des inclusions catazonales au Raman.....	117
Tableau 4.6 : compositions totales des inclusions de la catazone .....	117
Tableau 4.7 : récapitulatif des données sur les inclusions du métamorphisme prograde ...	121
Tableau 5.1 : compositions des inclusions des vaugnérites au Raman .....	136
Tableau 5.2 : compositions totales des inclusions des vaugnérites .....	138
Tableau 5.3 : compositions des inclusions des pegmatites au Raman .....	149
Tableau 5.4 : compositions totales des inclusions Lc1 .....	151
Tableau 5.5 : compositions totales des inclusions des pegmatites .....	169
Tableau 6.1 : composition des inclusions à la microsonde à effet Raman.....	180
Tableau 6.2 : composition des inclusions des granites .....	182
Tableau 7.1 : compositions totales des inclusions du cisaillement à sillimanite .....	190
Tableau 7.2 : compositions des inclusions à la microsonde à effet Raman (Pegm. à Mu) .	191
Tableau 7.3 : composition moyenne des inclusions des pegmatites à muscovite.....	193
Tableau A.1 : teneurs en azote en roche totale.....	229





## Table des abréviations

---

$a_i$	activité du constituant $i$
clt	clathrate
dl	densité de la phase liquide ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
dt	densité totale de l'inclusion ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
dv	densité de la phase volatile ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
$f_i$	fugacité du constituant $i$
$\gamma_i$	coefficient d'activité du constituant $i$
$\bar{G}$	énergie libre de Gibbs
$L_{\text{aq}}$	phase liquide aqueux
$L_{\text{CO}_2}$	phase liquide $\text{CO}_2$
$M_i$	masse molaire moléculaire du constituant $i$
$\mu_i$	potentiel du constituant $i$
N	normalité
$N_i$	fraction molaire du constituant $i$
P	pression (bars)
$R_v$	remplissage vapeur
$T_{\text{fcl}}$	température de fusion du clathrate ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_d$	température de décrépitation ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_e$	température eutectique ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{\text{fCO}_2}$	température de fusion de la phase carbonique ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{\text{fG}}$	température de fusion de la glace ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_h$	température d'homogénéisation ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{\text{hCO}_2}$	température d'homog. de la phase carbonique ( $^{\circ}\text{C}$ )
$V_{\text{CO}_2}$	phase vapeur $\text{CO}_2$
wt% $i$	pourcentage poids du sel $i$
$x_i$	fraction molaire du constituant $i$
$z_i$	fraction molaire du constituant $i$ dans la phase volatile

---

Echantillonnage : contexte, description, origine, coordonnées Lambert

Contexte	N°	Description	Localisation	X	Y
Vaugnérites	V89-2a	Amande de quartz dans vaugnérinite massive	Crête du Tanargue	745,0	3258,0
	V89-36b	Amande de quartz dans vaugnérinite massive	St-Laurent	730,0	3256,9
	V89-37b	Lentille de quartz dans vaugnérinite à gros grain	Coste-Longe	731,6	3256,5
Pegmatites	V89-1	Pegmatite	Mayras	753,2	3265,6
	V89-6a	Quartz automorphe dans géode	Crête du Tanargue	745,5	3258,6
	V89-11d	Filon-poche de quartz "puant"	Route Loubarette	737,4	3257,1
	V89-14e	Géode dans pegmatite	Pey PLOT	738,3	3265,7
	V90-9b	Pegmatite à muscovite	Massif Courmiallet	758,5	3266,8
	V90-20	Pegmatite à Tourm dans pegmatite	Genestelle	763,9	3270,7
Granites	V89-13	Enclave de quartz dans granite du Tanargue	Eperon Ventadour	754,4	265,0
	V89-49	Grosse enclave de quartzite dans granite des 4 Vios	Le Crouzet	758,8	2277,5
Epizone	V89-35a	Grosse lentille de quartz fusiforme dans pélitique	Route St-Laurent	732,9	3255,2
Mésozone	V89-39a	Rod de qz dans micaschistes à 2 micas, And, Ga	Coste Longe, vallée de la Borne	731,5	3256,4
	V89-39b	Ruban de qz dans micaschistes à 2 micas, And, Ga			
	V89-40a	Petit rod de quartz plissé P3		731,4	3256,9
	V89-40b	Grosse tête de pli d'un rod de quartz			
Catazone	V89-64	Filons de quartz boudiné dans gneiss œillés fondus	Crête Coste-Rouge	749,2	3262,0
Rétrom.	V89-56	Pegmatite associée aux leptynites	Route du Malpas	760,0	3262,1
	V89-60b	Pegmatite à Qz, F et Ga associée aux leptynites	Route Jaujac	749,2	3262,0
	V89-65b	Cisaillement à Sill	Crête Coste-Rouge	749,2	3262,0

# INTRODUCTION

Cette thèse est une contribution à la connaissance des fluides crustaux selon une double approche. L'étude expérimentale permet de compléter la connaissance des systèmes chimiques impliqués dans les fluides naturels. L'étude entreprise sur le Dôme vellave apporte de nouveaux résultats sur les types de fluides impliqués dans les phénomènes diapiriques.

Peut-être plus que toute autre discipline des sciences de la Terre, l'étude des inclusions fluides nécessite un grand nombre de données physico-chimiques sur les systèmes naturels. D'abord tirées uniquement de la littérature des chimistes, les données ont été ensuite apportées par les "inclusionistes" eux-mêmes grâce au développement des techniques expérimentales. En effet, celles-ci ont permis la réalisation des synthèses d'inclusions fluides dans divers matériaux (Bodnar et Sterner, 1987). Les études ont évolué vers plusieurs pôles. Certains travaux ont d'abord permis de confirmer la validité des postulats de base de l'étude des inclusions fluides en montrant dans quelles conditions les solutions piégées sont représentatives des fluides ayant circulé au moment de la formation des inclusions. Mais la majorité des travaux concerne l'étude des systèmes chimiques par la réalisation d'inclusions à partir de solutions parfaitement connues.

Les études d'inclusions fluides naturelles ne peuvent plus ignorer les développements dans les systèmes synthétiques et certains problèmes rencontrés peuvent parfois se résoudre par le lancement de programmes de synthèses d'inclusions.

Le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques s'est investi dans ce type de synthèse. Le domaine des fluides homogènes a fait l'objet d'une étude de Zhang (1987). Cette étude a été partiellement complétée par Dubois (1989) avec des données supplémentaires sur le système  $H_2O-RbCl$ . L'étude des domaines d'immiscibilité a été commencée par Dubois (1989) et complétée par le présent ouvrage. L'excellente précision des synthèses d'inclusions a permis le lancement d'un projet de synthèses d'étalons pour l'étalonnage des platines microthermométriques (Alikouss, 1993).

Ainsi, la première partie du présent travail des données nouvelles sur les systèmes eau-sel. Le système  $H_2O-NaCl$  est un système de référence pour modéliser les systèmes eau-sels dans les fluides métamorphiques, dans les phénomènes hydrothermaux, dans les interactions roches-eau de mer... Pourtant, les fluides naturels comprennent d'autres sels. Or les domaines d'immiscibilité ont une importance cruciale pour les reconstitutions des conditions P-T des fluides en état d'ébullition et la caractérisation des

conditions de formation de certains gisements métallifères où de tels phénomènes sont fréquents.

La seconde partie du présent ouvrage est une étude d'inclusions fluides naturelles dans un domaine de métamorphisme de basse pression. Les fluides de métamorphisme profond (faciès granulite) ont fait l'objet de nombreuses études alors que les domaines de métamorphisme de basse pression sont beaucoup moins connus. Le Dôme du Velay (Massif Central Français) s'est révélé être un excellent objet pour une étude d'inclusions fluides. Le Dôme est étudié depuis de nombreuses années et les données pétrologiques, structurales et de géothermobarométrie sont abondantes. Une attention particulière a été portée sur les vaugnérites, ces roches basiques surmicacées particulières qui affleurent en abondance dans le Sud-Est du Massif Central et qui ont vraisemblablement joué un rôle dans la fusion des matériaux du Dôme. Enfin, les phénomènes rétro-morphiques qui prennent une grande importance dans les Cévennes Médiannes ont été étudiés et le chemin P-T postérieur au pic du métamorphisme a fait largement envisagé.

Première partie :

étude des inclusions fluides et  
approche expérimentale



# Chapitre 1

## Méthodes d'étude des inclusions fluides

### I. Introduction

Les inclusions fluides sont des microcavités des minéraux contenant les fluides ayant circulé au moment de la formation ou de la fracturation de la roche. Comme toute étude, il existe une série d'hypothèses de base qu'il faut rappeler ici (Roedder, 1979 ; Roedder et Bodnar, 1980).

#### I.1. Le fluide initial est homogène

Si le fluide piégé au moment de la cicatrisation des inclusions est homogène, alors l'étude du contenu des inclusions permet de connaître les propriétés physico-chimiques du fluide originel. Si toutefois, le fluide initial est hétérogène (plusieurs phases en équilibre), alors le piégeage aléatoire de plusieurs phases de ce fluide donnera des inclusions aux propriétés thermodynamiques sensiblement différentes.

#### I.2. Le volume de l'inclusion n' a pas changé depuis sa formation

Les résultats expérimentaux faits par de nombreux auteurs montrent que cette hypothèse est presque toujours vérifiée. Toutefois, un certain nombre de facteurs sont susceptibles de modifier le volume de l'inclusion :

- le *necking-down* est un processus qui scinde une cavité déjà formée en deux inclusions de compositions et de densités qui n'ont plus rien à voir avec l'inclusion originale. Un necking-down peut se reconnaître par certains critères morphologiques tels que des micro-canaux aux extrémités des inclusions, des formes d'inclusions présentant de nombreuses digitations ou par un comportement microthermométrique qui tranche complètement avec les inclusions voisines de la même famille. Ce phénomène est à prendre en considération, car il rentre dans une bonne part dans la dispersion des mesures.

- la *décrépitation* est un phénomène qui résulte d'une surpression interne et qui se manifeste par la perte totale ou partielle de contenu d'une inclusion. L'augmentation du volume par fracturation du minéral hôte et la perte totale ou partielle du contenu entraînent une modification des propriétés physico-chimiques des inclusions. La décrépitation des inclusions peut se mettre en évidence à l'aide de certains critères tels que des formes très déchiquetées ou surtout par des halos de micro-inclusions autour de l'inclusion décrépitée. Si la reconnaissance d'une génération d'inclusions décrépitées ne permet qu'une description qualitative de leur contenu, la décrépitation est un



phénomène marqueur d'évènements thermiques postérieurs à la formation des inclusions.

### I.3. La composition de la solution piégée n'a pas changé

La fuite (leakage) est un phénomène qui se traduit par la fuite d'une partie du contenu de l'inclusion. Des fuites sélectives de constituants peuvent se produire (Bakker et Jansen, 1991a ; Bakker et Jansen, 1992).

La dissolution de la matrice cristalline dans le fluide de l'inclusion est un phénomène possible surtout à haute température. Cet inconvénient peut être évité en choisissant un minéral peu soluble dans les solutions salines tel que le quartz. De même, la haute température de fusion de ce minéral permet de études à haute température sans risque de fragilisation. Dans la gamme de température où l'on travaille, le seul risque de modification est la transition polymorphique du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$  qui a lieu à 573°C.

Compte tenu de ces dernières remarques, il apparaît que le quartz est un minéral de choix pour l'étude des inclusions fluides. En plus des propriétés décrites ci-dessus, il a l'avantage d'être parfaitement translucide, ce qui est un grand atout pour l'observation microscopique.

## II. Nomenclature et chronologies

### II.1. Analyse optique : aspect et nomenclature des inclusions

Les études d'inclusions fluides se font sur des lames épaisses de 150 à 200  $\mu\text{m}$ . Une analyse optique est nécessaire avant toute étude microthermométrique. Il s'agit de distinguer dans l'échantillon un certain nombre de familles, de caractériser la morphologie des inclusions, de rechercher la position des familles les unes par rapport aux autres et par rapport aux structures de l'échantillon.

Les inclusions peuvent être caractérisés par leur forme (hexagonale, allongée, à forme contournée), par le nombre de phases en équilibre à température ambiante (liquide aqueux, vapeur, second liquide immiscible, solides...).

Les inclusions biphasées (liquide + vapeur) peuvent être décrites par le remplissage vapeur qui est donné par :

$$R_V = \left[ \frac{\text{volume de la vapeur}}{\text{volume total de l'inclusion}} \right]_{T_{\text{ambiante}}}$$

Les inclusions dont le remplissage est faible seront désignées par la lettre "L". Les inclusions dont le remplissage est fort seront désignées par la lettre "V".

L'existence d'un second liquide immiscible dans le liquide aqueux à une température inférieure à  $+31^{\circ}\text{C}$  témoigne de l'existence d'une phase carbonique. On ajoutera la lettre "c" au nom de la famille (exemple Lc, Vc) même si la phase carbonique n'est pas directement visible, mais seulement révélée par microthermométrie.

Les solides éventuellement présents dans l'inclusion peuvent être des cubes de sel dont l'origine est :

- soit des minéraux qui ont précipité de la solution lors du refroidissement du fluide qui atteint la saturation : on parlera de piégeage homogène puisqu'il n'y avait qu'un fluide au moment du piégeage et les cubes de sel sont appelés minéraux-fils,

- soit des minéraux déjà présents dans le fluide au moment du piégeage : on parlera de piégeage hétérogène puisque le piégeage a impliqué plus d'une phase.

Les familles d'inclusions présentant des cubes de sel sont désignées par la lettre "S".

On peut trouver dans les inclusions d'autres solides tels que des phyllites, des opaques (minéraux métalliques, carbone) ou d'autres minéraux.

## II.2. Chronologies

### II.2.a. Chronologie relative des familles d'inclusions

Cette partie de l'étude microscopique consiste à repérer les critères de postériorité et d'antériorité des familles d'inclusions les unes par rapport aux autres. Les critères retenus sont des critères d'intersection lorsque deux plans d'inclusions se recoupent. Ainsi, si un plan d'inclusions A intersecte un plan d'inclusions B, et que :

- le plan A est décalé par le plan B ou que,
- les inclusions B se trouvent en majorité à l'intersection des plans,

on dira que la famille A est antérieure à la famille B. Si plusieurs familles d'inclusions sont présentes, par exemple des inclusions de type "L", on ajoutera au nom un numéro en fonction des rapports chronologiques (L1, L2, ...). Si deux familles sont contemporaines, on ajoute un petit "a" et un petit "b" pour les distinguer.

## II.2.b. Chronologie par rapport aux structures

On peut étudier les rapports des familles d'inclusions par rapport aux phénomènes plus généraux que sont les déformations des cristaux, les limites de grains... Roedder (1984) a défini trois classes d'inclusions (figure 1.1) :

- les inclusions primaires : elles se disposent le long des zones de croissance du minéral hôte. Elles ont en général une forme simple. La contemporanéité par rapport à la croissance du cristal permet d'obtenir des informations sur les conditions de croissance du cristal hôte. Dans les cristaux automorphes, on peut même suivre l'évolution temporelle de la physico-chimie des fluides en étudiant les inclusions primaires à différentes hauteurs,

- les inclusions secondaires se disposent sur des plans plus ou moins rectilignes de façon quelconque par rapport aux directions cristallographiques du cristal. Elles résultent de la cicatrisation de fractures qui ont affecté les minéraux. Les solutions sont des témoins des fluides qui ont circulé dans les réseaux de fracturation. Les formes des inclusions sont très variées,

- les inclusions pseudo-secondaires sont des inclusions à caractère mixte, en ce sens qu'elles forment des alignements de petite extension, correspondant à des fractures contemporaines de la croissance du cristal.

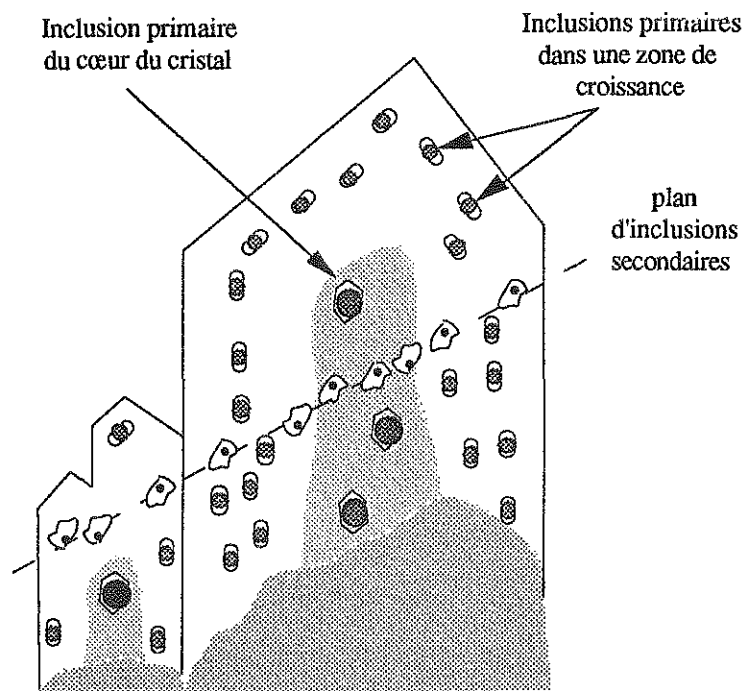


Figure 1.1 : chronologie par rapport aux structures (d'après Roedder, 1984)

## II.3. Notes sur la cicatrisation des plans d'inclusions secondaires

Sur un des échantillons étudiés (la pegmatite V89-14e), la répartition des inclusions est indiscutablement secondaire : de vastes plans à très forte densité

d'inclusions hachurent le cristal. Toutefois, la disposition des inclusions dans un de ces plans n'est pas quelconque et une étude de leur orientation a été faite. Un des quartz, en section cyclique, présente un plan d'inclusions secondaires sub-parallèle au plan de coupe de la lame mince ; ce plan a pu être indicié comme (001). Une digitalisation des formes des inclusions grâce au programme développé (Lapique *et al.*, 1988) sur l'analyseur d'images du C.R.P.G. a montré trois directions d'orientation des inclusions, directions qui se trouvent parallèles aux faces cristallines du cristal (figure 1.2).

Des observations sur une série de synthèse d'inclusions fluides synthétiques ont été faites dans le même sens. La nature secondaire des inclusions est indubitable puisque la fracturation du minéral support est induite par l'expérimentateur lui-même par trempe rapide dans de l'eau distillée froide du minéral chauffé à 400°C (voir chapitre 2). Dans un plan développé parallèlement à la surface d'observation, l'orientation préférentielle des inclusions se fait également dans trois directions qui ne sont pas quelconques par rapport aux directions cristallographiques du minéral support : les plans des inclusions contiennent les axes  $a$  et  $c$  et les inclusions se disposent parallèlement dans trois directions séparées d'un angle de 60, dont une est parallèle à l'axe  $a$  et les deux autres ont pour bissectrice l'axe  $c$  (figure 1.2).

La cicatrisation des plans secondaires se fait donc suivant les directions cristallographiques du quartz hôte.

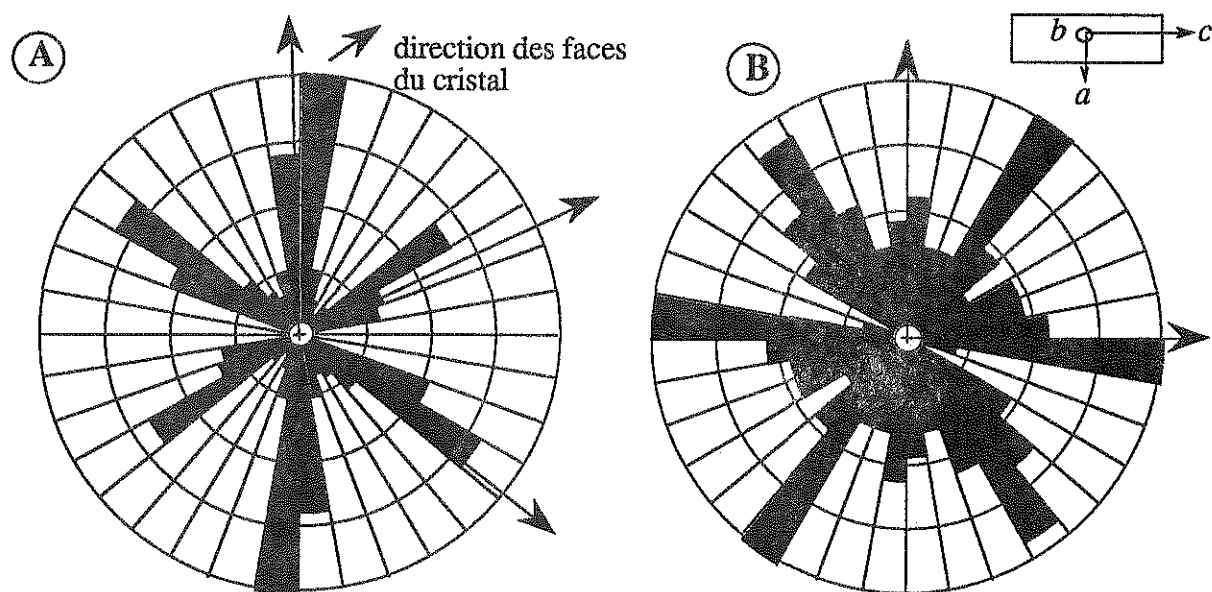


Figure 1.2 : orientations des inclusions fluides dans des plans secondaires  
 A. Lame V89-14e (plan subparallèle à la section) - B. Inclusions synthétiques

### III. Analyse microthermométrie

#### III.1 Appareillage

L'étude microthermométrie est de loin la plus importante de l'étude des inclusions. Elle consiste à observer sous le microscope polarisant les transitions de phase et de les interpréter pour caractériser les propriétés physico-chimiques du fluide (nature des constituants, concentrations, densité globale). L'étape suivante est la construction des isochores (courbes d'évolution P-T à V constant pour un fluide homogène), pour arriver finalement à établir les conditions P-T-x du fluide initial.

Les mesures sont effectuées sur une platine CHAIX MECA décrite par Poty *et al.* (1976). La caractérisation d'une famille passe par deux étapes.

##### III.1.a. Mesures de basse température (-180/+31°C)

Le refroidissement se fait par circulation d'azote liquide ou d'air réfrigéré dans la chambre où se trouve l'échantillon. Les mesures qui peuvent être faites sont :

- Te : température eutectique de la solution aqueuse
- TfCO<sub>2</sub> : température de fusion de la phase carbonique ( $\leq -56,6^{\circ}\text{C}$ )
- TfG : température de fusion de la glace ( $\leq 0,0^{\circ}\text{C}$ )
- Tfcl : température de fusion des clathrates (hydrates de volatils)
- Tfhyd : température de fusion d'hydrate de sel (TfhH pour l'hydrohalite)
- ThCO<sub>2</sub> : température d'homogénéisation de la phase carbonique ( $\leq 31,1^{\circ}\text{C}$ )

##### III.1.b. Mesures de haute température (+25/400°C)

Le chauffage de la chambre se fait à l'aide de résistances thermiques. Les transitions de phase qui peuvent être observées sont les suivantes :

- TfS : température de fusion du cube de sel
- Th : température d'homogénéisation totale de l'inclusion
- Td : température de décrépitation

#### III.2. Etalonnage de l'appareillage

Toute série de manipulations nécessite un étalonnage de l'appareil. L'étalonnage se fait (Jehl, 1975) :

- par observation de la fusion de produits connus supposés purs,
- par observation de transitions de phase correspondant à des points triples de systèmes parfaitement connus. Des inclusions fluides synthétiques ont été réalisées à partir de solutions parfaitement connues (Alikouss, 1993). Ce type d'étalons présente l'avantage de travailler sur les objets même que la

méthode se propose d'étudier et de reproduire les conditions de mesure (gradients, conduction thermique des matériaux supports,...).

La liste des produits utilisés couramment lors des étalonnages est donnée dans le tableau 1.1.

Produit	T. étalon	Observations
Hexane	-95,2	Fusion de cristaux
Inclusion de Campério (1)	-56,9	Tf(CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> (3)	-56,6	TfCO <sub>2</sub>
CCl <sub>4</sub>	-22,9	Fusion de cristaux
H <sub>2</sub> O-NaCl (3)	-21,2	Eutectique
H <sub>2</sub> O-KCl (3)	-10,7	Eutectique
H <sub>2</sub> O (3)	0,0	Fusion de la glace
Inclusion de Campério (1)	30,0	ThCO <sub>2</sub>
SK40 (4)	40,0	Fusion de cristaux
FeNO <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	47,2	
SK70 (4)	70,0	
Vanilline	82,4	
SK135 (4)	135,0	
SK180 (4)	180,0	
SK247 (4)	247,0	
NaNO <sub>3</sub>	306,8	
H <sub>2</sub> O (2)	374,1	Homogén. critique
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	398,0	Fusion de cristaux

- (1) Inclusion de Campério (Poty *et al.*, 1974)  
 (2) Inclusions fluides synthétiques SYNFLINC, USA  
 (3) Inclusions fluides synthétiques réalisées au C.R.P.G.  
 (4) Produits de la marque Merck

Tableau 1.1 : étalons utilisés pour la calibration des platines microthermométriques

L'étalonnage à l'aide de produits étalons nécessite un choix des cristaux à l'échelle des phénomènes microthermométriques (10-30 µm). Le report des valeurs des températures de fusion théoriques en fonction des températures observées donne une courbe d'étalonnage qui est composée de trois parties :

- une droite de pente très faible à basse température (-95°C à +30°C); l'erreur dans cette partie de la courbe est estimée à ±0,2°C,

- une droite de pente plus forte à haute température (+50 à 600°C). Une régression est faite sur les données. L'erreur dans cette partie est de ±10°C à 400°C,

- une partie courbe qui relie les deux et qui correspond à des températures proches de la température ambiante. La précision sur la correction dans cette partie est moins bonne.

L'existence de gradients verticaux dans les platines CHAIX MECA a été soulevée par Ramboz *et al.* (1992) et des propositions pratiques de modification des platines ont été proposées par cet auteur. Afin d'estimer les erreurs dues aux gradients, quelques manipulations simples ont été réalisées. A basse température, la lame (épaisseur de 530  $\mu\text{m}$ ) contenant l'inclusion de Campério située à 106  $\mu\text{m}$  de la base a été étudiée sur une face puis sur l'autre : une différence de 0,6°C a été notée, ce qui donne une erreur de  $\pm 0,15^\circ\text{C}$  pour une lame épaisse d'épaisseur standard (150  $\mu\text{m}$ ).

A haute température, plusieurs expériences ont été réalisées sur une inclusion naturelle à homogénéisation sub-critique ( $T_h = 369,0^\circ\text{C}$ ). La mesure a été faite sur l'échantillon posé directement sur la platine, puis posé sur une lame de verre (épaisseur de 1350  $\mu\text{m}$ ), puis sur deux lames de verre. Le gradient dans ces conditions apparaît être de  $37^\circ/2,7 \text{ mm}$ , soit  $2^\circ\text{C}$  entre le sommet et la base d'une lame épaisse standard.

Ces erreurs ne sont pas négligeables, et il faudra toujours les garder en mémoire lors des corrections des mesures microthermométriques. Toutefois, elles entrent dans l'ordre de grandeur des erreurs liés à l'appareillage. De plus, pour des raisons de confort d'observation, les inclusions étudiées sont toujours choisies proches de la surface des lames épaisses, ce qui limite les dispersions liées aux gradients verticaux.

### III.3. Exploitation des mesures microthermométriques

L'exploitation des mesures microthermométriques vise à caractériser qualitativement et quantitativement le contenu des inclusions. Ainsi, on essaie de déterminer les constituants de l'inclusion fluide, les fractions molaires et la densité globale.

#### III.3.a. Détermination du remplissage

La détermination de la densité globale se fait à des températures proches de la température ambiante, soit la température de fusion des clathrates, soit la température d'homogénéisation de la phase carbonique, donc dans des cas où l'inclusion est biphasée (liquide aqueux + vapeur). Le calcul de la densité totale  $d_t$  est donc assujéti à la connaissance de  $R_v$ , puisque  $d_t$  s'obtient par :

$$d_t = R_v d_v + (1-R_v) d_l$$

dans laquelle :  $R_v$  est le remplissage vapeur  
 $d_v$  est la densité de la phase volatile (vapeur)  
 $d_l$  est la densité de la phase aqueuse

Le  $R_V$  peut être estimé à partir d'abaques, telle que celle par Roedder (1984), mais l'imprécision reste grande.

Pour des formes simples, il est possible de déterminer le remplissage à partir de propriétés géométriques des inclusions. Une méthode est proposée ici pour estimer les remplissages des inclusions assimilables à des ellipsoïdes de rotation et telles que le rayon de la bulle est inférieur à la largeur de l'inclusion (figure 1.3).

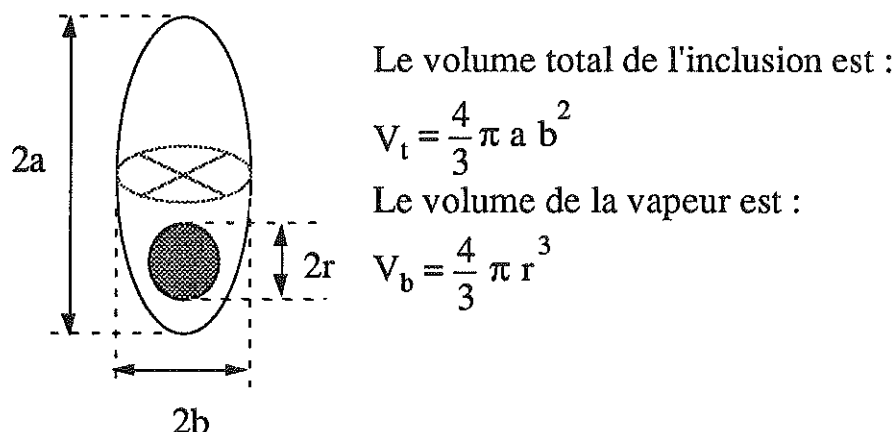


Figure 1.3 : paramètres de l'inclusion ellipsoïdale

$R_V$  est égal au rapport des volumes :

$$R_V = \frac{V_b}{V_t} = \frac{(r/a)^3}{(b/a)^3} \Rightarrow \frac{r}{a} = \sqrt[3]{R_V (b/a)^2}$$

Posons  $\frac{b}{a} = x$  et  $\frac{r}{a} = y$

En traçant les courbes  $y=f(x)$  pour des valeurs variables de  $R_V$ , on va construire un abaque. Le remplissage sera obtenu :

- en introduisant en  $x$  la valeur  $\frac{b}{a}$  ou  $\frac{2b}{2a}$
- en introduisant en  $y$  la valeur  $\frac{r}{a}$  ou  $\frac{2r}{2a}$

L'abaque construit à partir des paramètres définis ci-dessus est donnée sur la figure 1.4.

### III.3.b. Systèmes salins

L'eutectique est un point invariant dont la température est caractéristique de la nature des sels en solution. Cette température est aisément mesurable par



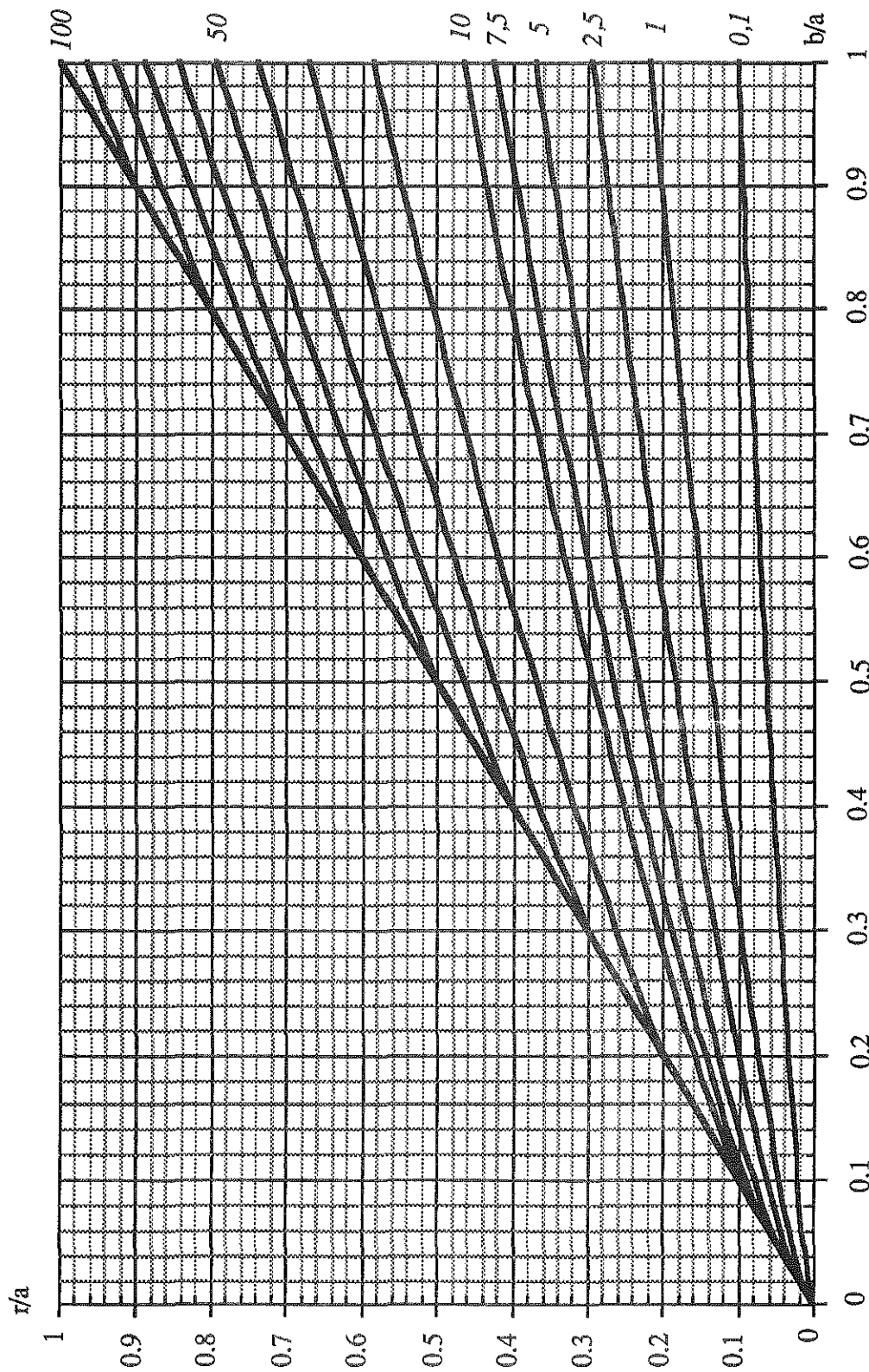


Figure 1.4 : abaque pour estimer le remplissage  $R_v$  (valeur en italique) pour une inclusion ellipsoïdale d'axes  $a$  et  $b$ ,  $r$  est le rayon de la bulle de vapeur

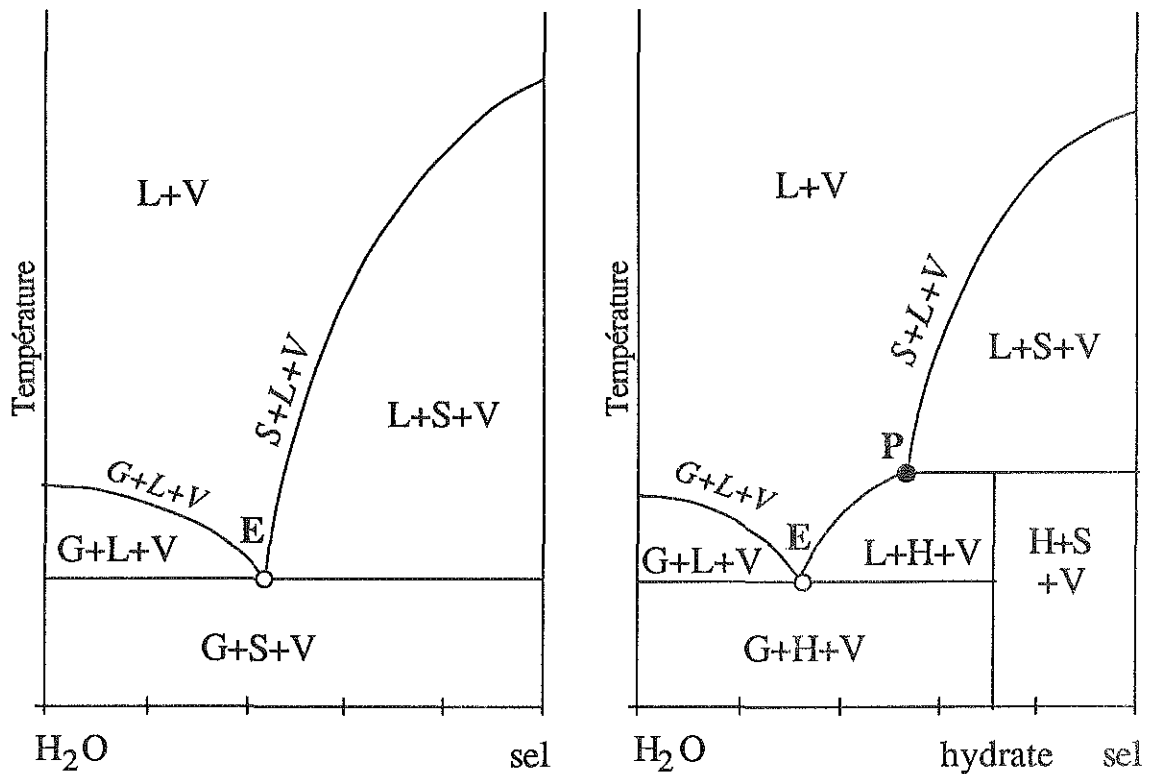
microthermométrie. L'eutectique se traduit par une granulation du liquide et le début de la fusion de la glace ; il est d'autant mieux visible que la composition de la solution est proche de la composition eutectique.

Le tableau 2.1 (page 32) donne la liste des températures et compositions eutectiques de quelques systèmes courants. La figure 2.6 (page 46) propose une synthèse des données pour les systèmes MCl, M étant un cation alcalin.

Dans les solutions très peu salées, il est pratiquement invisible et dans ce cas, on estimera que le système dans lequel on travaille est le système H<sub>2</sub>O-NaCl ; les salinités seront calculées dans ce système (wt% eq. NaCl).

Les systèmes binaires salins présentent des diagramme T-X à eutectique simple vers lequel convergent deux courbes univariantes (fig. 1.5, A) :

- une branche  $L+G=L (+V)$  ("dépression" eutectique),
- une branche  $L+S=L (+V)$  (courbe de solubilité du sel).



A - diagramme de phase à eutectique simple (type H<sub>2</sub>O-KCl)

B - diagramme de phase à péritectique (type H<sub>2</sub>O-NaCl)

Figure 1.5 : exemples de diagrammes de phase  
G=glace - L=liquide - V=vapeur - S=sel - H=hydrate

Ce type de diagramme, le plus simple (exemple H<sub>2</sub>O-KCl), est souvent compliqué par la présence d'un ou plusieurs hydrates de composition intermédiaire qui induisent un ou plusieurs points péritectiques dans le diagramme (exemple H<sub>2</sub>O-NaCl, H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>, etc.) (fig. 1.5, B).

La bonne connaissance du système H<sub>2</sub>O-NaCl a permis d'obtenir des expressions polynomiales des branches du diagramme :

- branche G+L=L (+V) (entre 0,0 et -23,2°C) : d'après Potter *et al.* (1978)

$$\text{wt\%NaCl} = 1,76958*|\text{TfG}| - 4,2384.10^{-2}*|\text{TfG}|^2 + 5,2778.10^{-4}*|\text{TfG}|^3 \pm 0,028$$

- branche H+L=L (+V) (entre 0,1 et 801°C) : d'après Sterner *et al.* (1988)

$$\text{wt\%NaCl} = 26,242 + 0,4928\Psi + 1,42\Psi^2 - 0,223\Psi^3 + 0,04129\Psi^4$$

$$+ 0,006295\Psi^5 - 0,001967\Psi^6 + 0,0001112\Psi^7$$

avec  $\Psi$  est la température en °C divisée par 100.

La mesure de la température de fusion de la glace ou de la halite permet ainsi de calculer immédiatement les concentrations en utilisant l'équation adéquate. Des régressions du même type sont données dans le chapitre 2 sur d'autres systèmes binaires et par Alikouss (1993). Notons qu'à haute température, des corrections devront être faites en tenant compte du contenu de la phase vapeur (en appendice de Chou, 1987).

Deux systèmes salins ternaires sont relativement bien connus. Il s'agit du système H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl (Sterner *et al.*, 1988) et du système H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> (Vanko *et al.*, 1988). La détermination graphique de la composition nécessite la connaissance de deux températures de transition de phase (T<sub>fH</sub> et T<sub>fG</sub> ou T<sub>fH</sub> et T<sub>fS</sub>).

### III.3.c. Systèmes à constituents volatils

Pour les inclusions contenant seulement une phase volatile, les manipulations microthermométriques de très basse température visent à faire apparaître des phases solides ou liquides qui permettront d'estimer la composition et la densité. L'étude du système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> a été faite de façon complète par Van den Kerkhof (1988)

La température de fusion du CO<sub>2</sub> pur est de -56,6°C. La présence de tout autre composé volatil dans la phase carbonique déprime T<sub>fCO<sub>2</sub></sub>.

La densité du CO<sub>2</sub> pur est obtenue à l'aide du diagramme P-T du CO<sub>2</sub> pur (Angus *et al.*, 1976) ou à l'aide des régressions de Parry (1986) :

- si l'homogénéisation a lieu en phase liquide, la densité  $d_{CO_2}$  est :

$$\left( \frac{d_{CO_2}}{dc_{CO_2}} - 1 \right) = C_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0,347} + \sum_{i=1}^2 C_i \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{(i+1)/3}$$

- si l'homogénéisation a lieu en phase vapeur, la densité  $d_{CO_2}$  est :

$$\left( \frac{d_{CO_2}}{dc_{CO_2}} - 1 \right) = D_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0,347} + \sum_{i=1}^2 D_i \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{(i+1)/3}$$

$T_c$  et  $dc_{CO_2}$  étant respectivement la température critique et la densité correspondante du  $CO_2$  pur (304,21 K et 0,01059 mol.cm<sup>-3</sup>). Les coefficients  $C_i$  et  $D_i$  sont :

$C_0 =$	1,9073793	$D_0 =$	-1,7988929
$C_1 =$	0,38225012	$D_1 =$	-0,71728276
$C_2 =$	0,42897885	$D_2 =$	1,7739244

Le mode d'homogénéisation (liquide, vapeur ou critique) devra être soigneusement noté. Si l'homogénéisation n'est pas visible (faible densité de la phase carbonique), on utilise le diagramme de Bozzo *et al.* (1973) : la température de fusion des clathrates est reportée sur la courbe  $L_{aq}+V_{CO_2}+clathrates$  (wt% NaCl=0). On connaît ainsi la pression interne à  $T_{fcl}$  ( $P_{int}(T_{fcl})$ ). En reportant sur le diagramme P-T du  $CO_2$  pur le point ( $T_{fcl}, P_{int}(T_{fcl})$ ) on détermine la densité de l'inclusion à  $T_{fcl}$ .

Le système  $CO_2-CH_4$  a été décrit en détail par Swanenberg (1979) et une simulation des équilibres de phase est proposée par Heyen *et al.* (1982). Ainsi, connaissant  $T_{fCO_2}$  et  $T_{hCO_2}$ , la fraction molaire de  $CH_4$  et la densité de la phase volatile peuvent être déterminées.

Une simulation pour les équilibres de phase dans le système  $CO_2-N_2$  a été réalisée par Darimont et Heyen (1986) et Van den Kerkhof (1990).

### III.3.d. Système $H_2O$ +volatil(s)

Dans ce cas, il faut diviser le système en deux sous-systèmes indépendants à température ambiante avec toutefois des interactions possibles : la phase volatile et la phase aqueuse. La densité de chacune des phases est alors déterminée et la densité totale calculée à partir de  $R_V$  à température ambiante.

Si le  $CO_2$  est présent en proportion supérieure à 1,5%, un clathrate - hydrate cristallin de  $CO_2$  de composition [ $CO_2,5,75 H_2O$ ] - se forme (Roedder,

1963 ; Bozzo *et al.*, 1973). Ces clathrates peuvent incorporer CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> en proportions variables. Une étude poussée sur les conditions de stabilité des clathrates a été réalisée par Thiery (1992).

La composition et la densité du sous-système volatil peuvent être théoriquement déduites indépendamment suivant les méthodes données en III.3.c. Toutefois, la présence de clathrates à TfCO<sub>2</sub> complique le problème. En effet, selon Ramboz (1980), la formation de clathrates consomme les constituents volatils en proportions variables ; le liquide carbonique résiduel n'a de ce fait plus la composition du liquide initial. La conséquence est une dépression des TfCO<sub>2</sub> liée à un enrichissement du liquide résiduel en volatils autres que CO<sub>2</sub> (Ramboz, 1980). Dans ce cas, seule l'analyse Raman permet de déterminer la composition de la phase volatile. Toutefois, si les clathrates n'ont pas nucléé lorsque cristallise le liquide carbonique (phénomène de métastabilité), les méthodes décrites en III.3.c. sont valables.

Collins (1979) a défini 11 critères qui permettent de mettre en évidence la présence de clathrates : pratiquement, on notera si deux "prises en glace" ont lieu lors d'un cycle microthermométrique, l'une correspondant à la cristallisation des clathrates, l'autre à la cristallisation du liquide aqueux. Un autre critère concerne les déformations de la bulle lors des refroidissement brutaux autour de Tfcl selon la méthode décrite par Ramboz (1980).

La présence de clathrates à ThCO<sub>2</sub> ne permet pas en théorie de déterminer la densité de la phase carbonique : toutefois, par suite de phénomènes de métastabilité, il est possible d'atteindre des températures bien inférieures à Tfcl sans nucléer les clathrates. Dans l'intervalle de métastabilité, la démixtion L-V est possible. Dans ces conditions, ThCO<sub>2</sub> peut être utilisée pour déterminer la densité (Diamond, 1992).

### II.3.e. Système H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>

Ce système est le plus adéquat pour modéliser les équilibres entre l'eau, les sels dissous et une phase volatile. On traite le problème de la même façon que précédemment, en travaillant à température ambiante sur deux sous-systèmes indépendants : la phase volatile et la phase aqueuse. Le problème est toutefois compliqué par la présence de sels dissous.

La formation des clathrates consomme une partie de l'eau dans des proportions qui dépendent de P, T et de la concentration totale en CO<sub>2</sub> (Roedder, 1963). La salinité de la solution résiduelle augmente et la valeur de TfG ne reflète plus la valeur de la composition.

Tfcl est un paramètre essentiel pour déterminer la salinité. Trois cas se présentent :

-  $\text{ThCO}_2 > \text{Tfcl}$  : Tfcl est alors mesuré à l'équilibre  $\text{VCO}_2\text{-LCO}_2\text{-Laq-Cl}$ . On peut alors déduire la salinité de Tfcl en utilisant le diagramme de Bozzo *et al.* (1973) ou Collins (1979) ou sa régression (Parry, 1986). Dans ce cas, le report de  $\text{ThCO}_2$  sur la courbe L-V du système  $\text{CO}_2$  pur (Angus *et al.*, 1976 ; Parry, 1986) permet de déterminer immédiatement la densité.

-  $\text{ThCO}_2 < \text{Tfcl}$  : on peut utiliser  $\text{ThCO}_2$  en absence *métastable* de clathrates, pour déterminer sa densité, mais aussi la salinité en couplant avec Tfcl (Diamond, 1992). Une macro-fonction sur Excel a été développée avec G. Giuliani pour automatiser les calculs dans ce système. Elle permet de calculer la salinité, les densités volatile et totale et les fractions molaires (annexe 1).

-  $\text{ThCO}_2$  n'est pas mesurable : c'est hélas le cas le plus fréquent des inclusions peu denses. La non-observation du ménisque du  $\text{CO}_2$  liquide dans une inclusion n'est pas forcément liée à son absence (Sterner, 1992). En effet, un calcul simple montre que dans un grand nombre de cas, la résolution du microscope n'est pas suffisante pour observer le ménisque séparant la vapeur du liquide carbonique.

Il existe un critère pour donner la valeur minimale de la densité : c'est la valeur minimale de la densité de la limite sublimation-fusion ( $0,0140 \text{ g.cm}^{-3}$  ; Angus *et al.*, 1976) Pour cela, il faut prouver que la disparition de la phase carbonique est bien une fusion et non une sublimation. La cristallisation d'un seul gros cristal de  $\text{CO}_2$  solide sur le ménisque de la vapeur est considéré comme un critère de fusion. En effet, le  $\text{CO}_2$  liquide forme une fine pellicule tout autour de la vapeur et c'est là que se fait la cristallisation. La sublimation, quant à elle, donne naissance à plusieurs petits cristaux isolés qui fondent à des températures différentes et souvent non reproductibles.

La valeur maximale de la densité de la phase carbonique dans le cas des faibles densités est la densité critique ( $0,466 \text{ g.cm}^{-3}$  ; Angus *et al.*, 1976).

Toutefois, une estimation de la valeur maximale de la densité peut-être faite à partir de considérations géométriques. En supposant qu'après la  $\text{TfCO}_2$ , un ménisque de  $\text{CO}_2$  liquide est présent mais que son rayon est inférieur à la résolution du microscope (Sterner, 1992), il est possible de déterminer une densité maximale.

Selon la figure 1.6, on peut donner la valeur du remplissage liquide carbonique par :

$$R_{\text{ICO}_2} = \frac{R^3 - r_b^3}{R^3} \Rightarrow \partial R = R - r_b = r_b \left[ \sqrt[3]{\frac{1}{1 - R_{\text{ICO}_2}} - 1} \right]$$

$\partial R$  est l'épaisseur du ménisque. D'autre part, à  $T_0 = -56,6^\circ\text{C}$ , le remplissage est donné aussi par :

$$[R]_{\text{CO}_2} = \frac{d_{\text{CO}_2} - [dv_{\text{CO}_2}]_{T_0}}{[dl_{\text{CO}_2}]_{T_0} - [dv_{\text{CO}_2}]_{T_0}}$$

où  $dv_{\text{CO}_2}$  est la densité de la phase vapeur à  $-56,6^\circ\text{C}$  ( $0,0140 \text{ g.cm}^{-3}$  ; Angus *et al.*, 1976) et  $dl_{\text{CO}_2}$  est la densité de la phase liquide à  $-56,6^\circ\text{C}$  ( $1,179 \text{ g.cm}^{-3}$  ; Angus *et al.*, 1976).

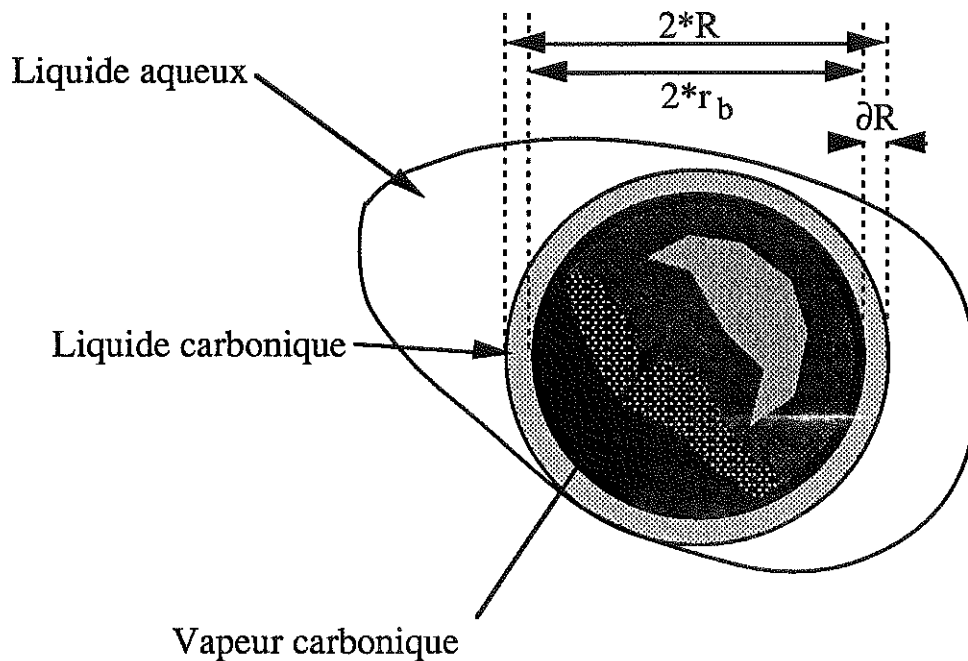


Figure 1.6 : paramètres géométriques d'une inclusion triphasée

En combinant les deux équations, on aboutit à :

$$\partial R = r_b \sqrt[3]{\frac{dl_{\text{CO}_2} - dv_{\text{CO}_2}}{dv_{\text{CO}_2} - d_{\text{CO}_2}} - r} \Rightarrow dt_{\text{max}} = dl_{\text{CO}_2} - \frac{r_b^3 (dl_{\text{CO}_2} - dv_{\text{CO}_2})}{(\partial R + r_b)^3}$$

dans laquelle  $dt_{\text{max}}$  est la densité maximale qu'on peut avoir dans l'équation lorsque l'épaisseur du ménisque du liquide carbonique est inférieure à la résolution  $\Delta R$  du microscope. Un abaque (figure 1.7) donne  $dt_{\text{max}}$  en fonction de  $r_b$  pour une résolution  $\Delta R$  de  $0,5 \mu\text{m}$ .

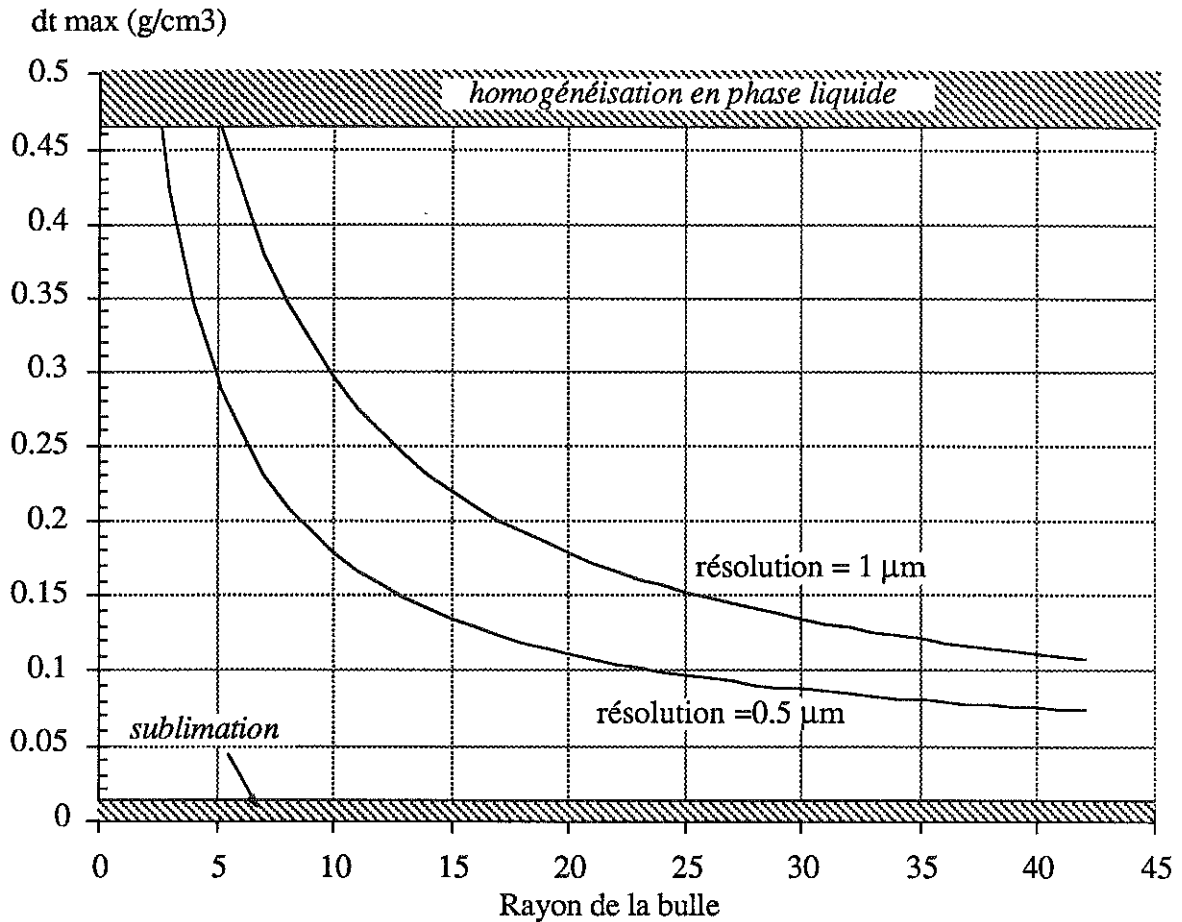


Figure 1.7 : abaque pour estimer la densité maximale de la phase carbonique en fonction du rayon de la bulle de vapeur pour une résolution  $\Delta R$  de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Pour estimer la salinité si la phase  $L_{\text{CO}_2}$  est absente, on considère que la pression interne est commandée par la pression du  $\text{CO}_2$  ; la valeur de  $P_{\text{int}}$  à  $T_{\text{fcl}}$ , le long de l'isochore, donne la salinité. On estime aussi la salinité de la solution à partir de la température de fusion de la glace corrigée par la formule de Marckham et Kobe (1941) :

$$T_{\text{fGréelle}} = T_{\text{fG}}(\text{en présence de chlratres}) + 1,48$$

Pour déterminer la densité, on reporte la valeur de  $T_{\text{fcl}}$  sur la courbe  $L_{\text{aq}}+V_{\text{CO}_2}+\text{cl}$  correspondant au wt% NaCl (Bozzo *et al.*, 1973 ; Collins, 1979), on en déduit le point ( $T_{\text{fcl}}$ ,  $P_{\text{int}}$ ) qu'on reporte sur le diagramme du  $\text{CO}_2$  pur; la densité peut alors être estimée.

### III.3.f. Systèmes complexes $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$

Les données sont actuellement insuffisantes pour traiter ce cas complexe. Toutefois, la microthermométrie permet d'avoir une idée de la complexité des composants présents dans l'inclusion.



Ainsi, la mesure de la fusion du CO<sub>2</sub> solide permet d'estimer la "contamination" du CO<sub>2</sub> par la présence d'autres volatils : la présence de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S abaisse d'une façon observable la température de fusion de la phase carbonique.

La température de fusion des clathrates est aussi un paramètre sensible à la composition des inclusions. Dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, les clathrates fondent à 10°C exactement en présence de CO<sub>2</sub> liquide (Bozzo *et al.*, 1973). La présence de NaCl en solution diminuent la température de fusion des clathrates (Bozzo *et al.*, 1973). La présence de N<sub>2</sub> diminue également cette valeur. La présence de CH<sub>4</sub> et/ou de H<sub>2</sub>S dans la phase carbonique induit au contraire une augmentation de cette valeur. Ainsi, pour rendre compte de toutes ces influences, il est nécessaire de construire des diagrammes de corrélation (TfG-Th, Tfcl-Th, TfCO<sub>2</sub>-TfG et TfCO<sub>2</sub>-Tfcl) afin de mettre en évidence des tendances qui permettent de suivre l'évolution de la chimie des inclusions dans une série d'échantillons.

Ces tendances semi-quantitatives sont précisées par des analyses Raman qui donnent la composition exacte de la phase carbonique.

### III.3.g Composition globale d'une inclusion

La composition globale est calculée selon la méthode proposée par Ramboz et Charef (1985). Les principales équations sont données brièvement.

Pour la phase aqueuse :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1 - R_V)}{18} \cdot dl$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 18 \cdot \text{wt}\%_{\text{NaCl}}}{58,5 \cdot (100 - \text{wt}\%_{\text{NaCl}})}$$

Pour la phase volatile :

$$n_i = \left[ \frac{R_V \cdot dc}{44 - 28x_{\text{CH}_4} - 16x_{\text{N}_2}} \cdot x_i \right] + n'_i$$

i désignant respectivement CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>

n'<sub>i</sub> est le nombre de moles du constituant i dissoutes dans l'eau

x<sub>i</sub> est la fraction molaire du constituant i dans la phase carbonique

dl et dc sont respectivement les densités des phases aqueuse et carbonique

Alors que les quantités de CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> dissoutes dans la solution aqueuse sont négligeables (n<sub>i</sub>'=0), il n'en est pas de même pour CO<sub>2</sub> (n'<sub>CO<sub>2</sub></sub>≠0). Cette valeur peut être calculée par les formules d'Ellis et Golding (1963) :

$$n'_{CO_2} = x'_{CO_2} \cdot n_{H_2O}$$

n'<sub>CO<sub>2</sub></sub> est la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau et se calcule par :

$$n'_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{K_{xNaCl}}$$

f<sub>CO<sub>2</sub></sub> (bars) étant la fugacité du CO<sub>2</sub> dans le mélange à T. Elle est calculée à partir des fugacités du CO<sub>2</sub> pur (King, 1969) et de la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans le mélange gazeux à T.

K<sub>xNaCl</sub> (bars) est le coefficient de la loi de Henry pour le mélange H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-(x NaCl) à température donnée; ce coefficient est donné par Drummond (1981).

#### IV. Autres méthodes d'analyse des inclusions fluides

##### IV.1. Microsonde à effet Raman

La méthode est non destructrice et ponctuelle et permet ainsi de compléter les mesures microthermométriques sur une inclusion parfaitement repérée et déjà analysée par microthermométrie.

Les analyses ont été faites sur la microsonde Raman du Centre de Recherche sur la Géologie de l'Uranium (C.R.E.G.U.) à Vandœuvre-lès-Nancy.

##### IV.1.a. Analyse de la phase volatile

Cette méthode permet d'analyser par spectroscopie Raman les composés volatils présents dans la vapeur (Dhamelincourt *et al.*, 1979 ; Dubessy *et al.*, 1989). L'analyse est aussi bien qualitative que quantitative puisque les teneurs en mol% des constituants sont déduites des hauteurs ou des surfaces des spectres.

N<sub>2</sub> est un constituant abondant dans l'atmosphère. L'analyse de N<sub>2</sub> dans une inclusion se fait par différence entre le signal recueilli lors de l'analyse de l'inclusion et le signal recueilli lors d'une analyse à vide ; dans le premier cas, on reçoit le signal correspondant à l'inclusion et à l'atmosphère, dans le second cas, on mesure N<sub>2</sub> atmosphérique. En général, la mesure sur l'azote atmosphérique ne varie pas au cours de la demi-journée d'analyse, toutefois certaines variations sont possibles et il est bon de faire souvent l'analyse de contrôle sur l'azote atmosphérique.

L'interprétation des diagrammes triangulaires de composition de la phase volatile doit se faire avec précaution, étant donnée la présence de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau en quantité parfois non négligeable. En effet, les calculs ont montré que dans les inclusions à faible densité de la phase volatile et à R<sub>v</sub> moyen à faible, le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau, qui dépend de la fraction molaire d'eau dans l'inclusion (donc du remplissage), peut atteindre 20% du CO<sub>2</sub> de la phase volatile. Aussi, préférons-nous les diagrammes de composition avec le CO<sub>2</sub> total égal à la somme du CO<sub>2</sub> de la phase volatile et dissous dans l'eau.

Une autre alternative serait de faire les analyses Raman sur inclusions totalement homogénéisées ; le signal émis par le CO<sub>2</sub> correspondrait alors directement au CO<sub>2</sub> total.

#### IV.1.b. Analyse des solides

Cette méthode permet d'identifier un certain nombre de minéraux et peut également analyser certains solides (hydrates de sel, hydrates de gaz, carbone), mais pas les sels ioniques tels que NaCl, KCl, etc.

#### IV.2. Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.)

Des analyses au M.E.B. permettent d'obtenir des informations qualitatives sur la nature des solides présents dans les inclusions. On peut soit travailler sur des fractions de minéraux, soit sur des fragments de lames épaisses. Les solides analysés sont des sels (chlorures autres que LiCl et NaCl), des opaques (sulfures, oxydes de métaux), des phyllites, des feldspaths, etc.

Les analyses ont été faites au Service d'Analyse Spectroscopique de l'Université de Nancy I.

#### IV.3. Extraction des solutions

Alors que la microthermométrie donne une mesure de la salinité totale apparente, l'étude des sels dissous dans les solutions peut être menée en extrayant les solutions des inclusions par écrasement ou par décrépitation. L'analyse spectroscopique est alors possible. Cette méthode, qui n'a d'ailleurs pas été utilisée dans cette thèse, présente le grave inconvénient de ne pas permettre une discrimination entre les différentes familles d'inclusions ; les solutions récupérées sont des mélanges aléatoires de toutes les familles.

### V. Aspect thermodynamique de l'étude des inclusions fluides

L'approche thermodynamique du comportement des systèmes impliqués dans les inclusions fluides est l'étape ultime de l'étude. Elle permet d'estimer

les conditions P-T-X des fluides et d'émettre certaines hypothèses sur leur évolution, donc d'introduire un facteur temps dans la discussion.

### V.1. Systèmes homogènes

Les systèmes homogènes sont des systèmes à une phase : ils représentent les fluides initiaux (postulat n°1, §I.1.). Le comportement P-T d'un fluide homogène de composition et de densité connue est une courbe univariante nommée isochore. Le tracé de l'isochore nécessite la connaissance de l'équation d'état qui lie la pression, la température et la densité.

Cette approche demande un nombre considérable de données sur les systèmes rencontrés naturellement et d'utiliser les équations d'état empiriques établies à partir de ces données. Une attention sera toujours portée sur les conditions de validité de ces équations et sur les risques que comportent certaines extrapolations.

#### V.1 a. Systèmes purement aqueux

L'étude menée par Zhang et Frantz (1987) a montré que le comportement isochorique des fluides aqueux est semblable quel que soit le sel en solution. Les données suivantes de Dubois (1989) sur H<sub>2</sub>O-RbCl ont complété dans le même sens les résultats. Les équations des isochores données par Zhang et Frantz (1987) ont une forme linéaire :

$$P = A_1 + A_2 T$$

dans laquelle  $A_1$  et  $A_2$  sont des fonctions de la température d'homogénéisation et de la molalité. En utilisant ces données, le programme IsokorAq, dont la liste est donnée en annexe, a été réalisé. Il est écrit en Microsoft Basic sur Macintosh. En introduisant la salinité du fluide et  $T_h$ , l'isochore est calculé et un fichier ASCII est créé. La compatibilité avec un tableur tel qu'Excel est totale.

#### V.1.b. Systèmes complexes

Le comportement à haute pression des mélanges de gaz est non-idéal. Toutefois, des équations d'état reliant P, T et V ont été proposées pour des mélanges de gaz non-idéaux. Redling et Kwong (1949) ont donné une équation adaptée pour les gaz purs. Cette équation a la forme d'une somme d'une pression répulsive et d'une pression attractive :

$$P = P_{\text{répulsive}} - P_{\text{attractive}} = \frac{a(T)}{V - b} - \frac{b}{\sqrt{T} V(V+b)}$$

Le problème consiste alors à adapter les paramètres a et b aux données expérimentales par une quelconque méthode de régression (Nordstrom et

Munoz, 1985). Cette équation a été utilisée par de Santis *et al.* (1974) et Holloway (1977) pour H<sub>2</sub>O pure et CO<sub>2</sub> pur.

Dans le cas des mélanges, les coefficients  $a_{\text{mélange}}$  et  $b_{\text{mélange}}$  sont exprimés des fractions molaires et des coefficients  $a$  et  $b$  des constituants purs (Prausnitz, 1969) :

$$\begin{cases} a_{\text{mélange}} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \\ b_{\text{mélange}} = \sum_i x_i b_i \end{cases}$$

Les coefficients croisés  $a_{ij}$  sont *a priori* inconnus. Une approche est de considérer la forme géométrique (Prausnitz, 1969) :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

Mais il est préférable de choisir des formulations qui tiennent compte des interactions entre les espèces (Nordstrom et Munoz, 1985). Ainsi, de Santis *et al.* (1974) ont utilisé une équation de Redlich-Kwong modifiée dans laquelle intervient la constante  $K$  de dissociation des molécules H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ainsi,

$$a_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = \sqrt{a_{\text{CO}_2}^0 a_{\text{H}_2\text{O}}^0} + \frac{1}{2} R^2 T^{2,5} K$$

Kerrick et Jacobs (1981) ont proposé une autre équation d'état du type Redlich-Kwong appelée HSMRK (Hard-Sphere Modified Redlich-Kwong). Cette équation à la forme :

$$P = \frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3} - \frac{c(T) + \frac{d(T)}{V} + \frac{e(T)}{V^2}}{V(V+b)\sqrt{T}}$$

dans laquelle  $y = b_{\text{mélange}}/4V$  et  $c(T)$ ,  $d(T)$  et  $e(T)$  sont des fonctions polynomiales d'ordre 2 de  $T$ . Cette équation a été utilisée pour CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et des mélanges H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Kerrick et Jacobs, 1981) et pour le constituant CH<sub>4</sub> avec des implications sur les mélanges H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (Jacobs et Kerrick, 1981). Un programme IsokorVol a été réalisé au CRPG par Alikouss (1990) en se basant sur cette équation : il permet de tracer les isochores dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Une équation d'état valable entre 0 et 1000°C et 0 et 8000 bars a été proposée pour les systèmes purs CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O (Duan *et al.*, 1992a), et pour des mélanges (Duan *et al.*, 1992b).

Le système le plus large pour modéliser les fluides naturels est le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl qui comprend l'eau, un volatil et un sel. L'équation d'état est donnée par Bowers et Helgeson (1983), elle est basée l'équation de

type Redlick-Kwong de de Santis *et al.* (1974) et les expressions des coefficients a et b donnés par Holloway (1977). L'idée est alors de subdiviser le système en deux sous-systèmes (H<sub>2</sub>O+xNaCl) et CO<sub>2</sub>. A partir des équations de Gehrig *et al.* (1979) sur des systèmes partiels (H<sub>2</sub>O+xNaCl)+CO<sub>2</sub>, ils ont généralisé les expressions de a<sub>H<sub>2</sub>O</sub> et b<sub>H<sub>2</sub>O</sub> en introduisant un terme de salinité. Le programme IsokorC dont la liste est donnée en annexe permet de tracer les isochores à partir des fractions molaires des constituants et de la densité totale d'une inclusion.

#### V.1.c. Influence de l'erreur sur R<sub>v</sub> sur les isochores

La densité totale d'une inclusion se calcule en considérant deux sous-systèmes : un liquide aqueux contenant des sels et une phase volatile. La densité à T<sub>0</sub> des inclusions fluides est calculée à partir de la formule :

$$d_t = R_v [d_v]_{T_0} + (1 - R_v) [d_l]_{T_0}$$

R<sub>v</sub> : remplissage vapeur à T<sub>0</sub> défini par :

$$R_v = \frac{V_{\text{vapeur}}}{(V_{\text{vapeur}} + V_{\text{liquide}})} \text{ à } T_0$$

[d<sub>l</sub>]<sub>T<sub>0</sub></sub> : densité de la phase liquide à T<sub>0</sub>

[d<sub>v</sub>]<sub>T<sub>0</sub></sub> : densité de la phase fluide à T<sub>0</sub>

Les erreurs sur le remplissage ont peu d'importance dans le calcul de la densité totale des inclusions aqueuses. En effet, dans ce cas, l'approximation dv=0 est faite à 25°C et la composition totale est alors égale à la composition du liquide. Par contre, dans le cas des inclusions carboniques, l'approximation dv=0 ne peut en aucun cas être faite. L'erreur sur le remplissage prend donc toute son importance. L'objet de ce paragraphe est d'estimer les erreurs sur la densité, la composition et le tracé des isochores en fonction de l'erreur sur R<sub>v</sub>.

Soit une inclusion fluide qui donne les mesures microthermométriques rassemblées dans le tableau 1.2.

TfCO <sub>2</sub>	Tfcl	wt%	ThCO <sub>2</sub>	Th
-56,6	6,0	8,0	24 (L)	400 (L)

MhCO<sub>2</sub>/Mht : modes d'homogénéisation du CO<sub>2</sub> et totale - L = liquide

Tableau 1.2 : paramètres microthermométriques d'une inclusion

La fusion de la phase carbonique à -56,6°C exactement nous indique que le CO<sub>2</sub> est rigoureusement pur dans l'inclusion. La température de fusion des

clathrates de 6,0°C (en présence de CO<sub>2</sub> liquide) nous permet de déterminer la salinité en NaCl (8,0 wt% NaCl ; Bozzo *et al.*, 1973; cf §II.3.e). A partir des équations données dans le §III.3.g, la composition de l'inclusion peut être déterminée pour différentes valeurs de R<sub>v</sub> : les figures 1.8 et 1.9 donnent la composition et la densité en fonction du remplissage.

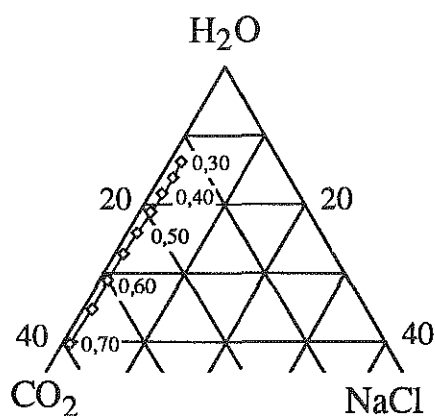


Figure 1.8 : évolution de la composition en fonction du R<sub>v</sub>

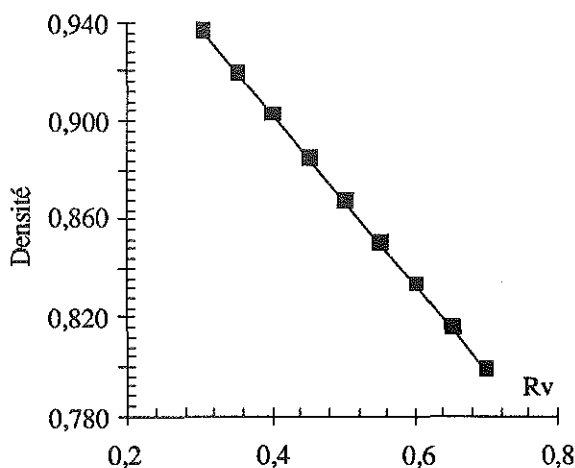


Figure 1.9 : évolution de la densité en fonction du R<sub>v</sub>

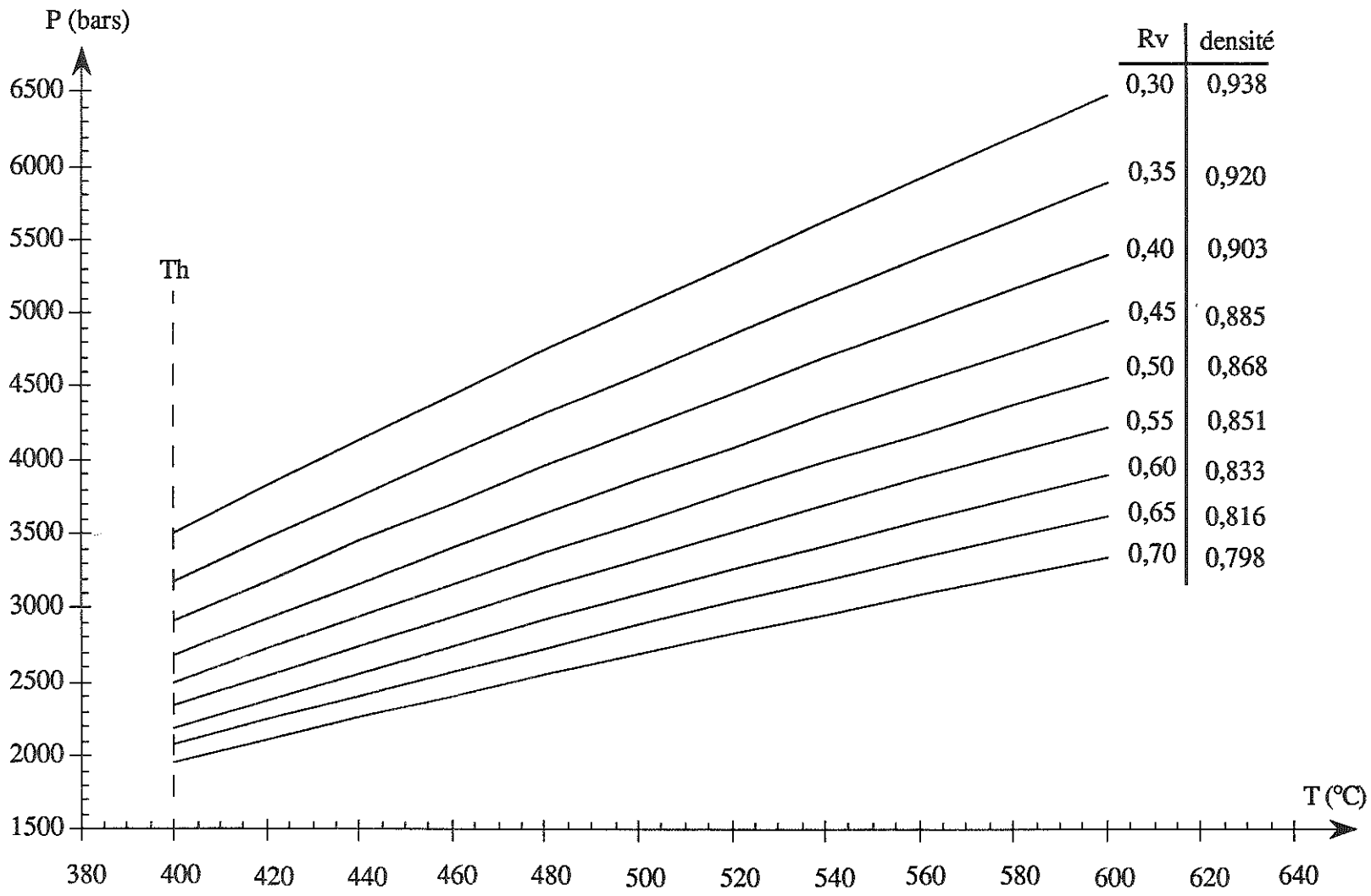
L'isochore peut être tracée à l'aide du programme IsokorC donné en annexe. Pour chaque densité et composition, une isochore a été calculée et l'ensemble des courbes est récapitulé dans la figure 1.10.

On note des erreurs très importantes en fonction du remplissage. Toutefois, ces erreurs sont actuellement incontournables. Pour les réduire, deux voies sont possibles : le développement des techniques d'analyse d'images et/ou la parfaite détermination des courbes liquide-vapeur des systèmes rencontrés.

## V.2. Systèmes à deux phases (immiscibilité)

L'immiscibilité est une propriété particulière d'un système au sein duquel deux fluides sont en équilibre. Chacun des deux fluides a une densité différente et, dans les systèmes à plusieurs constituants, une composition différente ; densités et compositions sont liées par des lois thermodynamiques (Pichavant *et al.*, 1982). L'ébullition consiste en la séparation mécanique de deux fluides générés par immiscibilité à partir d'un fluide originellement homogène. Dans les systèmes fluides, c'est généralement une chute de pression qui est à l'origine de l'ébullition et c'est pourquoi les représentations composition-pression sont les plus utilisées. Les systèmes eau-sel sont en général modélisés par le système H<sub>2</sub>O-NaCl qui est de loin le plus étudié (une synthèse en est donnée par Bischoff et Pitzer, 1991). Des données nouvelles sur les autres systèmes seront exposées dans le chapitre 2.

Figure 1.10: tracé des isochores pour différentes estimations du remplissage





L'ébullition dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  a été étudiée par Takenouchi et Kennedy (1964). Le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$  a été également étudié (Bowers et Helgeson, 1983 ; Johnson, 1991). Des données nouvelles sur l'ébullition dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$  sont apportées par Frantz *et al.* (1992).

## Chapitre 2

### Systèmes eau-chlorure alcalin

#### I. Introduction

Les synthèses d'inclusions fluides sont devenues courantes depuis les premières expériences d'Orville (1972). Le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques s'est très tôt investi dans ce type d'expériences. Elles ont permis l'étude de nombreux systèmes chimiques (Zhang, 1987), la mise en évidence de certains phénomènes post-piégeages (Pécher et Boullier, 1984) et la réalisation de standards pour les platines microthermométriques (Alikouss, thèse en cours).

L'étude des fluides homogènes à hautes température et pression a été entreprise par Zhang (1987). Elles ont montré que le comportement isochorique des systèmes eau-chlorure alcalin est identique à molalité égale. L'étude a été complétée par Dubois (1989) avec le système H<sub>2</sub>O-RbCl. Des données sur le système H<sub>2</sub>O-LiCl sont encore à apporter.

Les domaines d'immiscibilité étaient par contre mal connus et le système H<sub>2</sub>O-NaCl servait de modèle pour contraindre les phénomènes d'ébullition. Pour compléter les données, les systèmes H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-KCl, H<sub>2</sub>O-CsCl ont été examinés. Le système H<sub>2</sub>O-RbCl comportant un cation alcalin de rayon intermédiaire entre K<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup> mériterait d'être développé de la même manière.

Toutefois, la connaissance incomplète du système H<sub>2</sub>O-CsCl a nécessité la reconstruction du diagramme (x-T) afin de pouvoir déterminer les compositions des fluides en équilibre issus du processus d'ébullition. La température eutectique ayant pu être mesurée par microthermométrie, le lissage des données partielles disponibles dans la littérature a été fait en utilisant une méthode des moindres carrés avec une contrainte supplémentaire. C'est l'objet de la première publication. En ce qui concerne le système H<sub>2</sub>O-RbCl, la même démarche a été suivie à partir des données de la littérature et de la température eutectique mesurée par Dubois (1989). Une expérience de synthèse d'inclusions dans ce système avec une composition proche de l'eutectique permettrait de mesurer la température avec une meilleure précision.

Une autre étude a été réalisée sur les domaines d'immiscibilité de ces mêmes systèmes 500 et 600°C pour des pressions variant de 400 à 950 bars par la méthode des inclusions fluides synthétiques. Des solutions de composition initiale connue ont été placées dans des conditions d'immiscibilité et la

composition de chacun des deux fluides issus de l'ébullition a été déterminée par microthermométrie. Une projection (x-P) synthétise les résultats obtenus. Les résultats sont rassemblés dans la seconde publication.

Une approche thermodynamique a été envisagée afin de tenter la reconstruction des solvi. Un modèle de type Margules a été tenté sur le système H<sub>2</sub>O-NaCl, mais les paramètres de Margules ne suivent pas une loi linéaire en fonction de la pression et aucune solution raisonnable n'a pu être trouvée pour rendre compte de l'évolution des coefficients de Margules. Une autre expression de l'énergie d'excès est donc à envisager.

## II. Diagrammes de phase x-T des systèmes eau-chlorure alcalin

Il existe 5 cations de la famille des alcalins (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) et dans les fluides naturels le chlore est l'anion les plus fréquents. Les systèmes H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-NaCl et H<sub>2</sub>O-KCl sont relativement bien connus alors que les systèmes impliquant les cations alcalins les plus lourds sont beaucoup moins bien connus.

Une recherche bibliographique a permis de connaître une partie de la courbe de solubilité des sels de rubidium et de césium (entre 0 et 120°C) ainsi qu'une partie des courbes de fusion de la glace (entre 0 et -8°C). Pour compléter chacun des diagrammes, une contrainte supplémentaire était nécessaire. Des inclusions synthétiques ont alors été réalisées dans chacun des deux systèmes afin de mesurer la température eutectique.

Grâce à cette donnée supplémentaire sur le point d'intersection, un modèle mathématique basé sur une méthode de moindres carrés a été développé en collaboration avec le Laboratoire d'Informatique Géologique du C.R.P.G. et particulièrement avec Arben Shtuka et Jean-Jacques Royer.

Le modèle a été appliqué aux deux systèmes afin de permettre leur reconstruction.

### II.1. Système H<sub>2</sub>O-CsCl

Ce système fait l'objet d'une publication soumise à *European Journal of Mineralogy* en septembre 1992 et acceptée en juin 1993.

## Reconstruction of low temperature binary phase diagrams using a constrained least squares method: Application to the H<sub>2</sub>O-cscl system

Michel Dubois<sup>1</sup>, Jean-Jacques Royer<sup>1</sup>, Alain Weisbrod<sup>1,2</sup> and Arben Shtuka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> C.R.P.G./C.N.R.S., 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France. FAX : (33) 83 51 17 98

<sup>2</sup> E.N.S.G./I.N.P.L., 94 avenue De Lattre de Tassigny, BP 452, 54000 Nancy, France

**ABSTRACT:** Among the various types of phase diagrams, binary aqueous-salt systems are important for studying mineral-fluid interactions, mass transfers, geothermobarometry, etc. Unfortunately, only a few of these diagrams are available, because of the lack of experimental data. A method is proposed to draw an x-T projection from scarce data. As an example, the system H<sub>2</sub>O-CsCl has been chosen. It is a simple binary system whose univariant curves are incompletely known. Using a solution of CsCl with a salinity close to the roughly estimated eutectic composition, synthetic fluid inclusions were made in order to measure the eutectic temperature by microthermometry (-23.7 °C). Raman spectroscopy confirms that no hydrate exists. A general mathematical model based on a constrained least squares method was set up to fit the two curves, taking into account the eutectic temperature and the triple point of water. The eutectic composition was thus calculated by minimizing the global variance of the model (56.87 wt% CsCl). This example can be extended to other binary aqueous-salt phase diagrams.

### INTRODUCTION

Most often, the term "phase diagram" refers to a more or less complicated drawing in two or more dimensions. The main features of such a phase diagram are : i) the number and the composition of the components involved, (ii) the number and the composition of the phases involved and iii) the number of the parameters (or variables) of state, such as temperature (T), pressure (P) and concentration (x). These diagrams carry with them specific and quantitative information that can be used for many purposes. For these reasons, phase diagrams have been intensively used by chemists, mineralogists, petrologists, etc.

A simple binary aqueous-salt system, such as H<sub>2</sub>O-KCl, is characterized

by the following phases : I (ice, H<sub>2</sub>O), S (salt, KCl), L (liquid, H<sub>2</sub>O-KCl solution) and V (vapour, H<sub>2</sub>O-KCl solution). Four divariant curves meet at a very important double point, the eutectic E (F. 1). Two of them correspond to the saturated vapour which is of no interest for our purpose. The two other curves correspond to the saturated liquid : one extends from the triple point of H<sub>2</sub>O ("freezing depression temperature curve" or ILV curve) whereas the other extends from the triple point of salt ("solubility curve" or SLV curve), both intersecting at the eutectic point (EL).

Indeed many systems are more complicated. Hydrates of intermediate composition occur in some systems, e.g. hydrohalite in H<sub>2</sub>O-NaCl, antarcticite in H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> (Haynes, 1985). The existence of intermediate compounds implies invariant points (peritectics).

In the H<sub>2</sub>O-salt systems, the x-T projection is particularly useful to : i) study the interactions between minerals and aqueous solutions, using the SLV curve, ii) estimate the salinity of the liquid phase using the melting temperature of the last solid, ice (I) or salt (S), and iii) prepare synthetic fluid inclusions in order to calibrate the microthermometric apparatus.

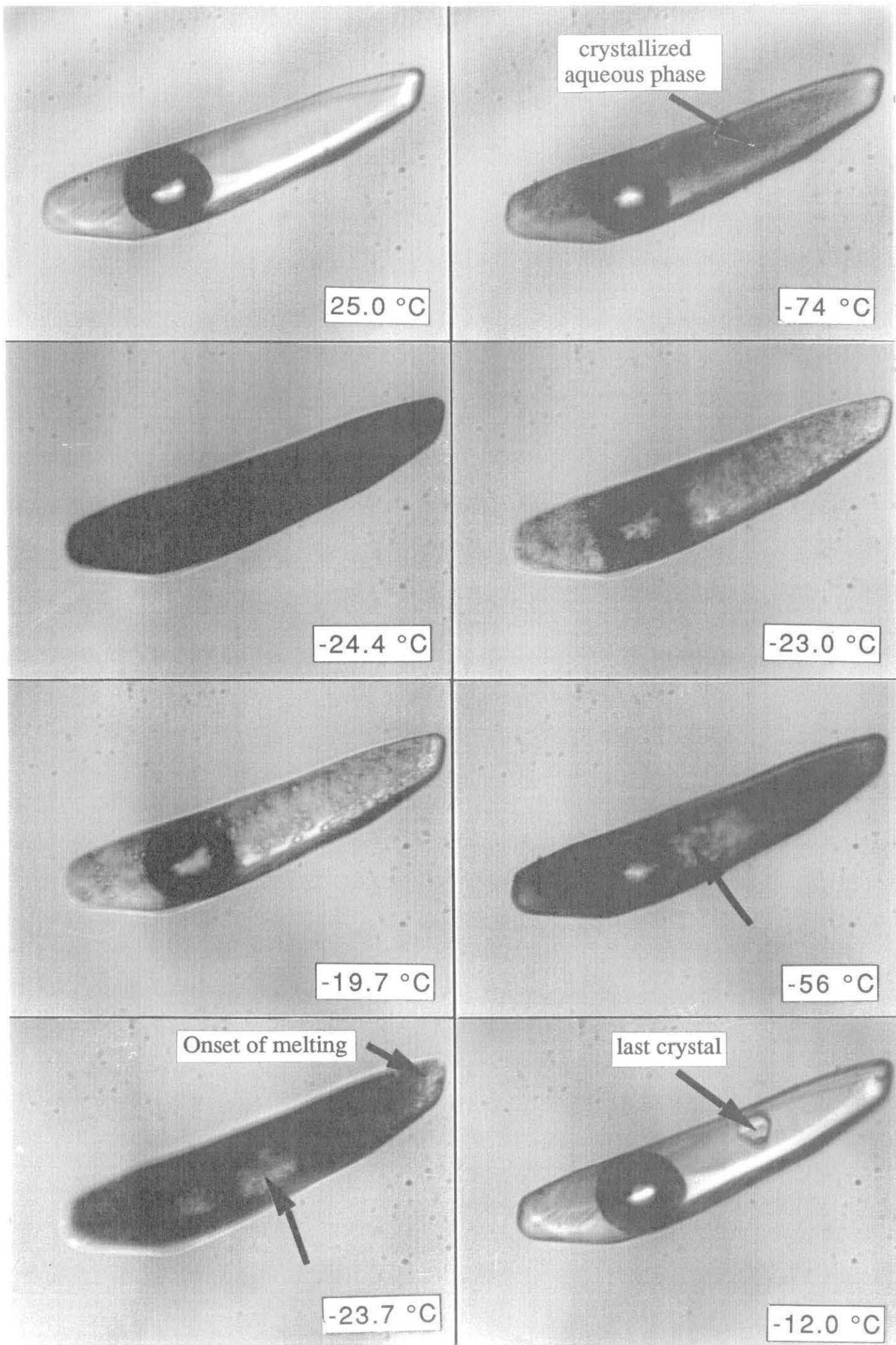
Among fluid systems of interest, some are incompletely known, mostly because the data available in the literature are inadequate. The purpose of this paper is to try to reconstruct a binary phase diagram in the (x-T) plane (F. 2). This can be achieved on the condition that : i) the few available data points on the two univariant curves are sufficient, ii) the value of the eutectic temperature, possibly measured by microthermometry, is known and iii) a convenient mathematical model is used to fit the scarce data.

## DETERMINATION OF EUTECTIC TEMPERATURE

Generally speaking, the eutectic temperature is the lowest at which a liquid can exist. Because of the kinetics problem, the eutectic temperature could be described as the highest temperature at which a solid assemblage (I+S or I+hydrate) generates the first liquid during heating. The eutectic composition represents the composition of the first liquid.

Among the various binary aqueous-salt systems, the H<sub>2</sub>O-CsCl system was chosen for the following reasons : i) the position of the eutectic was not known and ii) the available data are few. In the H<sub>2</sub>O-CsCl system, the ILV curve was known between 0.97 and 25.80 wt% CsCl (weight percent=mass of salt/mass of solution) from the data of Washburn *et al.* (1928, p. 260) and Mariani & Di Giacomo-Dejak (1950). The solubility curve was known between 61.74 to 74.35 wt% CsCl from the data of Foote (1903), Berkeley (1904), Hinrichsen & Sachsel (1904), Malquori (1926), Meyer & Dunkel (1931), Lannung (1934) and Blidin (1953) corresponding to

Eutectic temperature measured in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{CsCl}$  (wt%=59.99)



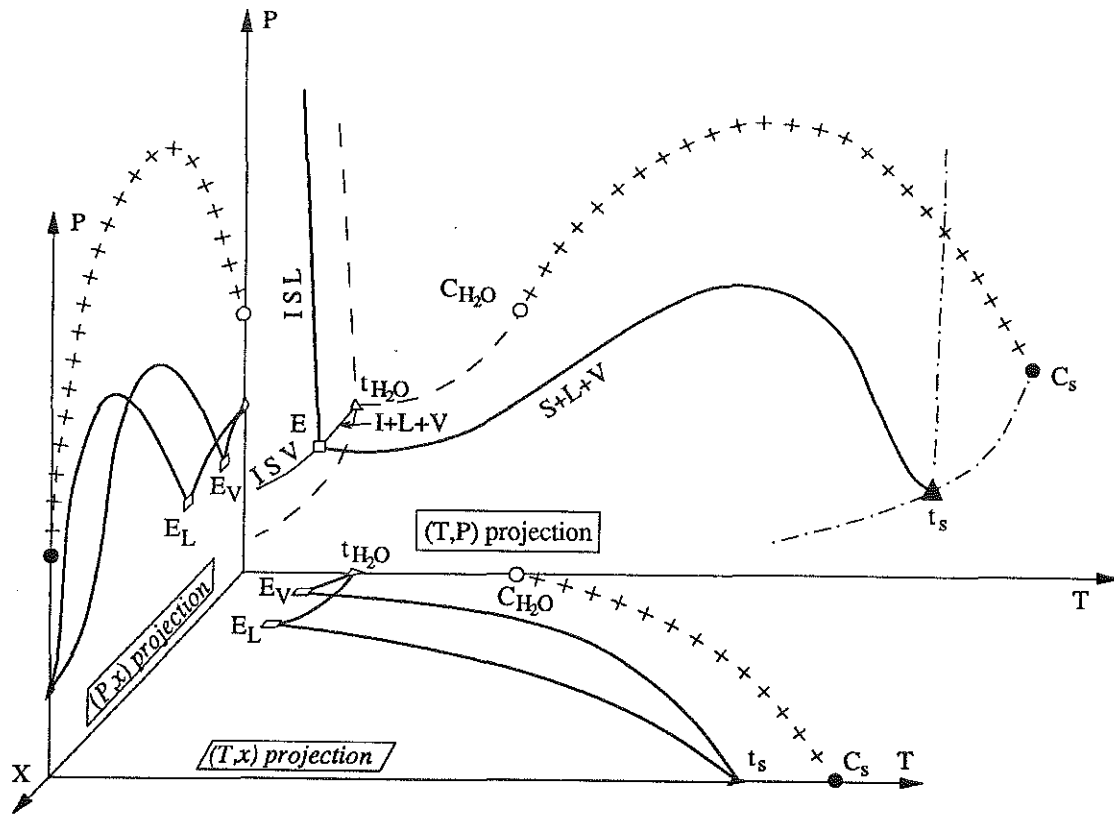


Figure 2.1 : example of a simple phase diagram involving a binary aqueous system such as H<sub>2</sub>O-KCl. Degenerate system H<sub>2</sub>O. Triple point (empty triangle, t<sub>H<sub>2</sub>O</sub>), critical point (empty circle, c<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) and three univariant curves (dashed lines). Degenerate system (S). Triple point (filled triangle, t<sub>Cs</sub>), critical point (filled circle, c<sub>S</sub>), and three univariant curves (dash-dotted lines). Binary system. Two divariant curves (I+L+V and S+L+V) (heavy lines) originate from the two triple points (t<sub>H<sub>2</sub>O</sub> and t<sub>S</sub>); these curves meet at a particular value E (eutectic). Two other divariant curves (I+S+L and I+S+V) also originate from the eutectic point. In fact, the curves I+L+V and S+L+V, as well as the eutectic, must be divided into two :  
 - curves L(+V) and eutectic E<sub>L</sub> (composition of the liquid phase),  
 - curves V(+L) and eutectic E<sub>V</sub> (composition of the vapour phase).  
 I=Ice, S=Salt, L=Liquid Phase, V=Vapour phase.

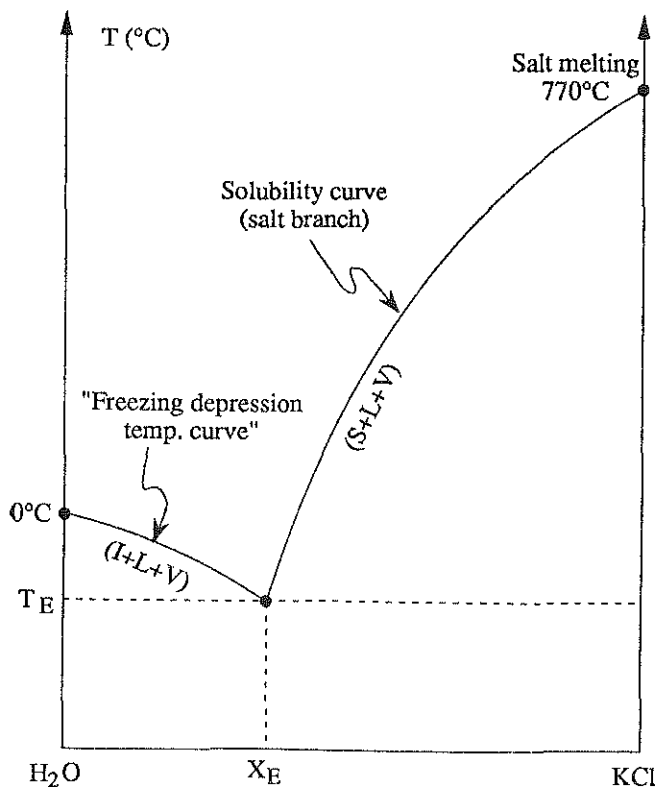


Figure 2.2: topology of a system of the H<sub>2</sub>O-KCl type in the plane (T,x)  
 I=Ice; S=Salt; L=Liquid; V=Vapour;  
 X<sub>E</sub> and T<sub>E</sub>=coordinates of the eutectic

temperatures ranging from 0 to 119.4 °C.

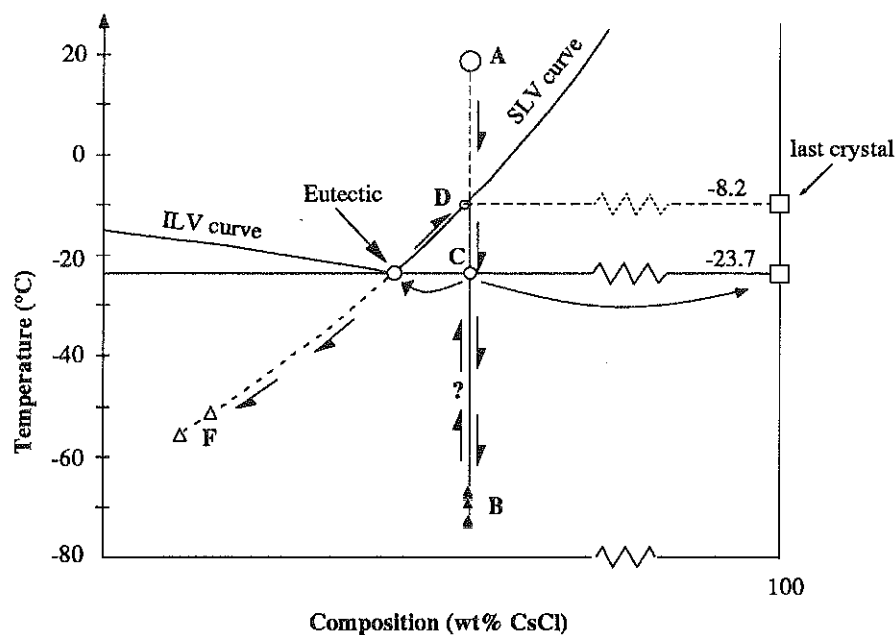
A synthetic fluid inclusion experiment was carried out to : i) measure the eutectic temperature, ii) obtain another point around the eutectic point. The advantage of this technique is the ability to obtain small cavities containing a liquid directly in equilibrium with its vapour. In the H<sub>2</sub>O-CsCl system, data points are missing between 25.80 and 61.74 wt% CsCl. In fact, the solubility curve indicates a rough value of the eutectic composition between 50 and 60 wt% CsCl. Any solution with a composition in this range would be convenient to accurately measure the eutectic temperature. However, the accuracy of this measurement depends on the volume of solid melting. At the eutectic temperature, the phase rule implies that one of the solid phases in equilibrium (either ice or salt) completely goes into solution. Because the molar volume of ice is greatly superior to the molar volume of salt, an initial composition more enriched in salt than the eutectic composition will lead to a larger volume of solid melting.

Pure CsCl (Merck product, Ref. #2039, purity 99.5 %) was added to water to obtain 0.25 ml of a 59.99 wt% CsCl solution. Fifty (50) mg of this solution was poured in a gold capsule (diameter = 5 mm, length = 25 mm), together with a prefractured synthetic quartz rod (1 x 2 x 10 mm). Dry silica gel was also added to seal the microcracks and prevent contamination from the atmospheric volatiles. The capsule was welded and placed in a cold-seal pressure vessel in the experimental conditions (700°C and 1.5 kbar) (Orville, 1972 ; Roedder, 1972 ; Roedder & Kopp, 1975 ; Bodnar & Sterner, 1987 ; Zhang & Frantz, 1987). After two weeks, the capsule was opened and the quartz extracted, washed and polished. In order to minimize the temperature gradients in the microthermometric chamber, the samples were as thin as possible (0.5 mm).

Microscopic examination showed large inclusions (sometimes more than 120 µm length) with a practically constant liquid-vapour ratio. The inclusions were observed on a U.S.G.S. freezing and heating stage. The low temperature thermocouple is calibrated using synthetic fluid inclusions : i) pure H<sub>2</sub>O inclusions (ice melting at 0.0 °C) and ii) H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> inclusions (1:1 mole ratio) synthesized using the procedure described by Sterner & Bodnar (1991) (CO<sub>2</sub> and clathrates melting respectively at -56.6 °C and +10 °C).

The procedure followed to measure the eutectic temperature is shown in F. 3. The inclusions are frozen and the liquid crystallizes at  $-70 \pm 4$  °C (point B). The frozen liquid has a brown colour and during the re-heating, the inclusions strongly darken. Melting of the frozen liquid generates rapidly a large volume of liquid at -23.7 °C (point C). After this melting, a great number of small CsCl crystals remain in the liquid. Then, the liquid composition follows the SLV curve along E-D path.





F. 3 : Description of the path followed by the phases in the fluid inclusions during the microthermometric experiment (for further explanation, see text)

However, it is obvious that the crystallization of the liquid is metastable (undercooling) and leads to the formation of a glassy structure (Vuillard & Kessis, 1960). The phase assemblage that nucleates during the freezing step may not be in equilibrium (Dubessy *et al.*, 1992). Because the initial composition is more enriched in salt than the eutectic composition, it is chosen to measure the eutectic temperature in the presence of a salt phase. At point D (-8.3 °C, F. 3), only a small salt cube remains in the liquid. At this moment, the inclusion is cooled again ; this process leads to growth of the solid phase as soon as the liquid composition moves along the path D-E on the solubility curve. At point E, the liquid should crystallize, but because the kinetics of the solid nucleation is sluggish, the liquid composition follows a metastable continuation of the SLV curve (path E-F). At about  $-52 \pm 3$  °C (point F), the liquid in equilibrium with the solid crystallizes. During the re-heating, the large melting was observed at the same temperature as previously (-23.7 °C). This process is easily observed and the value of the eutectic temperature is quite accurate ( $\pm 0.1$  °C) and reproducible. The last solid finally melts at -8.2 °C. This temperature combined with the composition of the initial solution (59.99 wt% CsCl) gives another point on the solubility curve.

#### DETERMINATION OF THE UNIVARIANT CURVES BY A CONSTRAINED LEAST SQUARES METHOD

The two univariant curves constituting the x-T projection (ILV and SLV) are usually fit by polynomials, and a classical procedure consists in fitting from experimental data the two curves using a linear least squares

model (Vanko *et al.*, 1988). The curves are generally fit separately regardless of the fact that they must cross at the eutectic point. The present reconstruction of the binary x-T projection is based on a modified least squares method with two constraints : i) the ILV curve must pass through the triple point of H<sub>2</sub>O and ii) the two univariant curves must cross at the eutectic point whose temperature was measured previously (-23,7 °C).

In this section x refers to composition whereas y refers to temperature. Consider the problem of fitting n points (x<sub>i</sub>,y<sub>i</sub>) by a polynomial of degree p using a least squares method. Using a matrix formulation, it is convenient to introduce the n×(p+1) matrix A containing the p+1 powers of the predictive data x<sub>i</sub> and the vector θ of the p+1 unknown coefficients of the polynomial. An estimation of θ is given by (Johnson & Wichem, 1982, p. 295) :

$$\hat{\theta} = (A^T A)^{-1} A^T Y \quad (1)$$

where Y is a (n×1) vector of the expected values.

This method gives to each point the same statistical weight. However, other methods assign each data value a weight ω<sub>i</sub> according to the accuracy of the measurement (Sterner *et al.*, 1992). In some particular cases, ω<sub>i</sub> is infinite ; the system is thus constrained.

Considering that the curve must pass through a point (x<sub>0</sub>,y<sub>0</sub>), the constraint can be expressed in a matrix form :

$$C \hat{\theta} = y_0$$

in which C is a vector (1,x<sub>0</sub>,x<sub>0</sub><sup>2</sup>,...,x<sub>0</sub><sup>p</sup>).

The Lagrange multipliers method consists in minimizing the expression S involving the additional constraint :

$$S(\theta,\lambda) = [A\hat{\theta} - Y]^T [A\hat{\theta} - Y] + \lambda^T [C\hat{\theta} - y_0] \quad (2)$$

subject to the conditions :

$$\frac{\partial S}{\partial \hat{\theta}} = \frac{\partial S}{\partial \lambda} = 0$$

where λ is the Lagrange multiplier. These equations are equivalent to :

$$\begin{cases} A^T A \hat{\theta} + \lambda C^T = A^T Y \\ C \hat{\theta} = y_0 \end{cases}$$

and using a matrix formulation :

$$\begin{bmatrix} A^T & A & C^T \\ C & & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\theta} \\ \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A^T Y \\ y_0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Equation (3) extends the classical linear regression model to problems involving supplementary linear constraints. Here the problem consists in fitting two curves whose point of intersection is incompletely known.

Let  $P_1(x) = \sum_{i=0}^p a_i x^i$  and  $P_2(x) = \sum_{i=0}^p b_i x^i$ , the polynomials of each curve.

The point of intersection is subject to the relationships :

$$\begin{cases} P_1(x_0) = \sum_{i=0}^p a_i x_0^i = y_0 \\ P_2(x_0) = \sum_{i=0}^p b_i x_0^i = y_0 \end{cases} \quad (4)$$

The first approach chooses to solve the problem with a general constraint including the properties of the point of intersection. Indeed, the difference of equations (4) above yields to :

$$\sum_{i=0}^p a_i x^i - \sum_{i=0}^p b_i x^i = 0 \quad (5)$$

However, as  $x_0$  (the eutectic composition) is unknown and  $y_0$  (the eutectic temperature) does not occur in equation (5), this constraint is not of interest. Another possibility is to select  $y$  as the dependent variable. This possibility was tested but did not give a useful result because the shapes of the curves are too different and the errors are of different magnitudes. In fact, in the  $H_2O$ - $CsCl$  system, the ILV curve has a very shallow slope even when the SLV curve is very steep. Thus the better way is to fit  $y$  as function of  $x$  in the ILV curve and to fit  $x$  as function of  $y$  in the second part of the diagram (the SLV curve).

The two systems are solved independently introducing a constraint for each curve. However it is possible to give a global solution by building a general matrix  $A$  containing two independent blocks. The main matrix  $A$  containing the two least squares matrices takes the following form (the indices 1 and 2 correspond to the ILV and SLV curves respectively) :

$$A = \begin{bmatrix} \boxed{A_1^T A_1} & \boxed{C_{x_0}^T} & 0 \\ \boxed{C_{x_0}} & \boxed{0} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{A_2^T A_2} & \boxed{C_{y_0}^T} \\ & & \boxed{C_{y_0}} & \boxed{0} \end{bmatrix} \quad (6)$$

The  $\hat{\theta}$  matrix of the  $(a_i, b_i)$  coefficients is obtained by :

$$\hat{\theta} = \begin{bmatrix} \hat{\theta}_1 \\ \lambda_1 \\ \hat{\theta}_2 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} = A^{-1} \begin{bmatrix} A_1^T A_1 \\ y_0 \\ A_2^T A_2 \\ x_0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

The above formulation takes into account  $x_0$  which is not known. This composition  $x_0$  is calculated by minimizing the global variance of the system.

#### DETERMINATION OF THE EUTECTIC COMPOSITION

Each estimated variance is calculated by :

$$\sigma_{\text{est}}^2 = [\hat{Y} - Y]^T [\hat{Y} - Y] \quad (8)$$

where  $\hat{Y}$  is the matrix of the calculated  $\hat{y}_i$  and, in the case of a linear problem, is expressed by :

$$\hat{Y} = A \hat{\theta} \quad (9)$$

Because the two curves are fit independently, a variance for each curve can be calculated. Considering equations (8) and (9) leads to :

$$\begin{cases} \sigma_{\text{est}}^2 (y) = [A\hat{\theta}_1 - Y_1]^T [A\hat{\theta}_1 - Y_1] \\ \sigma_{\text{est}}^2 (x) = [A\hat{\theta}_2 - Y_2]^T [A\hat{\theta}_2 - Y_2] \end{cases} \quad (10)$$

The problem is to minimize the two variances together by constructing a global variance equal to the sum of the two independent variances. However the units of each variance are different because the fits were made in a different way. Thus each estimated variance is made dimensionless by dividing them by the variances of the expected values  $\sigma_{(y)}^2$  and  $\sigma_{(x)}^2$  respectively. A

global variance  $\sigma_T^2$  is calculated by :

$$\sigma_T^2 = \frac{\sigma_{\text{est}}^2(y)}{\sigma(y)^a} + \frac{\sigma_{\text{est}}^2(x)}{\sigma(x)^a} \quad (11)$$

For each composition  $x_0$  in the range 56.5 to 57.3 wt% CsCl, the variance  $\sigma_T^2$  is calculated. It appears that a minimum of the global variance is obtained at  $x_0 = 56.87$  wt% CsCl (F. 4).

	ILV curve 3		SLV curve 3	
	$y = \sum_{i=0}^3 a_i x^i$		$x = \sum_{i=0}^3 b_i y^i$	
	$a_i$	$\sigma_i$	$b_i$	$\sigma_i$
0	-	-	61.732	0.017
1	-0.2049	0.0061701	0.1799	0.0011
2	0.000496	0.0004221	-0.000994	$2.734 \cdot 10^{-5}$
3	$-7.42 \cdot 10^{-5}$	$5.925 \cdot 10^{-6}$	$3.162 \cdot 10^{-6}$	$1.787 \cdot 10^{-7}$
r	0.9999		0.9998	

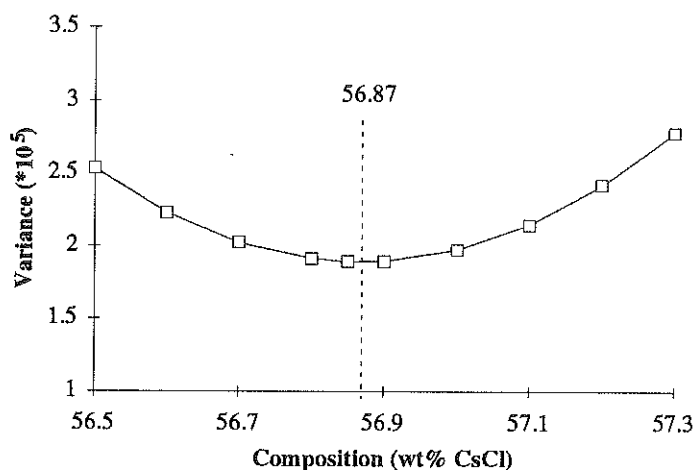
x refers to composition (wt% CsCl) and y refers to temperature

Table 1 : Fitting coefficients of each univariant curve and the corresponding standard deviation. r is the correlation coefficient

Using this value for the eutectic composition, the coefficients of each polynomial are calculated and given in T. 1. The corresponding standard deviations (using equation 10) are also listed. The correlation coefficients are greater than 0.99.

## DISCUSSION

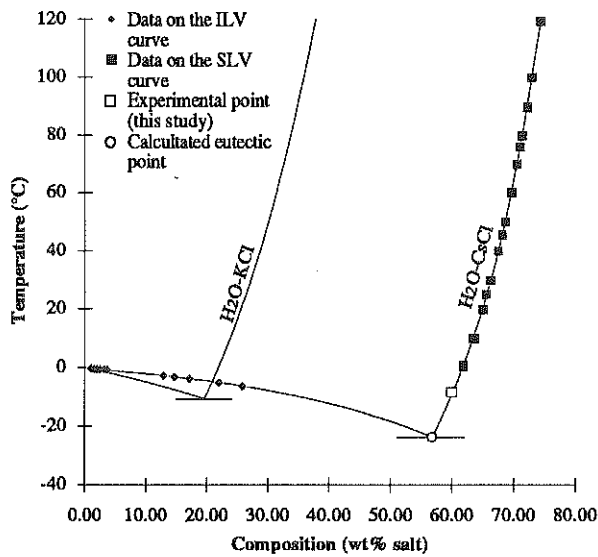
The reconstructed phase diagram of the binary H<sub>2</sub>O-CsCl is shown in F. 5. The calculated eutectic composition reflects the high solubility of cesium chloride in water. As mentioned earlier, the system H<sub>2</sub>O-CsCl seems to be as simple as KCl-H<sub>2</sub>O, with no intermediate compound (hydrate). Moreover, the shape of the univariant curves of both systems are similar (F. 5), particularly in the case of the SLV curve which is convex up. In most cases, this curve is convex down, although some systems show convex up curves. This property could be interpreted as the result of two convex up curves connected by a peritectic leading to the presence of an intermediate compound. However, the "convex up" property is observed in solid systems (cadmium-bismuth) and



F. 4 : Plot of the global reduced variance  $\sigma_T^2$  as function of  $x_0$  indicating a minimum for  $x_0=56.87$  wt% CsCl

aqueous systems such as H<sub>2</sub>O-KCl system below 300 °C (Sterner *et al.*, 1988, 1992 ; Spencer *et al.*, 1990) whereas no hydrates are currently known (however Fialkov & Chernogorenko (1955) have observed a hydrate in H<sub>2</sub>O-KCl system between -10.76 and -5.30 °C).

The ability of producing hydrates in aqueous systems greatly depends on the ionic radius of the cation in solution. Because the ionic radius of Cs<sup>+</sup> is very large (1.65 Å ; Wedepohl, 1978), it is expected that no hydrate should exist in this system. However the uncertainty will be removed by determining the nature of the solid remaining in the liquid after eutectic melting. In fact, during growth, the last solid took typically a cubo-octahedral form indicating that it belonged to the cubic system as does pure CsCl (Hackspill, 1957). To corroborate this observation, the last solid phase was analysed by Raman spectroscopy. This method can detect the O-H stretching and bending modes in a hydrate structure (Dubessy *et al.*, 1992). The experiment was carried out at the C.R.E.G.U. (Vandœuvre-lès-Nancy, France) using a heating and freezing stage working between -160 to 350 °C. The solid phase was precipitated by freezing an inclusion and its growth was obtained by cooling to -160 °C. At this temperature, the solid phase (larger than 30 μm) was analysed. A main peak was recorded at about 3100 cm<sup>-1</sup> corresponding to the ice spectrum (Dubessy *et al.*, 1992). This confirms that the H<sub>2</sub>O-CsCl is a simple binary system without intermediate compound.



F. 5 : Aspect of the reconstructed x-T phase diagram of the H<sub>2</sub>O-CsCl system and comparison with the H<sub>2</sub>O-KCl system.

## CONCLUSIONS

The synthetic fluid inclusions method gives important results in the study of fluid behaviour. The method can also be used in the determination of the temperatures of invariant points in incompletely known systems. It was applied successfully to the determination of the eutectic temperature of a simple binary system (H<sub>2</sub>O-CsCl). By fitting the univariant curves using polynomials, a convenient mathematical model based on a constrained least squares model led to the determination of the complete x-T projection of the H<sub>2</sub>O-CsCl system. This system looks similar to the H<sub>2</sub>O-KCl system, whereas the eutectic composition is richer in salt.

## ACKNOWLEDGEMENTS

All the experiments were made at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géo-chimiques at Vandœuvre-lès-Nancy (France). We would like to thank Jean Dubessy (C.R.E.G.U., Vandœuvre-lès-Nancy, France) for providing Raman analyses, Saïda Alikouss for providing standards used in microthermometry, Alain Rouiller for technical help and Annie Jeannot for bibliographical research.

The work was supported by DBT-INSU, theme 4, # 89 39 27.

## REFERENCES

- Berkeley, Earl of (1904) : On some Physical constants of saturated solutions. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **203**, A, 189-215.
- Blidin, V.P. (1953) : Heterogeneous equilibria in the system : LiCl-RbCl-H<sub>2</sub>O and LiCl-CsCl-H<sub>2</sub>O. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 814-819 (in Russian, abstract in Chem. Abstr. (1954), **48**, 2, 8635).
- Bodnar, R.J, Sterner, S.M. (1987) : Synthetic fluid inclusions. In: G.C. Ulmer and H.L. Barnes (Editors), Hydrothermal Experimental Techniques, New York Wiley Interscience, 423-457.
- Dubessy, J., Boiron, M.C., Moissette, A., Monnin, C., Sretenskaya, N. (1992) : Determinations of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. Eur. J. Mineral., **47**, 885-894.
- Fialkov, Ya-A, Chernogorenko, V.B. (1955) Potassium chloride hydrate. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **102**, 759-762 (in Russian, abstract in Chem. Abstr. (1956), **50**, I, 3864).
- Foot, H.W. (1903) : On the double caesium and mercuric chlorides and their solubility. Am. Chem. Journ., **30**, 339-344.
- Hackspill, L. (1957) : Rubidium et césium. In: Pascal (Editor), Nouveau traité de chimie minérale, tome III, Masson, 27-129.
- Haynes, F.M. (1985) : Determination of fluid inclusion composition by sequential freezing. Econ. Geol., **80**, 181-186.
- Hinrichsen, F.W., Sachsel, E. (1904-05) : Über die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle. Z. Physik. Chem., **50**, 81-86.
- Johnson, R.A., Wichem, D.W. (1982) Applied multivariate statistical analysis. Prentice-Hall, 594 p.
- Lannung, A. (1934) : Dampfdruckmessungen Wässeriger Lösungen die Alkalihalogenide. Z. Phys. Chem., A **170**, p. 144.
- Malquori, G. (1926) : Cloruri doppi di cesio e tallio (trivalente). Gazz. Chim. Ital., **56**, 37-41.
- Mariani, E. & Di Giacomo-Dejak, C. (1950) : Ricerche sulla teoria delle soluzioni concentrate di elettroliti forti. Gazz. Chim. Ital., **80**, 3.
- Meyer, K.H., Dunkel, M. (1931) : Die Wechselwirkung von Salzen mit organischen Verbindungen, insbesondere mit hydrophilen Kolloiden. Z. Physik. Chem., M. Bodenstein Festband , 553-574.



- Orville, P.M. (1972) : Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution : Result at 700°C and 2000 bar in the presence of quartz. Amer. Jour. Sci., 272, 234-272.
- Roedder, E. (1972) : Composition of fluid inclusions. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440JJ, 164 pp.
- Roedder, E., Kopp, O.C. (1975) : A check on the validity of the pressure correction in inclusion geothermometry, using hydrothermally grown quartz. Fortschr. Mineral., 52, 431-446.
- Spencer, R.J., Møller, N., Weare, J.H. (1990) : The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 575-590.
- Sterner, S.M., Bodnar, R.J. (1991) : Synthetic fluid inclusions. X : experimental determination of P-V-T-X properties in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 6 kb and 700°C. Amer. Jour. Sci., 291, 1-54.
- Sterner, S.M., Hall, D.L., Bodnar, R.J. (1988) : Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O under vapor-saturated conditions. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 989-1005.
- Sterner, S.M., Chou, I-M, Downs, R., Pitzer, K.S. (1992) : Phase relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O: V. Thermodynamic-PTX analysis of solid-liquid equilibria at high temperatures and pressures. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 2295-2309.
- Vanko, D.A., Bodnar, R.J., Sterner, S.M. (1988) : Synthetic fluid inclusions VIII. Vapor-saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, with applications to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2451-2456.
- Vuillard, G., Kessis, J.J. (1960) : Equilibres solide-liquide et transformation vitreuse dans le système eau-chlorure de lithium. Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 2063-2067.
- Washburn, E.W., West, C.J, Dorsay, N.E., Bichowsly, F.R., Klemenc, A. (1928) : International critical tables of numerical data physics, chemistry and technology, tome 4, Mac Graw-Hill, 481 p.
- Wedepohl, K.H. (1978) : Handbook of geochemistry, tome I, 442 p.
- Zhang, Y-G & Frantz, J.D. (1987) : Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. Chemical. Geol., 64, 335-350.

## II.2. Système H<sub>2</sub>O-RbCl

### II.2.a. Données de la littérature

Les données de Mariani et Di Giacomo-Dejak (1950) sont exprimées en normalité. Elles ont été calculées en wt% RbCl par l'équation :

$$\text{wt}\% = \frac{M_{\text{sel}} N}{\rho_{\text{solution}}(N,T)}$$

avec :  $\rho_{\text{solution}}$  = densité de la solution de RbCl qui s'exprime par un lissage sur la compilation des données de Timmermans (1960) par :

$$\rho_{\text{solution}} = 1,0020 + 0,0891 N - 0,0007N^2 - 0,0001T - 1,02 \cdot 10^{-6}T^2 - 8,39 \cdot 10^{-5}NT + 4,4 \cdot 10^{-7}NT^2 + 2,555 \cdot 10^{-6}N^2T$$

T étant la température de fusion de la glace correspondant à la solution de concentration N.

#### Branche SLV

Berkeley (1904)

wt%	T
43.61	0.55
47.46	18.70
49.65	31.50
51.52	44.70
53.62	60.25
55.46	75.15
57.01	89.35
59.44	114.00

#### Branche ILV

(Mariani et Di-Giacomo-Dejak, 1950)

wt%	T
0.21	-0.0651
0.51	-0.1511
0.75	-0.2190
0.93	-0.2774
0.94	-0.2738
1.44	-0.4165
1.87	-0.5352
2.21	-0.6296
2.78	-0.7872
2.89	-0.8211
4.20	-1.194
6.92	-1.988
10.98	-3.244
12.64	-3.789
13.56	-4.128
15.90	-4.947
17.62	-5.606
19.58	-6.388
20.95	-6.977
22.52	-7.645
24.99	-8.672
33.47	-13.2

Point de Dubois (1989)

Tableau 2.3 : données sur le système H<sub>2</sub>O-RbCl

## II.2.b. Expérimentation

La température eutectique du système  $\text{H}_2\text{O}-\text{RbCl}$  a été mesurée à  $-18,4\text{ °C}$  par Dubois (1989) sur des inclusions fluides synthétiques. Toutefois, la composition initiale était sensiblement différente de la composition eutectique : une expérience de synthèse avec une composition très voisine à la composition eutectique ou légèrement supérieure devrait être lancée afin d'améliorer la précision de la mesure.

## II.2.c. Reconstruction du diagramme de phase

La même méthode que pour le chlorure de césium a été appliquée en utilisant la température eutectique donnée ci-dessus (figure 2.5). Les points pris en compte pour les régressions sont ceux de Mariani et Di Giacomo-Dejak (1950) et de Berkeley (1904). Le point de Dubois (1989) se situe parfaitement sur la courbe retracée.

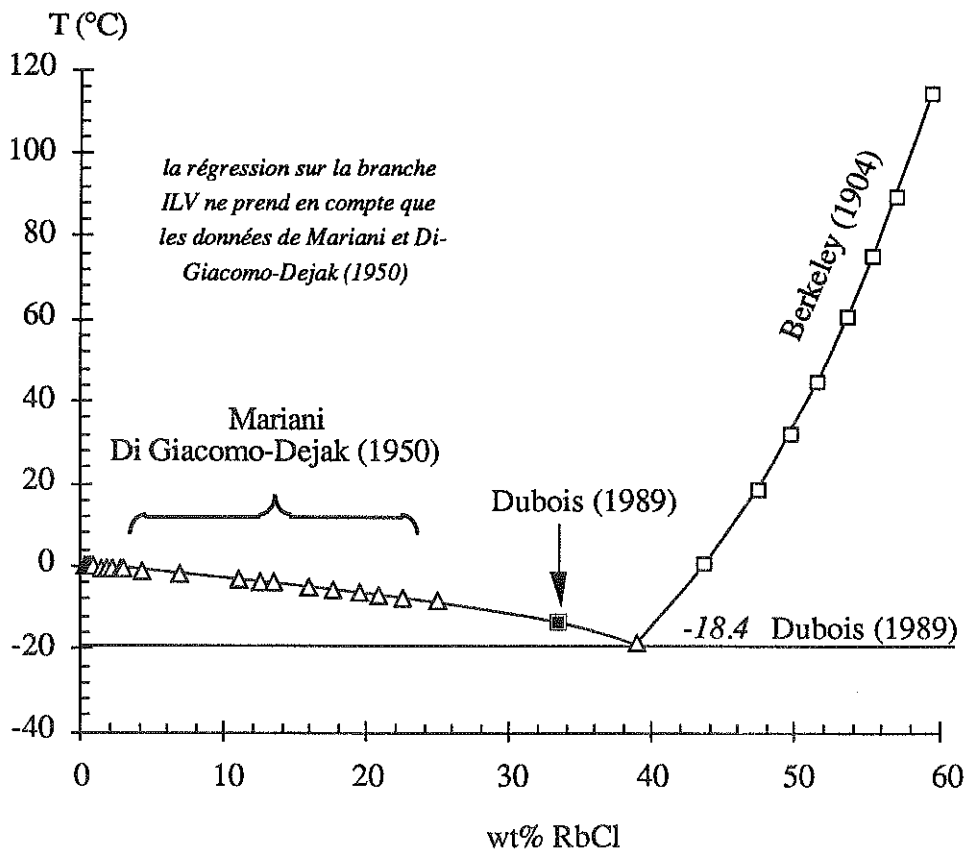


Figure 2.5 : diagramme de phase  $\text{H}_2\text{O}-\text{RbCl}$  reconstruit

## II.3. Diagrammes de phases dans les systèmes eau-chlorure alcalin

La figure 2.6 propose une synthèse des diagrammes de phase des différents systèmes eau-chlorure alcalin.

Il apparaît que les points eutectiques ne montrent pas une tendance continue en fonction du rayon ionique mais une double évolution : d'abord une diminution de la température eutectique parallèlement à une diminution de la composition eutectique, puis une évolution opposée. La présence d'hydrates de composition intermédiaire (4 hydrates dans le système H<sub>2</sub>O-LiCl et 1 pour H<sub>2</sub>O-NaCl) est vraisemblablement responsable de cet état de fait.

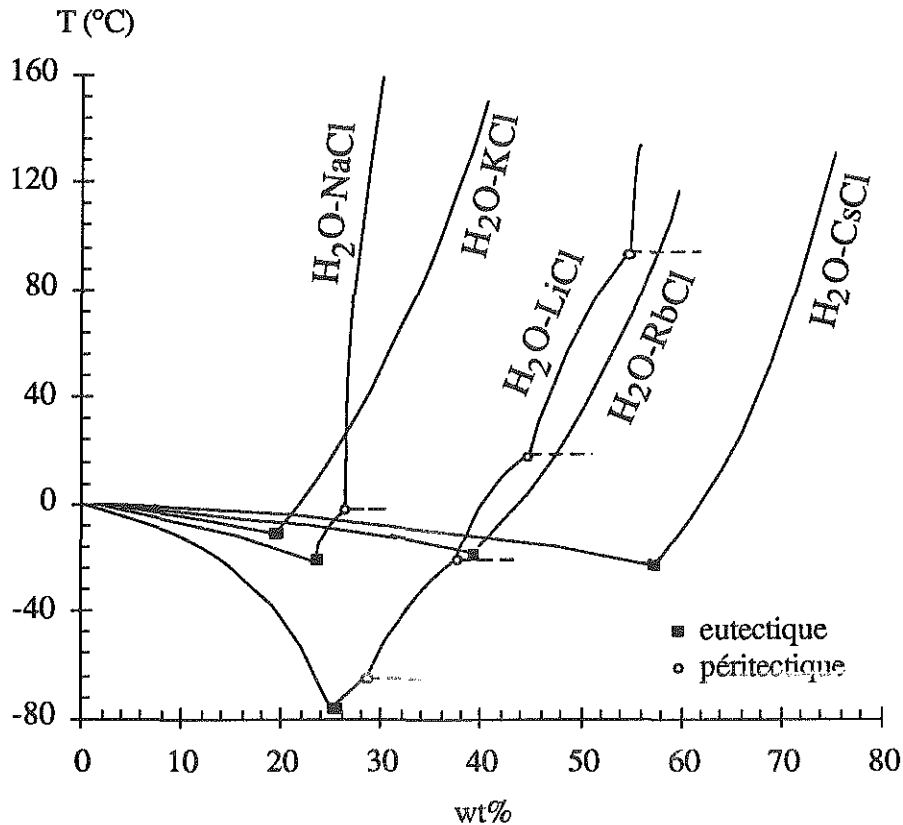


Figure 2.6 : aspect de différents diagrammes de phase eau-chlorure alcalin

La structure des hydrates est composée d'une cage de molécules d'eau dans laquelle les ions sont piégés. Pour les systèmes sans hydrates (H<sub>2</sub>O-KCl, -RbCl et -CsCl), la courbe de solubilité présente une concavité qui est peut-être un témoin de l'existence d'hydrates de vie très courte ou de structure incomplète.

### III. Immiscibilité dans les systèmes eau-chlorure alcalin

#### III.1. Immiscibilité : quelques définitions

Soit un système composé de  $n$  constituents se répartissant dans une phase unique. Le système est alors dit monophasé. L'immiscibilité est un processus qui conduit à la séparation de deux phases à partir d'une phase initiale homogène en réponse à une variation des propriétés  $P$  et  $T$  d'un système. L'équilibre global entre les phases est réalisé et, à l'intérieur de chaque phase, l'équilibre est atteint (Pichavant *et al.*, 1982). Les densités des phases en équilibre sont différentes et, dans les systèmes à plusieurs constituants, les compositions des phases sont différentes.

D'un point de vue typologique, on appelle *solvus* la courbe qui donne les compositions des phases immiscibles à l'équilibre en fonction de la température ou de la pression. Les phénomènes d'immiscibilité dans les systèmes solides ont été étudiés particulièrement dans le système KCl-NaCl (Thompson, 1967 ; Green, 1970), pour les feldspaths alcalins (Thompson et Walbaum, 1968 ; Bachinski et Müller, 1971 ; Luth et Fenn, 1973), pour les pyroxènes et les olivines (Ganguly, 1973), pour les biotites (Eugster *et al.*, 1972). Alors que les projections  $x$ - $T$  sont les plus utiles dans les systèmes solides où les variations de volume molaire sont négligeables, on préférera pour les systèmes fluides les projections  $x$ - $P$  où les variations de densité sont très importantes.

Dans les systèmes fluides, l'immiscibilité (ébullition) est un processus qui donne naissance à partir d'un fluide homogène à deux fluides, l'un de faible salinité et de faible densité ("vapeur"), l'autre de forte salinité et de forte densité ("liquide"). Les inclusions fluides sont des excellents témoins et les contraintes typologiques et thermodynamiques ont été données par Ramboz *et al.* (1982).

#### III.2. Aspects thermodynamiques de l'ébullition

##### III.2.a. Expressions des équilibres et énergie d'excès

Considérons d'abord un système monophasé à deux constituants 1 et 2. L'énergie libre de Gibbs s'écrit dans ce cas d'un mélange idéal :

$$\bar{G}_{id} = N_1\mu_1^0 + N_2\mu_2^0 + \alpha RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (1)$$

avec de plus l'équation supplémentaire :  $N_1 + N_2 = 1$ . La première partie de l'expression (1) correspond au mélange purement mécanique. C'est une droite d'équation :

$$\bar{G}_{mec} = N_1\mu_1^0 + N_2\mu_2^0$$

Le terme  $\alpha RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$  correspond donc au terme de mélange chimique ; comme  $N_1$  et  $N_2$  sont inférieurs à 1, le terme en question est négatif. La conséquence est que l'énergie libre de mélange est toujours inférieure au cas du mélange purement mécanique.

Dans le cas plus général des solutions non idéales, il est nécessaire d'introduire l'activité d'un constituant à la place de la fraction molaire. Les deux paramètres sont liés par la relation :

$$a_i = N_i \gamma_i \quad (2)$$

Dans lequel  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité. L'énergie de Gibbs s'écrit dans le cas non-idéal :

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{réel}} &= N_1 \mu_1^0 + N_2 \mu_2^0 + RT (N_1 \ln a_1 + N_2 \ln a_2) \\ &= N_1 \mu_1^0 + N_2 \mu_2^0 + \alpha RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) + RT (N_1 \ln \gamma_1 + N_2 \ln \gamma_2) \quad (3) \end{aligned}$$

En comparant (3) avec (1), on peut écrire

$$\bar{G}_{\text{réel}} = \bar{G}_{\text{id}} + RT (N_1 \ln \gamma_1 + N_2 \ln \gamma_2)$$

Le second terme est appelée énergie libre d'excès  $\bar{G}_{\text{exc}}$  par rapport au modèle idéal et a été introduit par Scatchard et Hamer (1935).

$$\bar{G}_{\text{réel}} = \bar{G}_{\text{id}} + \bar{G}_{\text{exc}}$$

Considérant que  $N_1 + N_2 = 1$ , l'équation (3) peut s'écrire :

$$\bar{G}_{\text{réel}} = \mu_1^0 + (1 - N_2) \mu_2^0 + RT ((1 - N_2) \ln (1 - N_2) + N_2 \ln N_2) + g(N_2)$$

où  $g(N_2)$  est l'expression de  $\bar{G}_{\text{exc}}$  par rapport à  $N_2$ . L'expression mathématique de l'énergie d'excès est *a priori* inconnue et il va être nécessaire d'introduire des fonctions empiriques. Toutefois, un certain nombre de contraintes peuvent y être imposées. Ainsi pour les pôles purs, la valeur de  $g(N_2)$  est nulle, ce qui s'exprime mathématiquement par les contraintes suivantes :

$$g(0) = 0 \text{ et } g(1) = 0 \quad (4)$$

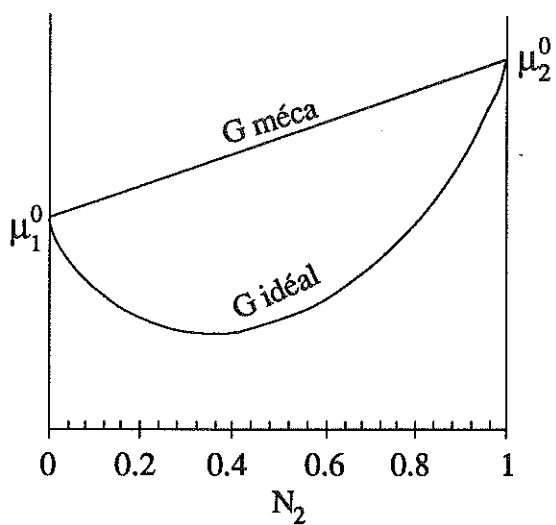


Figure 2.7 : énergies de mélange mécanique et énergie de mélange idéal

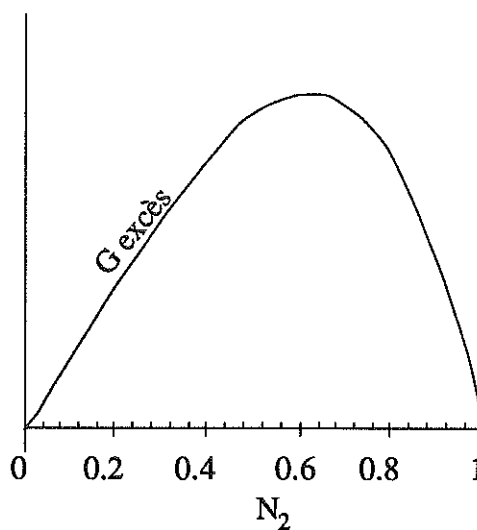


Figure 2.8 : forme de la fonction d'excès

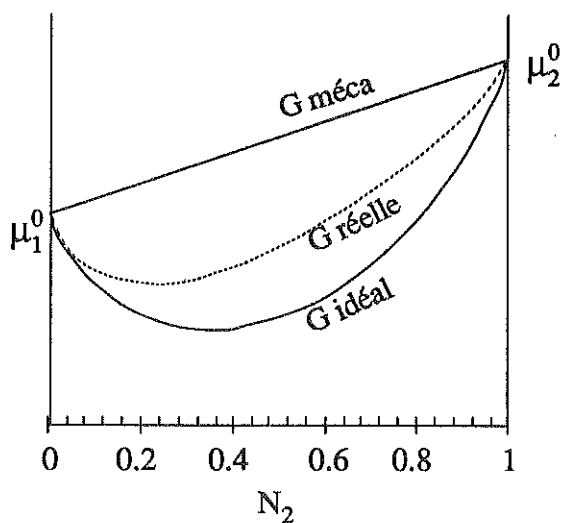


Figure 2.9 : énergie réelle pour un fluide homogène

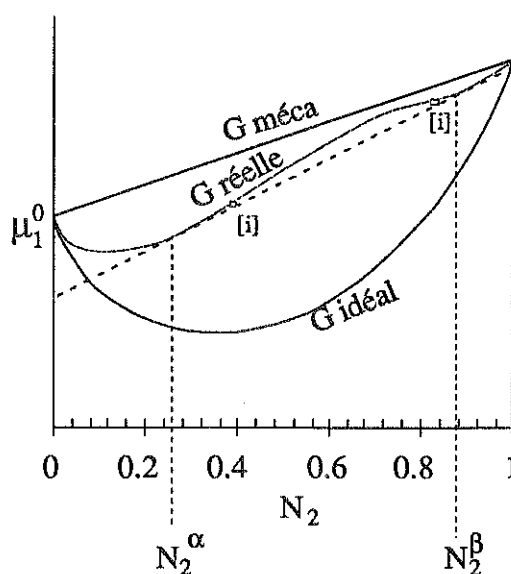


Figure 2.10 : énergie de mélange dans la cas de l'immiscibilité

$N_2^\alpha$  et  $N_2^\beta$  = composition des phases à l'équilibre

[i] points d'inflexion

Les dérivées successives de  $\bar{G}_{\text{réel}}$  par rapport à  $N_2$ , qui serviront dans la discussion sont données par :

$$\frac{\partial \bar{G}_{\text{exc}}}{\partial N_2} = \mu_2^0 - \mu_1^0 + RT \ln \frac{N_2}{1 - N_2} + \frac{\partial g}{\partial N_2}(N_2) \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{G}_{\text{exc}}}{\partial N_2^2} = \frac{RT}{(1 - N_2) N_2} + \frac{\partial^2 g}{\partial N_2^2}(N_2) \quad (6)$$

Les figures 2.7 à 2.10 donnent un exemple. A l'énergie libre de mélange idéal représentée par la courbe concave (figure 2.7) a été ajoutée une énergie libre d'excès (figure 2.8), et la somme correspond à l'énergie libre réelle (figures 2.9 et 2.10, courbe pointillée).

L'ébullition apparaît lorsque la fonction d'excès prend une valeur très importante et modifie la forme simplement concave de  $\bar{G}_{\text{réel}}$ . La figure 2.9 présente le cas d'un mélange dont l'énergie libre est simplement concave ; une phase unique est présente dans ce cas quel que soit la composition. Le cas de la figure 2.10 fait apparaître une fonction d'énergie libre avec deux minima. Dans ce cas, deux phases coexistent ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dont les compositions correspondent aux minima  $N_2^\alpha$  et  $N_2^\beta$ . La tangente en ces deux points est la

même. Pour des compositions  $N_2 < N_2^\alpha$  et  $N_2 > N_2^\beta$ , une seule phase est présente tandis que pour  $N_2$  comprises entre ces deux compositions, deux phases sont en équilibre. Nous sommes dans ce cas en présence d'un phénomène de démixtion (immiscibilité). Les exemples des figures 2.9 et 2.10 sont à pression et composition constante. Le passage d'un cas à l'autre se fait par augmentation de l'énergie d'excès liée à une variation de la pression et/ou de la température.

En ce qui concerne la formulation mathématique du problème, les solutions  $N_2^\alpha$  et  $N_2^\beta$  des compositions des phases en équilibre sont tirées d'un système d'équation basé sur l'égalité des potentiels chimiques en chacun des points.

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{et} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (7)$$

Les potentiels chimiques s'expriment par :



$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(1 - N_2) + g(N_2) - N_2 \frac{\partial g(N_2)}{\partial N_2} \\ \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2 + g(N_2) - (1 - N_2) \frac{\partial g(N_2)}{\partial N_2} \end{cases} \quad (8)$$

La combinaison de l'équation (7) et du système (8) aboutit à :

$$\begin{cases} RT \ln \frac{(1 - N_2^\alpha)}{(1 - N_2^\beta)} = g(N_2^\alpha) - g(N_2^\beta) - \left( N_2^\alpha \frac{\partial g(N_2^\alpha)}{\partial N_2} + N_2^\beta \frac{\partial g(N_2^\beta)}{\partial N_2} \right) \\ RT \ln \frac{(N_2^\alpha)}{(N_2^\beta)} = g(N_2^\alpha) - g(N_2^\beta) - \left( (1 - N_2^\alpha) \frac{\partial g(N_2^\alpha)}{\partial N_2} + (1 - N_2^\beta) \frac{\partial g(N_2^\beta)}{\partial N_2} \right) \end{cases} \quad (9)$$

ou au système équivalent :

$$\begin{cases} RT \ln \frac{(1 - N_2^\alpha)}{(1 - N_2^\beta)} = g(N_2^\alpha) - N_2^\alpha \frac{\partial g(N_2^\alpha)}{\partial N_2} - g(N_2^\beta) + N_2^\beta \frac{\partial g(N_2^\beta)}{\partial N_2} \\ RT \ln \frac{(1 - N_2^\alpha)(N_2^\beta)}{(N_2^\alpha)(1 - N_2^\beta)} = \frac{\partial g(N_2^\alpha)}{\partial N_2} - \frac{\partial g(N_2^\beta)}{\partial N_2} \end{cases} \quad (10)$$

L'ensemble des solutions de ce système  $(N_2^\alpha, N_2^\beta)$  en fonction de P ou de T décrit une courbe appelé solvus, qui donne les compositions des phases en équilibre à P et T données (figure 2.11).

Il apparaît sur le tracé de  $\bar{G}_{\text{réel}}$  (figure 2.10) qu'il existe deux points d'inflexion (notés [i]) c'est-à-dire des points pour lesquels la dérivée seconde est nulle. La courbe des points pour lesquels la dérivée seconde de  $\bar{G}_{\text{réel}}$  est nulle (équation (6) égale à 0) en fonction de T ou de P est appelée *courbe spinodale*. Elle délimite deux champs (figure 2.11) :

- un champ compris entre le solvus et la courbe spinodale, à l'intérieur duquel une seule phase peut exister de façon métastable,

- un champ à l'intérieur de la courbe spinodale à l'intérieur duquel deux phases coexistent obligatoirement.

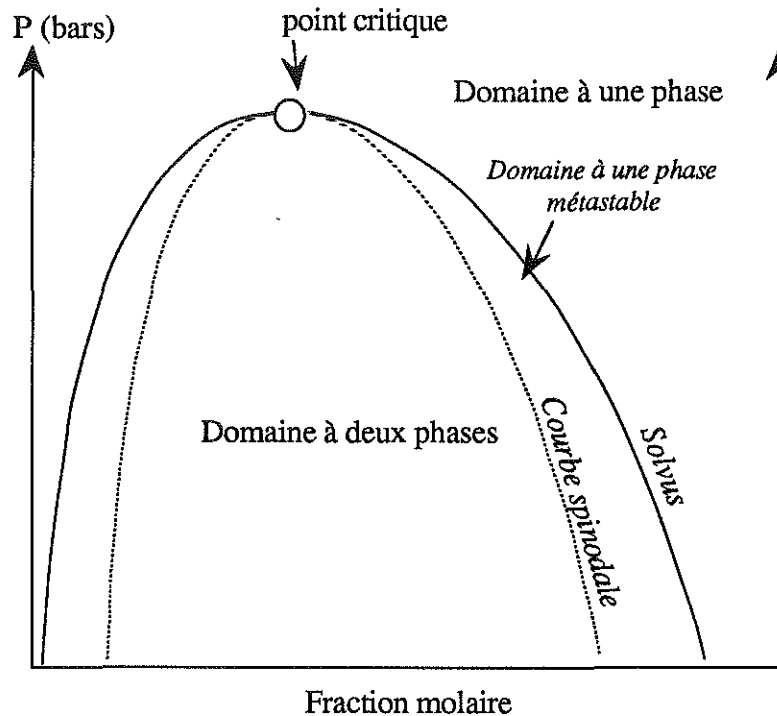


Figure 2.11 : représentation du solvus et de la courbe spinodale

### III.2.b. Résolution du système

Le problème qui se pose est d'imposer une forme numérique à la fonction  $g(N_2)$ . Les modèles pour la fonction  $g(N_2)$  sont nombreux. Les équations du système (10) ont été écrites à P et T constantes. La méthode la plus généralement utilisée consiste à donner à g une forme empirique (polynôme, fonction rationnelle, fonction logarithmique,...) répondant aux conditions (4). Un certain nombre de paramètres inconnus sont introduits dans les formes des fonctions. Le système est dans un premier temps résolu en fonction de ces paramètres, puis leur évolution est étudiée en fonction de P ou de T. Connaissant les paramètres à chaque P ou T, le système est dans un deuxième temps résolu en fonction de  $N_2^\alpha$  et  $N_2^\beta$ . La résolution est complexe,

car différentes fonctions (log, polynômes,...) interviennent et une solution directe n'est pas trouvable. Il est alors nécessaire de faire appel à des méthodes numériques de convergence, telles que la méthode de Newton-Raphson.

#### III.2.b.α. Modèle de Margules

Le modèle polynomial de Margules est celui qui est le plus utilisé, surtout dans la modélisation des phénomènes de démixtion en phase solide. Supposons une fonction polynomiale d'ordre n :

$$g(N) = \sum_{i=0}^n a_i N^i \quad (11)$$

Les équations des contraintes (4) impliquent :

$$a_0 = 0 \text{ et } \sum_{i=1}^n a_i = 0$$

La dérivée de  $g(N)$  a la forme :

$$\frac{\partial g}{\partial N}(N) = \sum_{i=1}^n i a_i N^{i-1}$$

Pour simplifier les notations, appelons  $x_1 = N_2^\alpha$  et  $x_2 = N_2^\beta$ . Le système (10)

prend la forme suivante :

$$\begin{cases} RT \ln \frac{(1-x_1)}{(1-x_2)} = \sum_{i=2}^n a_i (1-i) [x_1^i - x_2^i] \\ RT \ln \frac{(1-x_1)(x_2)}{(x_1)(1-x)} = \sum_{i=1}^n i a_i [x_1^{i-1} - x_2^{i-1}] \end{cases} \quad (12)$$

Certains modèles ont été proposés pour différentes valeurs de  $n$ . Pour les solutions symétriques, on donne à  $g(N)$  une expression du second degré ( $n=2$ ). Le nombre de paramètres  $a_i$  est de 3, mais les deux contraintes (6) contribue à réduire de 2 le nombre de paramètres ; c'est donc un modèle à un paramètre.

Le modèle développé par Thompson (1967) sur le système NaCl-KCl considère un polynôme du troisième degré ( $n=3$ ). Ce modèle fait intervenir deux paramètres appelé  $W_{G1}$  et  $W_{G2}$ , ou paramètres de Margules. L'évolution des paramètres de Margules est linéaire avec la température et à pression constante. Le report de l'expression dans le système (10) donne un système linéaire de deux équations à deux inconnues, qu'il est facile de résoudre en  $W_{G1}$  et  $W_{G2}$ .

### III.2.b.β. Application au système H<sub>2</sub>O-NaCl

Le modèle de Margules a été testé sur le système H<sub>2</sub>O-NaCl afin de vérifier s'il était applicable aux solutions d'électrolytes en général. Les données utilisées sont celles de Sourirajan et Kennedy (1962). Les figures 2.12 à 2.14 montrent l'évolution des paramètres de Margules recalculés par les équations du système (12) avec  $n=3$ . Les courbes présentent une forme qu'il

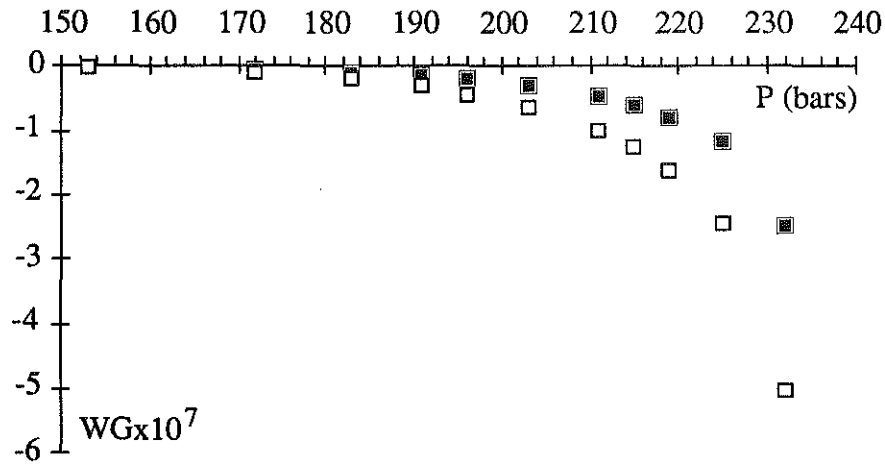


Figure 2.12 : paramètres de Margules à 380°C

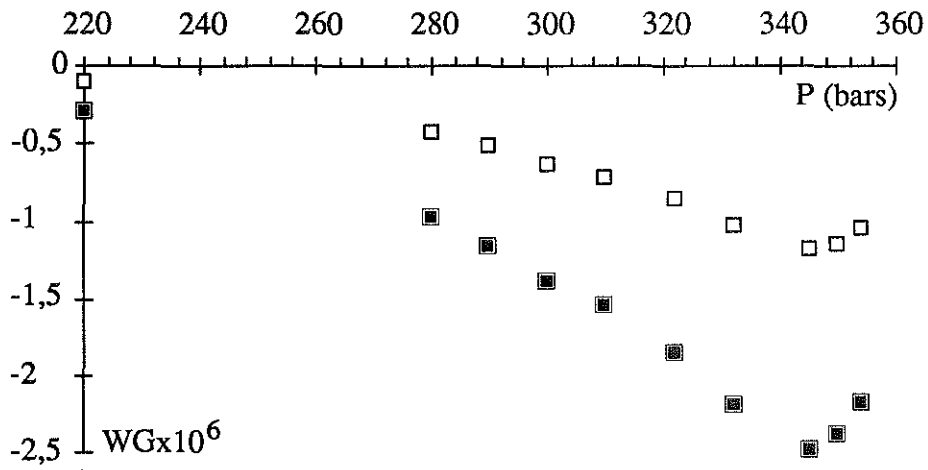


Figure 2.13 : paramètres de Margules à 450°C

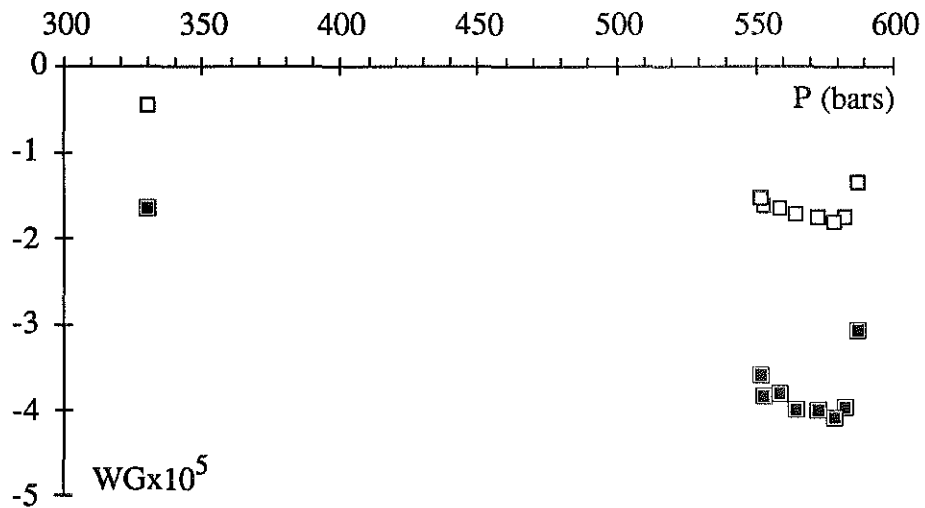


Figure 2.14 : paramètres de Margules à 500°C

la température. Aucune loi d'évolution simple des paramètres en fonction de la pression n'ayant pas été établie, il convient de conclure que ce type de modèle ne peut être appliqué aux systèmes aqueux.

### III.2.c. Modèle de Pitzer

Pour les systèmes fluides, une équation d'état a été proposée récemment par Pitzer (1986) et Pitzer *et al.* (1987). Elle est basée sur les propriétés de l'eau pure modélisées par l'équation HGK de Haar *et al.* (1984). L'effet du sel en solution intervient sous forme de termes polynomiaux dépendants de la température et de la différence de densités entre la solution salée et l'eau pure. L'application au système H<sub>2</sub>O-NaCl est proposée par Tanger IV et Pitzer (1989).

L'énergie libre de Gibbs par mole s'exprime par :

$$G = (1-x) g_{\text{H}_2\text{O}}(T,d) + RT (x \ln x + (1-x) \ln ((1-x))) + x g_{\text{NaCl}}^*(T) + x v_c b_{11} (1 + \ln d) \quad (15)$$

dans laquelle  $x$  est la fraction molaire de NaCl en solution,  $v_c$  est le volume critique de l'eau pure,  $b_{11}$  un paramètre dépendant de la température, et  $d$  est la densité qui s'exprime par :

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}} (1 - wt)}{\rho_{c \text{ eau}}} \quad (16)$$

$wt$  est la fraction massique de sel en solution et  $\rho_{c \text{ eau}}$  est la densité critique de l'eau pure.

### III.3. Etude expérimentale de l'ébullition

Une étude expérimentale a été réalisée sur les systèmes H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-KCl et H<sub>2</sub>O-CsCl par la méthode des inclusions fluides synthétiques. Elle fait l'objet d'une seconde publication intitulée "*Experimental determination of the liquid-vapour solvii in water-alkali chlorides at 500 °C and 600 °C using synthetic fluid inclusions*" soumise à Chemical Geology en octobre 1992.

Experimental determination of the liquid-vapour solvii in water-alkali chlorides at 500°C and 600°C using synthetic fluid inclusions

Michel. Dubois (\*), Alain Weisbrod (\*,\*\*), Arben Shtuka (\*)

(\*) C.R.P.G./C.N.R.S, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

(\*\*) E.N.S.G./I.N.P.L., 94 av. De Lattre de Tassigny, BP 452, 54000 Nancy, France

Abstract

In order to investigate the effects of the cations in alkali-water systems, part of the solvii of H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-KCl and H<sub>2</sub>O-CsCl systems have been studied at 500 and 600°C and combined with data available on H<sub>2</sub>O-NaCl system. Various solutions of alkali chlorides have been set experimentally in unmixing conditions. Resulting fluids have been trapped in synthetic fluid inclusions in quartz. Compositions of these inclusions have been determined using corresponding phase diagrams.

Considering the shape of the curves, an empirical equation is proposed :

$$\frac{a_1 P_C - P}{a_1 P_C - P_C} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} Z^{(-\alpha)} + \frac{\alpha}{\alpha + \beta} Z^\beta$$

with  $Z = wt / (wt_C + \epsilon)$ , where  $P_C$  and  $wt_C$  are respectively the critical pressure and corresponding composition ;  $a_1$ ,  $a$ ,  $b$  and  $e$  are dimensionless parameters.

It appears that the wideness of the liquid-vapour (L-V) curve depends on the wideness on the cation in solution : LiCl-H<sub>2</sub>O L-V curve is very narrow when CsCl-H<sub>2</sub>O L-V curve is large, H<sub>2</sub>O-NaCl and H<sub>2</sub>O-KCl curves are intermediate.

Natural unmixing can not be modelized by H<sub>2</sub>O-NaCl system alone and requires all the systems of the same kind (LiCl-H<sub>2</sub>O, KCl-H<sub>2</sub>O, CsCl-H<sub>2</sub>O, etc.).

## 1. Introduction

The importance of the part played by the fluids in most geological phenomena has been acknowledged for a long time. In deep-seated processes, circulation of aqueous solutions were, and still are, responsible for mass and often heat transfers. In fact, there are very few - if any - processes in the earth crust that do not involve one or several fluid phase(s).

An increasing number of experimental results and analytical data obtained from fluid inclusion studies, suggest that immiscibility in the fluid state is a rather common process. Fluid immiscibility may be responsible for many spectacular petrological and geochemical phenomena in metamorphic environment (Crawford et al., 1979), metasomatic changes (Weisbrod and Poty, 1975 ; Weisbrod et al., 1976 ; Lagache and Weisbrod, 1977 ; Weisbrod, 1980), alteration and mineral deposition in porphyry copper deposits (e.g. Nash and Theodore, 1971, Roedder, 1971 ; Moore and Nash, 1974 ; Poty and Weisbrod, 1976 ; Chivas and Wilkins, 1977 ; Etminan, 1977 ; Eastoe, 1978 ; Ramboz, 1979 ; Bischoff, 1980 ; Denis et al., 1980 ; Le Bel, 1980 ; Wilson et al., 1980...), other types of deposits associated with volcanic activity (e.g. Spooner, 1980), or acid magmatism (Relly and Turneure, 1970 ; Landis and Rye, 1974 ; Rye and Sawkins, 1974 ; Leroy, 1978 ; Bray, 1980 ; Ramboz, 1980 ; Aïssa, 1987). Finally, fluid immiscibility is of particular interest in estimating the thermobarometric conditions at specified steps of the evolution of rock systems (Weisbrod and Poty, 1975 ; Roedder and Bodnar, 1980 ; Roedder, 1984 ; Weisbrod, 1981, 1982, 1984).

The constraints on liquid-vapour immiscibility are : 1) the system must be at equilibrium, at a specified T and P ; 2) the composition of the two phases are different, and are related to each other through the principle of chemical equilibrium, and, 3) the molar volume of the two phases are different, and are related to each other (Pichavant et al., 1982 ; Ramboz et al., 1982). As a response of changes in temperature, pressure, composition, an homogeneous fluid may unmix into two new fluid phases, i.e. a liquid of high density, enriched in solutes, and a vapour with low density and a poor content in solutes.

With the exception of carbonates, sulfates, etc. at low temperatures, most of the fluids in the earth crust belong to the well-known H<sub>2</sub>O-NaCl system. In particular, there are reasonable to good available experimental data in the liquid-vapour domain of that system (Sourirajan and Kennedy, 1962 ; Urusova and Ravich, 1971 ; Urusova, 1974, 1975 ; Rodgers and Pitzer, 1984 ; Bischoff et al., 1986 ; Rosenbauer and Bischoff, 1987 ; Chou, 1987 ; Zhang and Frantz, 1987). However, beside the H<sub>2</sub>O-NaCl system, the real crustal fluids always contain other cations, such as Li, K, Cs, Ca, Fe, etc., usually in small proportions. Moreover, many occurrences have been reported with significant contents of these cations in the fluids : porphyry copper in the potassic

alteration zone, with large amounts of KCl in the fluid (cf. above the references about the porphyry copper deposits) ; fluids from potassic pegmatites, with ratios  $m\text{KCl}/m\text{NaCl}$  ranging from 0.15 to 0.30 (Weisbrod and Poty, 1975 ; Lagache and Weisbrod, 1977). In the western part of the Hercynian Range, some granites are enriched in elements such as Na, Li, F, Sn, etc (Beauvoir granite, for instance, in the Echassières District, French Massif Central ; de Rosen, 1965 ; Aubert, 1969 ; Aïssa, 1987). During the late stages of this magmatic evolution, the related magmatic aqueous fluids contain significant amounts of lithium chloride, as indicated by aqueous eutectics, which temperatures are close to  $-75^{\circ}\text{C}$  (Aïssa, 1987 ; Aïssa et al., 1987 ; Zhang and Weisbrod, 1988). Calcium chloride is a common component in metamorphosed carbonate sediments (Crawford et al., 1979). In the Zgit plateau (Walmes District, Marocco), fluid inclusions trapped in quartz and associated with wolframite, contain daughter minerals (minerals resulting of precipitation from the fluid during the retrograde evolution). These minerals are Fe- or KFe-hydroxychlorides, and clearly indicate significant content of iron and potassium in the aqueous fluids (Bennani et al., 1987).

In order to model immiscibility in real crustal fluids, an experimental work has been undertaken. The work presented here is restricted to the systems alkali chlorides-water, and concerns the immiscibility domain in the composition-pressure-temperature space. The equations of the various solvii ( $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{CsCl}$ ) have been calculated.

## 2. Experimental procedure

The procedure consists in trapping fluid inclusions in quartz, at high temperatures and pressure. The products are : 1/ aqueous solutions of specific composition, in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{MCl}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ ), and 2) quartz rods from synthetic quartz devoid of inclusions. The quartz rods (5 mm long, 4 mm<sup>2</sup> section) are thoroughly cleaned. Then, they are heated at about  $350-400^{\circ}\text{C}$ , and cracked by just dropping the rods into distilled-dionized water. Finally, the cracked rods are carefully dried (Orville, 1972 ; Bodnar and Sterner, 1987 ; Zhang and Frantz, 1987). Adding quartz powder or silica gel may help the sealing of inclusions and generate new inclusions in growth zones, and prevent volatiles from the atmosphere. Each run consists in storing, in a gold or platinum capsule, a quartz rod, the specified solution (50 to 100  $\mu\text{l}$ ) and the quartz powder. The capsule is welded and put into a cold seal hydrothermal pressure vessel ("cold seal bomb"), at the desired temperature and pressure.

The experiments have been performed at 500 and  $600^{\circ}\text{C}$  (temperature uncertainties :  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), at various pressures (400 to 1000 bar; pressure uncertainties :  $\pm 5$  bar (Table 2.4). During the experiment, the initial solution unmixes into two different immiscible fluids (figure 2.13), trapped as fluid inclusions in the rod quartz. After two to four weeks, the capsule is cut open, and the quartz rod is extracted. The quartz rod is polished double face to favour optical analysis ; the fluid inclusions are analyzed using



Table 2.4 : P-T experimental conditions and microthermometric results

T	Chemical system	Sample	time	P	initial solution	Vapour		Liquid	
°C			days	bar	mol/kg	Nb	TfS1 (°C)	Nb	TfS2 (°C)
500	KCl-H <sub>2</sub> O	89-4	14	400	3.5	17	I: -0.5	34	S: 255.5
		89-5	14	430		20	I: -0.8	27	S: 272.6
		89-5b	13	450		11	I: -1.3	75	S: 232.9
		89-6	14	500		9	I: -0.2	42	S: 109.3
		89-9	35	550		14	I: -5.8	12	S: 23.4
		92-1	42	550	3.25	39	I: -3.0	62	S: 28.2
	CsCl-H <sub>2</sub> O	89-4	21	400	4.49	70	I: -0.9	25	S: 50.8
		89-5	21	450		24	I: -1.1	16	S: 2.5
		89-6	21	500		8	I: -1.6	23	I: -22.0
600	KCl-H <sub>2</sub> O	89-1	16	800	3.5	6	I: -2.0	24	S: 210.3
		89-2b	13	850		8	I: -3.0	10	S: 176.0
		89-3	16	900		20	I: -4.1	39	S: 117.8
		89-7b	35	925		11	I: -4.7	21	S: 109.3
		89- 8	25	950		32	S: -8.0	11	S: 1.9
		89-1	21	800	4.49	15	I: -1.9	41	I: -23.0
	CsCl-H <sub>2</sub> O	89-2	21	850		No ebullition			
		89-3	21	900		No ebullition			

Nb=number of measurements - I=ice - S=salt

microthermometry techniques (Roedder, 1962, 1963). The microthermometry apparatus (Chaixmeca heating and freezing stage, Poty et al., 1976) was calibrated using pure chemicals, such as Schmerzkörper's mark SK 70, SK 135, SK 200 ; NaNO<sub>3</sub> (T<sub>m</sub>=306.8°C), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T<sub>m</sub>=398.0°C). At low temperatures, calibration used hexane (T<sub>m</sub>=-95.0°C), CCl<sub>4</sub> (-22.9°C), pure water in synthetic inclusion (T<sub>m</sub>=0.0°C), and a CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture from a natural fluid inclusion in quartz, analyzed by Raman spectroscopy (T<sub>m</sub>=-56.9°C, Campério, Tessin Alps, Switzerland).

In this paper, the phases of interest are labeled as follow : I=ice, S=salt, L=liquid and V=vapour.3. Experimental results

At room temperature, the population of the observed fluid inclusions clearly indicate a bimodal repartition : 1) inclusions that contain a rather small amount liquid and a large bubble of vapour (type V inclusions) and, 2) inclusions that contain large amount of liquid - sometimes associated with a salt crystal - and a small bubble of vapour (type L or LS). Most often, evidence of nucleation of these salt crystals ("daughter minerals") is observed only during freezing measurements.

In runs 89-9 and 92-1 (500°C, 550 bar, system H<sub>2</sub>O-KCl, table 1), the transition salt+liquid 1 = liquid 2 was clearly observed at temperatures ranging from 23 to 28°C. At such low temperatures, recognizing equilibrium must be rather rare, and contrasts with usually metastable fluid systems. An amazing situation was although observed in the system H<sub>2</sub>O-KCl at 600°C-950 bars (run

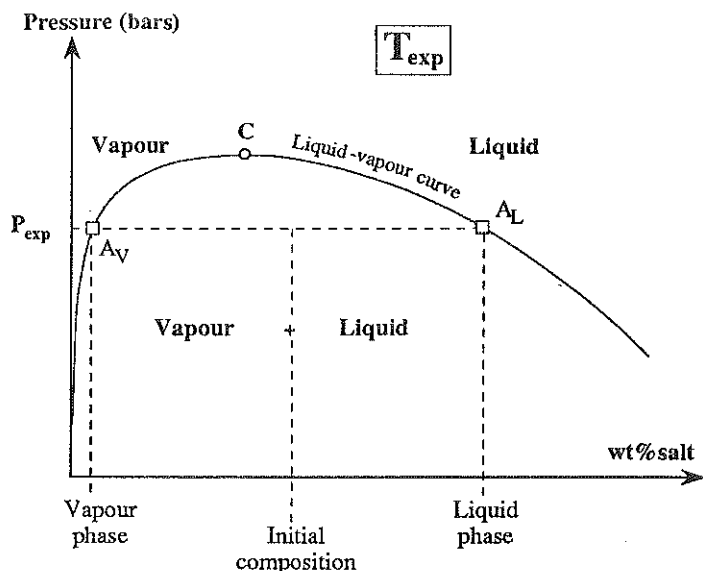


Figure 2.13 : example of fluid unmixing.  $A_V$ ,  $A_L$ =compositions of the coexisting "vapour" and "liquid" phases in equilibrium.  $P_{exp}$ ,  $T_{exp}$ =experimental P-T conditions

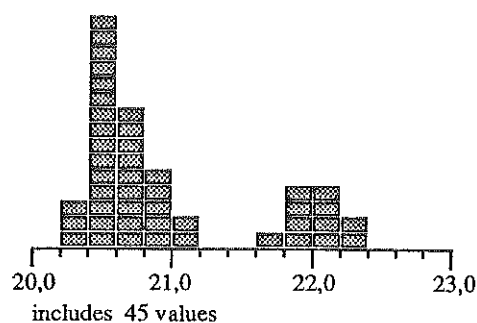


Figure 2.14 : histogram of concentration in the sample KCl 89-8. The distribution is bimodal, each mode corresponding to the composition of the fluids in equilibrium

89-8, table 2.4). The two roots of the loop, on the (S+L+V) curve, were very closed to each other and the compositions of the low salinity and high salinity coexisting fluids were both measured from the sylvite melting temperature (respectively  $-8.0^{\circ}\text{C}$  and  $+1.9^{\circ}\text{C}$ , table 2.4). Moreover, the composition of the two phases (L and V) were very closed to the critical curve : figure 2.14 shows a bimodal histogram of the calculated compositions. A similar, but much more simple situation occurred in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{CsCl}$  at  $500^{\circ}\text{C}-500$  bar and  $600^{\circ}\text{C}-800$  bars, with the two roots on the same (I+L+V) curve.

In fact, the immiscibility phenomenon is not as simple as expected. The reason is that it is almost impossible to entrap a pure phase (vapour, for instance), just because of some contamination from the liquid phase (and vice-versa). The "heterogeneous entrapment" results in inclusions with intermediate densities and compositions. In order to get relevant values, it was necessary to measure, by microthermometry, a large number of inclusions. The extreme values (V or L/LS) were assumed to be representative of the pure immiscible fluids. Uncertainties of microthermometry values are estimated at  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  below  $0^{\circ}\text{C}$ , and  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  at high temperatures.

The composition of the fluid inclusions (mass fraction=weight % solute in the solution) have been obtained, using the relevant data curves ice+liquid and salt+liquid, available in the literature. The experimental data points have been fitted by simple polynomials of the type :  $x=a+b\Delta t+c\Delta t^2+d\Delta t^3$ , with  $x$ =wt% dissolved salt in the solution, and  $\Delta t$ =freezing temperature in Celsius (univariant curve : ice+liquid+vapour). For concentrations higher than the eutectic (univariant curve : salt+liquid+vapour), similar polynomials are used :

$x=a+bt+ct^2+dt^3$ , with  $t$ =salt melting temperature in Celsius.

*H<sub>2</sub>O-LiCl*. Because of the frequent occurrence of stable/metastable hydrates  $\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , no value could be obtained on the "salt" curve (S+L+V). The "ice" curve has a classical shape, with :

- from 0 to -24°C (x from 0 to 15) :

$$x=0.078556+1.1101\Delta T-0.2807\Delta T^2+3.1744\cdot 10^{-4}\Delta T^3$$

- from -18 to -75°C (x from 13 to 25) :

$$x=3.96630+0.6092\Delta T-0.007073\Delta T^2-3.58\cdot 10^{-5}\Delta T^3$$

Data from : Rodebush, 1918; Steudemann, 1927 ; Huttig and Steudemann, 1927 ; Moran, 1956; Vuillard, 1957 ; Vuillard and Kessis, 1960. Gmelins , 1960 ; Wolff et al., 1986/87.

*H<sub>2</sub>O-KCl*. Simple system with no hydrates

Curve (I+L+V) : from 0 to -10.7°C (x from 0 to 19.53) :

$$x=0.0095+2.201\Delta T-0.0183\Delta T^2-1.608\cdot 10^{-3}\Delta T^3$$

Curve (S+L+V) : from -10.7 to 310°C (x from 19.53 to 55) :

$$x=21.6328+0.19363 t-5.9501\cdot 10^{-4}t^2+1.0046\cdot 10^{-6}t^3$$

Data from : Wolff et al. (1986/87); Timmermanns, 1960; Benedict, 1939; Keevil, 1942. The curve presented by Sterner et al. (1988) on  $\text{H}_2\text{O-KCl}$  system has been obtained from synthetic inclusions in quartz, these values have not been taken into account, because of problems that have been not really solved yet (concentrations and thermal gradients during the formation of synthetic fluid inclusions : see Bodnar and Sterner, 1987).

*H<sub>2</sub>O-CsCl*. In this system, the data are few on the (I+L+V) curve, and on the (S+L+V) curve as well (Linke, 1958 ; Timmermanns, 1960). Nevertheless, the determination of the eutectic temperature could be accurately measured by microthermometry (-23.0±0.2°C). Combining those data, a mathematical approach was able to derive relevant polynomial curves.

Curve (I+L+V) : from 0 to -10.7°C (x from 0 to 57.4) :

$$\Delta T = 0.2014 x - 4.655 \cdot 10^{-5} x^2 + 6.148 \cdot 10^{-5} x^3$$

Curve (S+L+V) : from -10.7 to 310°C (x from 57.4 to 70) :

$$x = 61.916 + 0.1747 t - 9.5 \cdot 10^{-4} t^2 - 3.1 \cdot 10^{-6} t^3$$

Uncertainties in composition are estimated at  $\pm 0.6\text{wt}\%$  at low temperatures and  $\pm 0.5\text{wt}\%$  at high temperature.

In the H<sub>2</sub>O-CsCl system at 600°C, 850 and 900 bar, only one type of inclusion was observed, whose composition corresponds to the initial concentration. Obviously, no immiscibility occurred in these runs. Because immiscibility occurred at 600°C, 800 bar, the critical pressure must lie between 800 and 850 bar.

#### 4. Discussion

Critical points were determined, using the method recommended by Bischoff and Rosenbauer (1987). At a given temperature, the critical pressure  $P_c$  is calculated, according to :

$$\Delta x = x_l - x_v = K \cdot (P_c - P)^n$$

where K is a coefficient ( $\text{bar}^{-1}$ ),  $x_l$  and  $x_v$  are respectively the mole fraction of the two coexisting fluids at equilibrium, at a specified pressure P (table 2.5). According to Pitzer et al. (1986), the value for n is 0.5. Using pairs of

Table 2.5 : composition of the coexisting vapour and liquid fluids in equilibrium

T °C	P bar	LiCl-H <sub>2</sub> O (*)		KCl-H <sub>2</sub> O		CsCl-H <sub>2</sub> O	
		Vapour	Liquid	Vapour	Liquid	Vapour	Liquid
500	400	4.1	m. hydr	1.1	50.8	3.5	69.0
	430			1.8	52.5		
	450	4.2	m. hydr	2.8	48.6	6.5	62.2
	500	4.6	23.2	0.4	36.8	7.9	55.3
	540	5.7	20.2				
	550			6.2	26.5		
	550			6.8	26.2		
600	750	7.9	m. hydr				
	800	8.8	m. hydr	1.9	46.4	9.2	56.1
	840	9.6	m. hydr				
	850			3.1	43.2	No ebullition	
	900	10.1	m. hydr	4.5	37.7	No ebullition	
	925			9.8	36.8		
	950			20.4	21.7		

(\*) Refers to Zhang and Weisbrod (1988) - m. hydr=metastable hydrates

equilibrated compositions, a  $\Delta x^2$  versus P diagram was drawn. The resulting lines intersect the y axis at the value of the critical pressure (figure 2.15).

Critical compositions were estimated, using the law of rectilinear diameters given by Rowlinson and Swinton (1982). Average mole fractions of coexisting fluids at equilibrium  $\bar{x} = (x_v + x_l)/2$  are plotted versus P. The lines obtained intersect the critical pressure calculated above at the critical composition (figure 2.16). Uncertainties are higher than those obtained for critical pressure (Bischoff and Rosenbauer, 1987). Critical points at 500 and 600°C for H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-KCl and H<sub>2</sub>O-CsCl systems are calculated in figure 4. The critical points of the available water-alkali chloride systems are given in table 2.5.

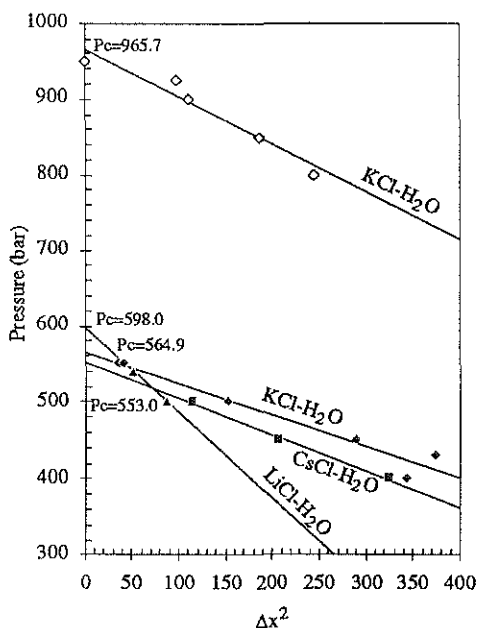


Figure 2.15 : diagram  $\Delta x^2$  versus P (pressure in bar) and the calculated critical pressures.  $\Delta x = x_{\text{liquid}} - x_{\text{vapour}}$ . See text

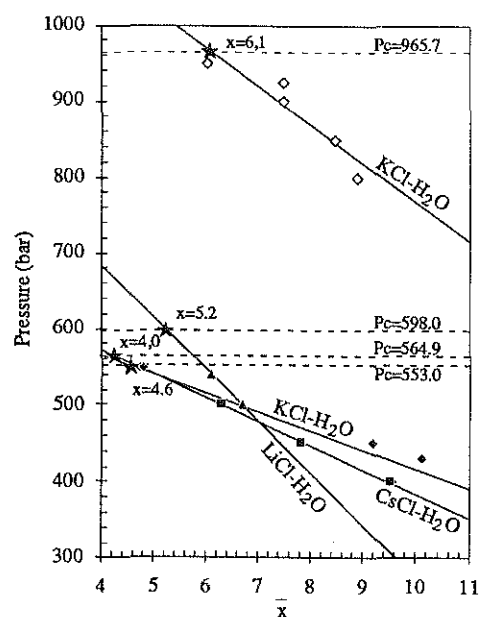


Figure 2.16 : diagram  $\bar{x}$  versus P (pressure in bar) and the calculated critical compositions.  $\bar{x}$  = mean mole fraction of the coexisting fluids. See text

An empirical simple function  $f$  was used to model the liquid-vapour equilibrium curve (solvus). The model is based on two functions corresponding to the vapour branch A-B.  $(wt+\epsilon)^{-\alpha}$  and to the liquid branch C.  $(wt+\epsilon)^{\beta}$ . Using boundary conditions at the critical point  $P_c = f(wt_c)$  and  $(dP/dwt)_{wt_c} = 0$ , yields the following equation :

$$\frac{a_1 P_c - P}{a_1 P_c - P_c} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} Z^{(-\alpha)} + \frac{\alpha}{\alpha + \beta} Z^{\beta} \quad (1)$$

with  $Z = (wt+\epsilon)/wt_c$ . The dimensionless parameters  $a_1$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\epsilon$  are calculated from compositions ;  $P_c$  and  $wt_c$  are respectively the critical pressure and composition calculated from the method described above. Compositions

along the three phase curve (V+L+S) are also used (when available). Parameters of equation (1) have been adjusted with correlation coefficients better than 0.98 (table 2.6).

Table 2.6: critical points of the alkali chloride-water systems and coefficients for equation (1)

T °C	Chemical System	Pc bar	xc wt%	a1	$\alpha$	$\beta$	$\epsilon$
500	H <sub>2</sub> O-LiCl	598.0	11.5	1,08	2.00	2.56	0.05
	H <sub>2</sub> O-NaCl (SK)	590	11.5				
	H <sub>2</sub> O-NaCl (RB)	581.8	14.5	1.20	0.30	2.05	0.10
	H <sub>2</sub> O-KCl	564.9	14.8	1.50	0.13	2.03	0.01
	H <sub>2</sub> O-CsCl	553.0	30.9	1,02	1.55	5.30	0.01
600	H <sub>2</sub> O-LiCl	>900					
	H <sub>2</sub> O-NaCl (SK)	922.0	19.6	1.60	0.10	2.45	0.00
	H <sub>2</sub> O-KCl	965.7	21.2	1.40	0.15	2.70	0.10
	H <sub>2</sub> O-CsCl	800<Pc<850					

SK=Sourirajan and Kennedy (1962) - RB=Rosenbauer and Bischoff (1987)

These new data on H<sub>2</sub>O-KCl, H<sub>2</sub>O-CsCl and H<sub>2</sub>O-LiCl are compared with the system H<sub>2</sub>O,-NaCl as reference (Sourirajan and Kennedy, 1962 ; Bischoff and Rosenbauer, 1987). It is clear that, from H<sub>2</sub>O-LiCl to H<sub>2</sub>O-CsCl systems, the liquid-vapour (solvus domain) is wider and the critical pressure is lower. At 600°C, the data could not be completed : 1) in the system H<sub>2</sub>O-LiCl, the composition of the liquid could not be obtained because of the possible occurrence of metastable hydrates : for the same reason, the pressure of the critical curve could be only estimated, between 900 and 1000 bar, 2) in the CsCl-H<sub>2</sub>O system, the critical pressure ranges between 800 and 850.

The shape of the solvus greatly depends on the nature of the solute. Therefore, the H<sub>2</sub>O-NaCl system alone is not suitable to modelize unmixing, when other alkali chlorides are present in natural aqueous systems. Presence of significant amount of LiCl in an aqueous H<sub>2</sub>O-NaCl fluid will probably rise the critical pressure, with unmixing occurring at unexpected pressures.

On the reverse, the presence of KCl in such fluids will prevent boiling at unexpectedly low pressures. In natural occurrences, immiscibility is often used as geothermobarometers. Indeed, all the constraints related to such geothermobarometers must be carefully checked, as mentioned earlier (Pichavant et al., 1982 ; Ramboz et al., 1982 ; Weisbrod, 1984).

## 5. Conclusions

As a response of parameters such as temperature and/or pressure, an homogeneous fluid may unmix into two fluid phases, namely a liquid and a vapour. Such a process is rather common in the earth crust, at moderate pressures and moderate to high temperatures.

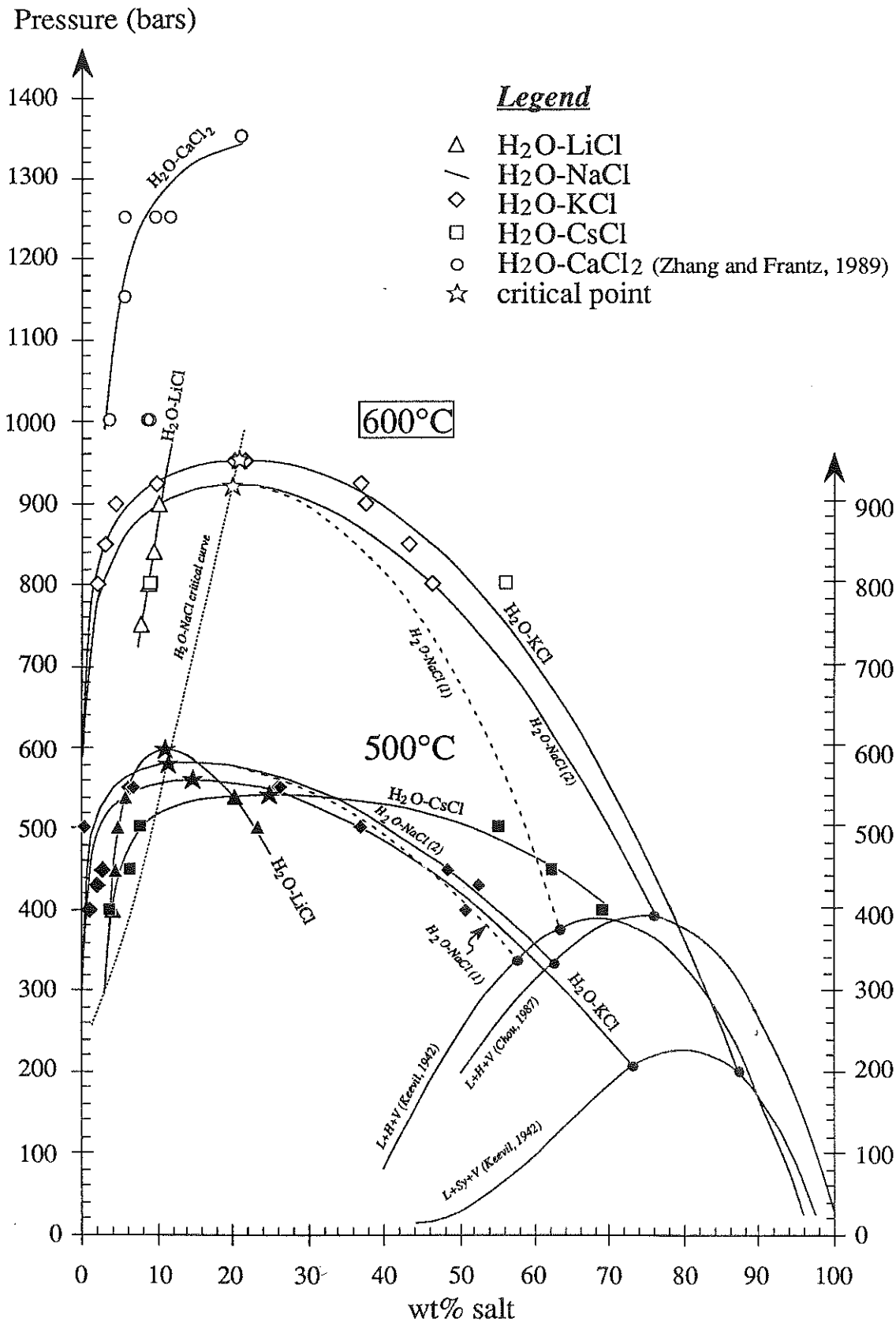


Figure 2.17 : shape of the solvii obtained from this work (LiCl-H<sub>2</sub>O, KCl-H<sub>2</sub>O, CsCl-H<sub>2</sub>O at 500 and 600°C) and comparison with the reference system NaCl-H<sub>2</sub>O. The curves in the system NaCl-H<sub>2</sub>O have been compiled from Sourirajan and Kennedy (1962), Urusova (1975), Rosenbauer and Bischoff (1987) and Chou (1987). Curves have been drawn using the three phase curves (S+L+V) from Keovil (1942) and Chou (1987). The CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O curve is from Zhang and Frantz (1989)

Amongst the alkali chloride-water systems, the predominant one is clearly the system H<sub>2</sub>O-NaCl. However, the composition of the crustal aqueous solutions, obtained from fluid inclusion studies, indicate that metals such as lithium, potassium, cesium, etc. may play a significant part in some specific environments.

In order to get data point values on the solvii at 500 and 600°C, the synthetic fluid inclusion technique was chosen. The accuracy is certainly not as good as compared to more sophisticated methods (see, for instance, the system H<sub>2</sub>O-NaCl : Sourirajan and Kennedy ; Urusova, 1975 ; Rosenbauer and Bischoff, 1987 ; Bischoff and Rosenbauer, 1988). Still, the obtained values yield reasonable binodal curves, and are sufficient to modelize unmixing processes in the system H<sub>2</sub>O-LiCl, H<sub>2</sub>O-KCl and H<sub>2</sub>O-CsCl. During this work, it was necessary to get many data, dispersed in the literature, on the three-phase cruves (ice+liquid+vapour, or salt+liquid+vapour). These data have been fitted by simple cubic polynomials. Critical points of the various solvii have been determined, according to the method recommended by Rosenbauer and Bischoff (1987). Thus, an emprirical simple equation was used to modelize the binodal with only four parameters. The shape of the solvii depends widely on the ionic radius of the metal involved. Applications to fluid unmixing concern geothermometry and barometry, mass transfer, etc.

#### Acknowledgements

We would like to thank Loïc Traverse (at the time he was a student at the Ecole Nationale Supérieure de Géologie, France), J-J. Royer, L. Marin and M. Vernet. Special thanks are due to A. Jeannot for bibliographical research, S. Alikouss, M. Bennani and A. Rouillier.

This work was supported by DBT-INSU, thème 4, n° 89 38 27.

#### REFERENCES

- Aïssa, M., 1987. Reconstitution d'un système de paléocirculations hydrothermales et ses conséquences métallogéniques : le district d'Echassières (Massif Central Français), Ph. D, thèse de doctorat, I.N.P.L. Nancy France, 1 vol., 257 pages+annexes
- Aïssa, M., Marignac, C. and Weisbrod, A., 1987. Caractéristiques chimiques et thermodynamiques des circulations hydrothermales du site d'Echassières, *Géologie de la France* 2-3, 335-350
- Aubert, G., 1969. Les coupoles granitiques de Montrebas et Echassières



- (Massif Central Français) et la génèse de leurs minéralisations en Sn, Li, W et Be. Mem. Bur. Rech. Geol. Minières, 46, 345 p.
- Benedict, M., 1939. Properties of saturated aqueous solutions of potassium chloride at temperatures above 250 C. Journ. Géol., 47: 252-276
- Bennani, M., Marignac, C. and Weisbrod, A., 1987. Thermal and chemical evolution of the hydrothermal fluids in the Sn-W deposits at Tarmilat (Walm s district, Central Marocco). Terra Cognita, 7 (2-3): 322
- Bischoff, J.L., 1980. Geothermal system at 21 N, East Pacific Rise: physical limits on geothermal fluids and role of adiabatic expansion. Science, 207: 1465-1469
- Bischoff, J.L. and Rosenbauer, R.J., 1988. Liquid-vapor relations in the critical regions of the system NaCl-H<sub>2</sub>O from 380 to 415 C : A refered determination in the critical point and two-phase boundary of seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 2121-2126
- Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J. and Pitzer K.S., 1986. The system H<sub>2</sub>O-NaCl. Relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300  to 500 C. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 1437-1444
- Bodnar, R.J. and Sterner, S.M., 1987. Synthetic fluid inclusions. In: G.C. Ulmer and H.L. Barnes (Editors), Hydrothermal Experimental Techniques, New York Wiley Interscience, pp. 423-457
- Bodnar, R.J., Burnham, C.W. and Sterner, S.M., 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz III. Determination of phase equilibrium properties in the system H<sub>2</sub>O-NaCl to 1000 C and 1500 bars. Geochim. Cosmochim. Acta 49: 1861-1973
- Chivas, A.R. and Wilkins, R.W.T., 1977 Fluid inclusion studies in relation to hydrothermal alteration and mineralisation at Kouloula porphyry copper prospect, Guadalcanal. Econ. Geol., 72: 153-169
- Chou, I-M, 1987. Phase relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O III. Solubilities of halite in vapor saturated liquids above 445 C and redetermination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H<sub>2</sub>O to 1000 C and 1500 bars. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 1963-1975
- Crawford, M.L., Filer, J. and Wood, C., 1979. Saline fluid inclusions associated with retrograd metamorphism. Bull. Minéral., 102: 562-568
- De Rosen, A., 1965. Evolution continue d'un massif granitique et succession minérale : le massif des Colettes (Echassières, Allier). 1 re partie : granite et micaschistes. Bull. Soc. Fr. Minéral., 88: 678-687

- Denis, M., Pichavant, M., Poty, B. and Weisbrod, A., 1980. Le prophyre cuprifère de Sierrita-Experanza, Arizona, U.S.A. - Comparaison avec quelques prophyres cuprifères voisins, *Bull. Soc. Fr. Minéral.* 103, 613-622
- Eastoe, C.J., 1978. A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua-New Guinea. *Econ. Geol.*, 73: 721-748
- Etminan, H., 1977. The porphyry copper of Sar Cheshmeh (Iran) : Role of the fluid phases in the mechanisms of alteration and mineralization. *Sciences de la Terre, Nancy, mémoire 34*, 249 p. (in french)
- Gmelins, 1960. *Handbuch des anorganischen Chemie : Lithium.* Verlag Chemie, GMDH, Weinheim, pp. 336-340
- Hüttig, G.F. and Steudemann, W., 1927. Studien zur Chemie des Lithiums. Die thermische Analyse des Systeme Lithiumhalogenid/Wasser. *Z. Phys. Chem.*, 126: 105-117
- Keevil, N.B., 1942. Vapor pressures of aqueous solutions at high temperatures. *Am. Chem. Soc. Journ.*, 64: 841-850
- Lagache, M. and Weisbrod, A., 1977. The system two alkali feldspars-KCl-NaCl-H<sub>2</sub>O at moderate to high temperatures and low pressures, *Contrib. Min. Petr.*, 62: 77-101
- Landis, G.P. and Rye, R.O., 1974. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the PastoBueno tungsten-base metal deposit, Northern Peru. *Econ. Geol.*, 69: 1025-1059
- Le Bel, L., 1980. Caractéristiques de la phase fluide associée à la minéralisation de Cerro Verder-Santa Rosa. In: Z. Johan (Editor), *Minéralisations liées aux granitoïdes*, Mem. Bur. Rech. Geol. Minières, 99, pp. 129-139
- Leroy, J., 1978. The Margnac and Fanay uranium deposits of the La Crouzille district (Western French Massif Central) : Geologic and fluid inclusion studies. *Econ. Geol.*, 73: 1611-1634
- Linke, W.F. (1958) *Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds*, Van Nostrand Comp. Inc., New York, 4th ed., vol. 1, Cesium chloride, p. 880
- Moore, W.J. and Nash, J.T., 1974. Alteration and fluid inclusion studies in relation of the porphyry copper ore body at Bingham, Utah, *Econ. Geo.*, 69: 631-645
- Moran, H.E. Jr, 1956. System lithium chloride-Water. *J. Phys. Chem.*, 60: 1666-1667

- Nash, J.T. and Therodore, T.G., 1971. Ore fluids in the porphyry copper deposit at Copper Canyon, Nevada. *Econ. Geol.*, 66: 385-399
- Orville, P.M., 1972. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution : Result at 700°C and 2000 bar in the presence of quartz. *Am. J. Sci.*, 272, 234-272
- Pichavant, M., Ramboz, C. and Weisbrod, A., 1982. Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusion data. I. Phase equilibria Analysis - A theoretical and Geometrical Approach. *Chem. Geol.*, 37: 1-27
- Pitzer, K.S., Bischoff, J.L. and Rosenbauer, R.J., 1986. Critical behavior of dilute NaCl in H<sub>2</sub>O, *Chem. Phys. Lett.*, 134: 30-63
- Poty, B., Leroy, J., Jachimovicz, L., 1976 Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométrie Chaixmeca, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristall.*, 182-186
- Ramboz, C., 1979. A fluid inclusion study of the copper mineralization in the south-west Tintic District, Utah.. *Bull. Soc. Minéralo. Cristallog.*, 102: 622-632
- Ramboz, C., Pichavant, M. and Weisbrod, A., 1982. Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusion data. I. Interpretation of Fluid Inclusion Data in Terms of Immiscibility. *Chem. Geol.*, 37: 29-48
- Relly, W.C. and Turneure, F.S., 1970. Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia. *Econ. Geol.*, 65: 609-680
- Rodebush, W.H., 1918. The freesing points of concentrated solutions and the free energy of solution of salts. *J. Am. Soc.*, 40: 1204-1213
- Roedder, E., 1962. Studies of fluid inclusion I : Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Econ. Geol.* 57, 1045-1061
- Roedder, E., 1963. Studies of fluid inclusion II : Freezing data and their interpretation. *Econ. Geol.*, 58: 167-211
- Roedder, E., 1971. Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado, *Econ. Geol.*, 66: 98-120
- Roedder, E., 1979. Fluid inclusions as sample of ore fluids. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed., Wiley & Sons, New York, pp. 684-737
- Roedder E. (1984) Fluid inclusions, Mineral. Soc. America. Reviews in

Mineralogy 12, 644 p.

- Roedder, E. and Bodnar, R.J., 1980. Geologic pressure determination from fluid inclusion studies. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, 8: 263-301
- Rogers, P.S.Z. and Pitzer, K.S., 1982. Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 11: 15-81
- Rosenbauer, R.J. and Bischoff, S.M., 1987. Pressure composition relations for coexisting gases and liquids and the critical points in the system NaCl-H<sub>2</sub>O at 450°C, 475°C and 500°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2349-2354
- Rowlinson, J.S. and Swinton, F.L., 1982. *Liquids and Liquid Mixtures*, chap. 3, Butterworth, London
- Rye, R.O. and Sawkins, F.J., 1974. Fluid inclusion and stable isotope studies on the Capablanca Ag-Pb-Zn-Cu deposit, Central Andes, Peru. *Econ. Geol.*, 69: 181-205
- Sourirajan, S., Kennedy, G.C., 1962. The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. Journ. Sci.*, 260: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 115-141
- Spooner, E.T.C., 1980. Cu-pyrite mineralization and seawater convection in oceanic crust - the ophiolitic ore deposits of Cyprus. In: D.W. Strangway (Editor), *The continental crust and its Mineral Deposits*, Geol. Assoc. Canada, Spec. paper 20, pp. 685-704
- Sterner, S.M., Bodnar, R.J., 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. I. Compositional types synthesised and application to experimental geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2659-2668
- Sterner, S.M., Hall, D., Bodnar, R.J., 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O under vapor-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 82: 989-1005
- Studemann, W., 1927. *Die Thermische Analyse des Systeme des Wassers mit den Lithiumhalogeniden*, Dissertation Jena, pp. 14-15
- Timmermans, J. (1960) *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Interscience Publishers, vol. 3
- Urusova, M.A., 1975. Volume properties of aqueous solutions of sodium chloride at elevated temperatures and pressures. *Russian J. Inorg. Chem.* 19: 450-454 ( translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 20, 3103-3110)
- Urusova, M.A. and Ravich, M.I., 1974. Vapour pressure and solubility in the NaCl-H<sub>2</sub>O system at 350 and 400°C. *Russ. J. Inorganic Chem.*, 16 (10):

- Vuillard, G. and Kessiss, J-J., 1960. Equilibres solide-liquide et transformation vitreuse dans le système eau-chlorure de lithium. Bull. Soc. Chimique de France, 5<sup>e</sup> série, Mémoires: 2063-2067
- Vuillard, G., 1957. Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la cristallisation des solutions aqueuses. Ann. Chimie Fr., 13,2: 233-297
- Weisbrod, A., 1981. Fluid inclusions in shallow intrusives. In: L. Hollister and M.L. Crawford (Editors), Short course in Fluid Inclusions, Min. Assoc.Canada, pp. 241-270
- Weisbrod, A., 1982. Physical and chemical changes in natural fluids in hydrothermal processes and mineral deposition, studied with fluid inclusions. Ber. Bunsenges Ges. Phys. Chem., 86: 1016-1027
- Weisbrod, A., 1984. Utilisation des inclusions fluides en géothermobarométrie. In: M. Lagache (Editor), Thermométrie et Barométrie Géologiques. Soc. Fr. de Minéralogie, pp. 415-459
- Weisbrod, A. and Poty, B., 1975. Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite, southeastern Massif Central (France). Part I: Pétrologie, 1(1): 1-16. Part II: 89-102
- Weisbrod, A., Poty, B. and Touret, J., 1976. Utilisation des inclusions fluides en géochimie-pétrologie : tendances actuelles. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 99: 140-152
- Wilson, J.W.J., Kessler, S.E., Cloke, P.L. and Kelly, W.C., 1980. Fluid inclusion geochemistry of the Granisle and Bell porphyry copper deposits, British Columbia. Econ. Geol., 75: 45-61
- Wolff, A.V., Brown, M.G. and Prentiss, P.G., 1986-87. Concentrative properties of aqueous solutions : conversion tables. In: Handbook of Physics and Chemistry, 67th ed., CRC Press, Cleveland
- Zhang, Y-G., Frantz, J.D., 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. Chem. Geol., 64: 335-350
- Zhang, Y-G., Frantz, J.D., 1989. Experimental determination of the compositional limits of immiscibility in the system CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures using synthetic fluid inclusions. Chem. Geol., 74: 289-308
- Zhang, Y.-G., Weisbrod, A., 1988. Experimental investigations of P-V-T-X conditions and immiscibility in the system H<sub>2</sub>O-LiCl, using the synthetic fluid inclusion technique, Chem. Geol., 70: 167-182

#### IV. Conclusions

L'étude des systèmes H<sub>2</sub>O-MCl (M étant un cation alcalin) montre un comportement différent des équilibres de phases. Les diagrammes de la figure 2.17 présentent les coordonnées des eutectiques et des points critiques en fonction du rayon ionique du cation alcalin (Wolff *et al.*, 1986). On observe des tendances différentes :

(1) L'équilibre des phases S+L(+V) (point eutectique) a montré une double évolution (fig. 2.17, diagr A et B) : la température eutectique augmente alors que la composition eutectique diminue, puis la tendance s'inverse,

(2) Les points critiques évoluent de façon monotone en fonction du rayon ionique (fig. 2.17, diagr C et D).

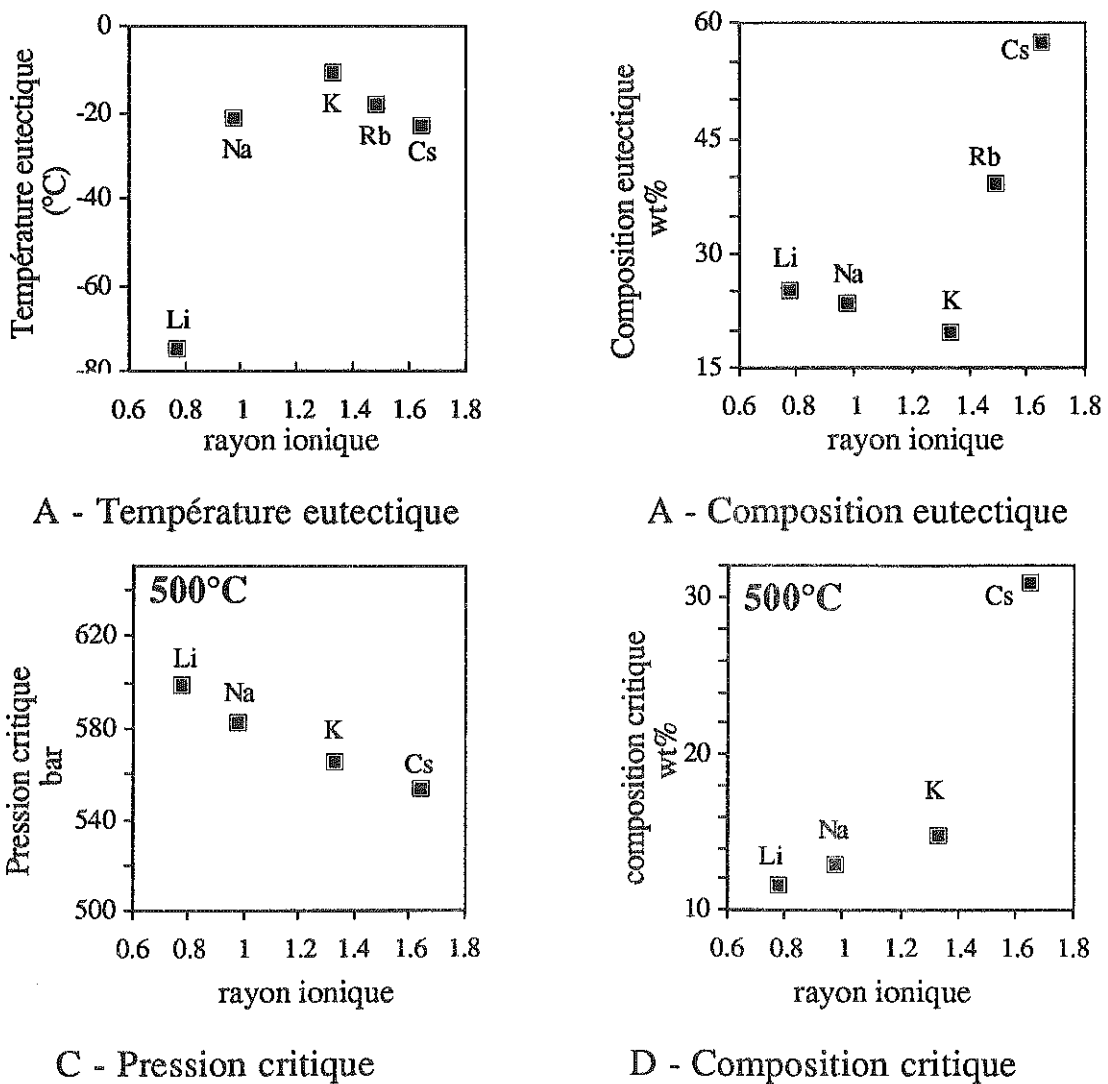


Figure 2.17 : évolution des points eutectiques et des points critiques en fonction du rayon ionique

Ce comportement différent est vraisemblablement dépendant des espèces chimiques en solution. A basse température, la dissociation du sel en solution est totale. La taille du cation est déterminante sur la formation de composés intermédiaires (hydrates) dont la structure est constituée d'une cage de molécules d'eau dans laquelle est maintenu le cation. Plus le cation est large plus la structure de la cage est instable. Les gros cations ne permettent pas la formation d'hydrates.

A haute température, le sel doit se présenter sous forme moléculaire : la taille du chlorure alcalin dépend directement de la taille du cation.

Une étude complémentaire pourrait être faite sur l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ .





Deuxième partie :

caractérisation des fluides dans le  
dôme du Velay



## Deuxième partie

### Caractérisation et dynamique des fluides dans le Dôme anatectique du Velay

De nombreux travaux d'inclusions ont été réalisés dans des zones métamorphiques de haute pression (Touret, 1977) et ont révélé la présence de fluides essentiellement aqueux et carboniques. Ces fluides sont de plus marqués par de fortes densités qui facilitent l'étude tant du point des analyses classiques (microthermométrie, spectrométrie Raman) que pour les méthodes d'extraction en vue de caractériser les signatures isotopiques des constituants des fluides.

Des études ont été récemment lancées sur des dômes anatectiques (Kreulen et Schuiling, 1982 ; Guillot, 1989) en vue de comprendre la mise en place de ces structures particulières de faible pression et température élevée.

Le Dôme du Velay est une structure diapirique de très grande extension (peut-être trop grande !), mais qui est un sujet d'étude tout-à-fait remarquable. Des études ont été menées depuis une trentaine d'années, sur le plan géologique, pétrographique, géothermobarométrique, structural et sa mise en place fait l'objet d'un modèle satisfaisant, mais qui sera certainement complété par des études en cours et à venir.

Quelques études d'inclusions fluides avaient été menées dans le sud-est du massif Central (Ramboz *et al.*, 1985 ; Noyé, 1985 ; Baroudi, 1988). Il paraissait intéressant d'essayer de caractériser les fluides impliqués dans le Dôme dans les processus métamorphiques et anatectiques. L'existence de roches particulières, les vaugnérites d'origine vraisemblablement mantellique, a permis de cibler une partie de l'étude sur des fluides d'origine profonde et de compléter l'étude menée par Weisbrod et Poty (1975) sur une de ces roches.

En ce qui concerne la chimie des fluides, une réflexion libre a été lancée sur l'origine de l'azote dont d'importantes concentrations avaient été mises en évidence aux alentours des lamprophyres (Noyé, 1985) et un certain nombre d'analyses Raman (Weisbrod et Baroudi, non publié) avaient révélé la présence d'azote dans les fluides des pegmatites vaugnéritiques. L'azote est aussi un constituant ubiquiste dans les fluides métamorphiques.



## Chapitre 3

### Présentation géologique du Dôme du Velay

#### I. Localisation géographique

Les Cévennes au sens large constitue la partie sud-est du Massif Central. On la divise en trois grands ensembles : les Cévennes au sens strict constitue la partie méridionale et est constituée d'une vaste étendue de schistes épizonaux, les Cévennes Médiannes est envahie par le granite du Velay et de son encaissant métamorphique et la partie Nord est formée des séries micaschisteuses de la formation du Pilat (figure 3.1).

Le dôme du Velay est le plus grand complexe granitique français, couvrant plus de 6000 km<sup>2</sup>. Situé sur la bordure Sud-Est du Massif Central, il est limité au Nord par le parallèle de Saint-Etienne, au Sud par le parallèle de Privas; à l'Ouest, il s'étend jusqu'aux massifs volcaniques du Dévès et du Velay et se prolonge au Nord dans les Monts du Forez jusqu'à Clermont-Ferrand. Sa bordure Est correspond aux terrains mésozoïques de la Vallée du Rhône.

La zone étudiée, les Cévennes Médiannes, est la partie sud du dôme du Velay, située toute entière dans le département de l'Ardèche. Elle se limite au Nord par un parallèle passant par le Mont Gerbier de Jonc, au Sud par un parallèle au niveau de Largentière, à l'Est au niveau de Saint-Laurent-les-Bains et à l'Ouest par les terrains secondaires du fossé rhodanien.

La ligne de partage des eaux entre les bassins Atlantique et Méditerranéen traverse la zone et subdivise celle-ci en deux régions fondamentalement différentes :

- le plateau du Velay au Nord correspond au bassin de la Loire. L'altitude est élevée (1200 m), mais le relief est peu marqué et,

- la région située au Sud est marquée par une altitude moindre (700 m) mais des reliefs assez accusés : de longues crêtes escarpées ("serres") orientées Est-Ouest sont séparées par les vallées profondes de l'Ardèche et de ses affluents.

#### II. Position du dôme du Velay dans le Massif Central

La zone étudiée est un segment polymétamorphique de l'orogène

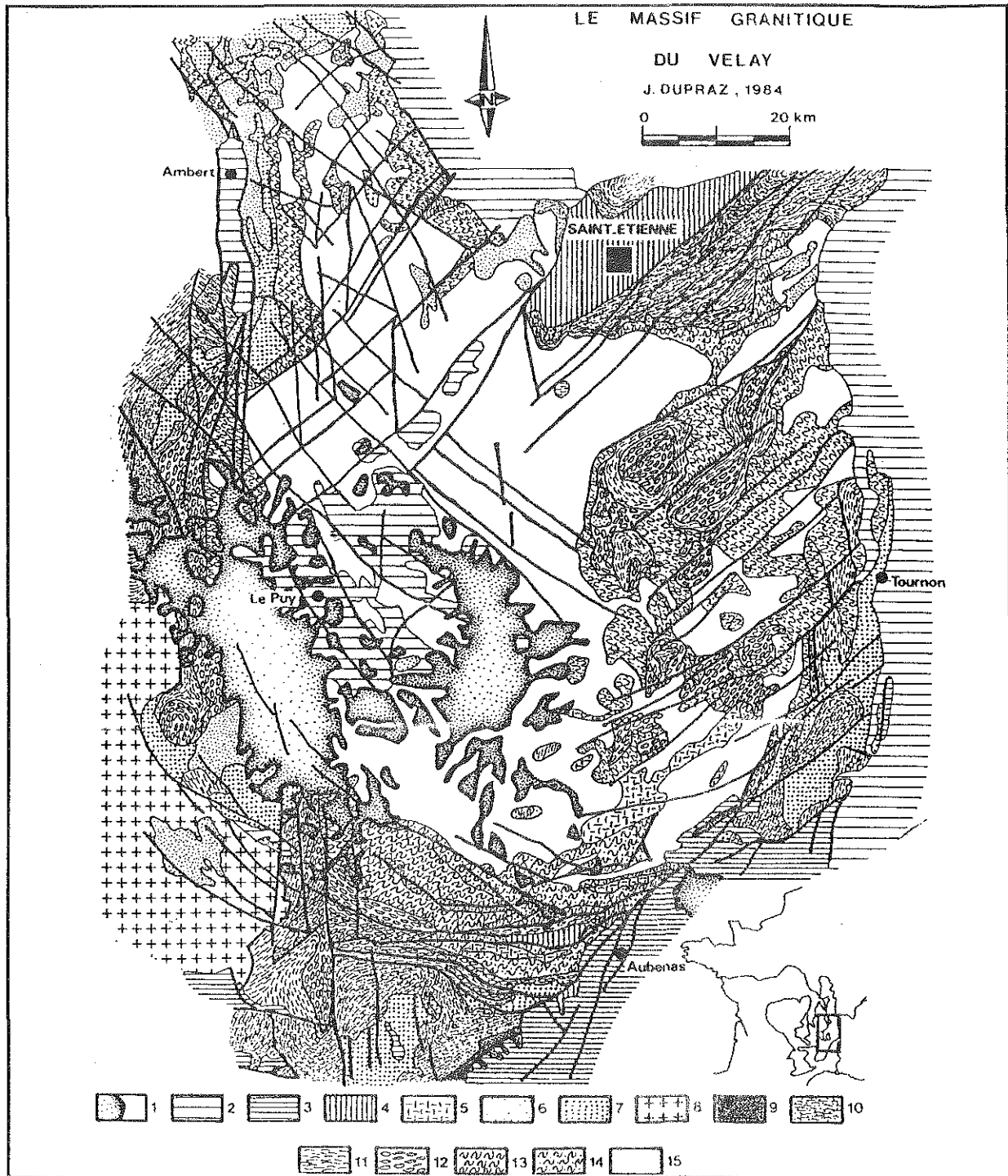


figure 3.1 : le massif granitique du Velay (d'après Dupraz, 1986)

1, volcanisme tertiaire et quaternaire; 2, formations sédimentaires tertiaires et quaternaires; 3, formations sédimentaires mésozoïques; 4, formations sédimentaires paléozoïques; 5, granites tardimigmatitiques; 6, leucogranites à muscovites; 7, granites prophyroïdes périvellaves; 8, granite de la Margeride; 9, schistes épizonaux de la série de Joyeuse; 10, micaschistes à deux micas et minéraux alumineux; 11, paragneiss à biotite et sillimanite; 12, orthogneiss œillés et ortholeptynites associées; 13, anatexites à biotite et sillimanite; 14, anatexites à cordiérite automorphe ou en nodule; 15, granites d'anatexie hétérogènes.

hercynienne. Le dôme, à proprement parler, est un ensemble de granites et de migmatites mis en place au Westphalien par anatexie d'une série métamorphique au sein de laquelle étaient déjà présents des massifs granitiques et basiques (Dupraz et Didier, 1988).

Le dôme du Velay est situé dans le "V" Hercynien marqué au nord du dôme par le Forez et le Bassin de Saint-Etienne (figure 3.1). Au sud du dôme, il est marqué par deux familles de décrochements : à l'Ouest, l'orientation générale des failles est NW-SE tandis que la seconde famille, présente à l'Est, est marquée par des failles NE-SW. Au Sud, le dôme est bordé de grands décrochements E-W (figure 1). Ce centrage du dôme sur le "V" hercynien le fait considérer comme un aboutissement magmatique de l'évolution varisque (Dupraz, 1986).

La carte schématique (figure 3.2) résume les principaux faciès pétrographiques du dôme et de sa périphérie :

- les terrains métamorphiques antérieurs au dôme sont disposés de façon concentrique autour du dôme. Dans la partie occidentale, ce sont les orthogneiss de l'Arc de Fix dont les équivalents dans la partie méridionale sont les orthogneiss de la série Ardéchoise,

- le granite et les migmatites du Velay dans la partie centrale,

- de nombreux massifs de granites :

- antérieurs au dôme : granite de la Margeride, daté de  $323 \pm 12$  Ma par la méthode Rb/Sr (Couturié *et al.*, 1979), et de  $314 \pm 4$  Ma par la méthode UPb (Pin, 1979),

- syntectoniques : granite de Rocles,

- tardimigmatitiques : granites du Tanargue, des Quatre-Vios.

- les bassins anthracifères du Stéphanien (bassin de Saint-Etienne, au Nord, bassin de Jaujac au Sud). Leur base est marquée par des séries détritiques grossières (poudingues et brèches), correspondant au début de l'érosion de cette partie du Massif Central,

- les terrains mésozoïques de la bordure orientale du domaine sont limités par le fossé rhodanien,

- les terrains volcaniques du Tertiaire et du Quaternaire qui donnent naissance aux quelques reliefs ("sucs") qui rompent la monotonie du plateau du Velay; l'exemple le plus commun est le Mont Gerbier de Jonc, constitué de phonolites à néphéline. La mise en place de la chaîne des Puys est en relation avec l'avortement du rift de la Limagne. Le plateau des Coirons correspond à

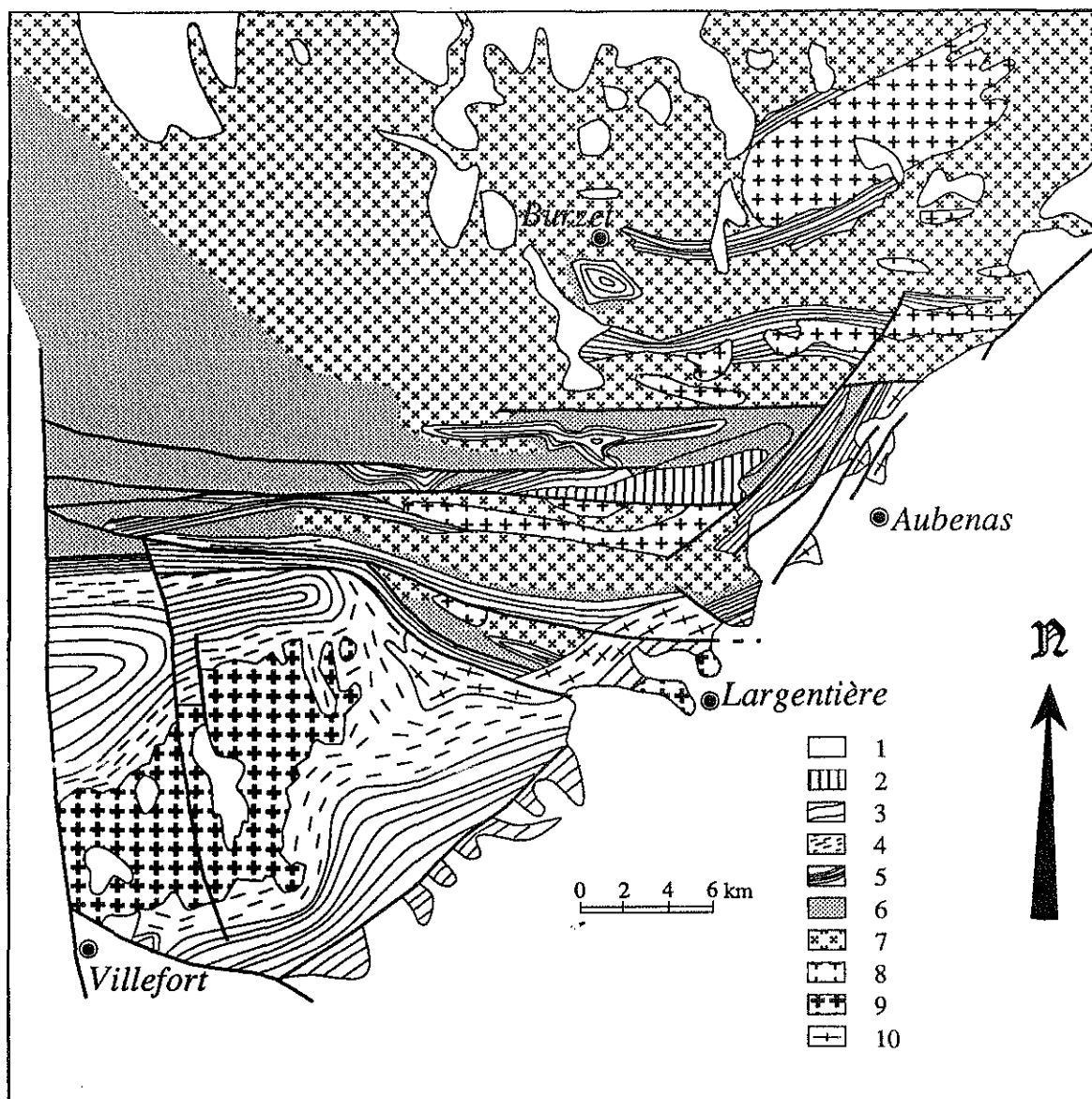


figure 3.2 : carte schématique des Cévennes Médiannes (d'après Montel et Weisbrod, 1986)

1, volcanisme récent et couverture mésozoïque ; 2, bassin Stéphaniens ; 3, schistes épizonaux des Cévennes ; 4, terrains mésozonaux (zone à micas-cordiérite-andalousite) ; 5, terrains catazonaux (zone à feldspath potassique-sillimanite et migmatites) ; 6, série ardéchoise ; 7, granites et migmatites du Velay ; 8, granites tardimigmatitiques ; 9, granites porphyroïdes ; 10, granite syntectonique de Rocles



des coulées basaltiques miocènes, tandis qu'au Quaternaire se sont mises en place des coulées basaltiques de fond de vallée (Burzet, Thueyts,...).

### III. Encaissant métamorphique du dôme du Velay

Trois ensembles lithologiques ont été distingués (Weisbrod, 1967 ; Marignac *et al.* 1980 ; Dupraz et Didier, 1988) :

#### III.1. La série de Joyeuse

Elle est composée de schistes amygdalaires (ciment schisto-gréseux et nodules feldspathiques et quartzo-feldspathiques), de schistes verts à grenats et de quartzo-leptynites. Ces formations ont tout d'abord été considérées comme résultant du faible métamorphisme d'une série détritique grossière (Weisbrod, 1968). Une analyse plus récente (Marignac *et al.*, 1980 ; Weisbrod *et al.*, 1980) a montré qu'il s'agit de formations granitiques métamorphisées avec des termes divers (granites, leucogranites, etc.) et très structurées. Il est possible que ces roches correspondent, plus au Nord, aux "gneiss œillés" des formations ardéchoises dans un contexte métamorphique plus intense (Macaudière *et al.*, 1987).

#### III.2. La série paradérivée

Cette série comprend des terrains grésopélitiques ayant subi un métamorphisme d'épi- à catazonal. On la divise en série Cévenole pour les faciès de fort degré de métamorphisme autour du dôme et en série des Schistes des Cévennes pour les terrains épizonaux qui s'étendent dans la partie la plus méridionale.

Les *schistes des Cévennes* sont des schistes d'aspect satiné, homogènes, gris-verdâtre. Les minéraux rencontrés sont le quartz, l'albite, la muscovite, la chlorite, accessoirement, la tourmaline, le grenat en faible quantité et la biotite (Weisbrod et Samama, 1974). Au Sud, les schistes des Cévennes passent en continuité à des terrains paléozoïques non métamorphiques de la région du Vigan : schistes gréseux du Géorgien inférieur, dolomie géorgienne, calcschistes acadiens, schistes cambro-ordoviciens, dolomie dévonienne (Autran et Peterlongo, 1980).

La *série Cévenole* est grésopélitique et les faciès sont variés : micaschistes, gneiss, quartzites, niveaux amphibolitiques. Les minéraux classiquement rencontrés sont le quartz, l'oligoclase, l'orthose peu abondante, la biotite, l'andalousite, la sillimanite, la cordiérite, l'almandin, l'apatite et le zircon (Weisbrod et Samama, 1974). Il faut noter la présence de bancs de quartzites à silicates calciques : outre le quartz et le plagioclase (bytownite), on y note la présence de hornblende, de diopside, de grenats (almandin,

grossulaire), de sphène et de scheelite. Ces niveaux constituent de minces niveaux et servent souvent de repères stratigraphiques.

Les micaschistes à deux micas et minéraux alumineux affleurent autour du granite de la Borne. Ces faciès ont des paragenèses qui vont de l'épizone à la mésozone (Marignac *et al.*, 1980). Le granite de la Borne développe une auréole de métamorphisme avec des paragenèses contenant de la biotite, de la muscovite, de la tourmaline, du grenat (rare), de l'andalousite, de la cordiérite, de la staurotide relique en inclusions dans l'andalousite.

Les paragneiss catazonaux contiennent des paragenèses à quartz, orthose, sillimanite, sillimanite, grenats (rares), cordiérite, biotite. Ils se situent dans les champs de stabilité sillimanite-feldspath potassique, grenat-feldspath potassique et cordiérite-feldspath potassique. La cordiérite peut être présente. La muscovite est toujours secondaire. Ces terrains ont subi au moins deux phases de métamorphisme : la paragenèse initiale est de type amphibolite alors que la paragenèse secondaire est de type basse pression (liée à l'anatexie vellave).

### III.3. La série Ardéchoise

Les *orthogneiss* de la série Ardéchoise (ou gneiss œillés) sont des roches à texture granoblastique très orientée avec une intense foliation. On y trouve du quartz en rubans de quelques centimètres, de l'oligoclase en mégacristaux monocliniques automorphes maclés Carlsbad et parfois décimétriques, de la biotite, de la sillimanite, parfois du grenat, de l'apatite et du zircon. Les phénocristaux de feldspath potassique sont disposés dans une mésostase à grain millimétrique de biotite et sont systématiquement enveloppés dans la schistosité; on note parfois la présence d'ombres de pression et parfois de rotations affectant les minéraux. La schistosité enveloppe aussi d'autres objets (roches basiques, enclaves métamorphiques, amas pegmatitiques, lentilles granitiques ; Anthonioz, 1984). Ces roches dérivent bien évidemment d'un complexe granitique.

Les *leptynites* associées sont des roches gneissiques de teinte claire à grain fin, et à foliation peu marquée. Elles forment souvent des éperons rocheux dans le relief. La minéralogie comprend le quartz, l'orthose perthitique, l'albite, la biotite, la sillimanite (faciès fibrolite) et le grenat almandin. La composition chimique les apparente à des roches de type leucogranite peralumineux (Weisbrod *et al.*, 1980).

Dans certaines régions (domaine du Ladenne-Courcoussat, Rocher du Midi, par exemple), on observe une rétro-morphose extrêmement marquée par l'abondance de la sillimanite, puis de la muscovite.

### III.4. Relations entre les séries

Les relations entre les séries Cévenole et Ardéchoise ne sont pas connues

à cause de l'intense structuration isoclinale que ces deux séries ont subi (Marignac *et al.*, 1980; Macaudière *et al.*, 1987). Trois types de relations sont envisageables :

- soit les deux séries ont été mises en contact par un évènement tectonique antérieur à leur structuration (antérieurement à la phase 2, voir plus loin),

- soit la série Ardéchoise est une partie de socle sur laquelle s'est déposée la série Cévenole,

- soit la série Cévenole est une série sédimentaire dans laquelle se sont mis en place des granitoïdes accompagnés de leur cortège de pegmatites, aplites, filons divers, enclaves basiques.

#### IV. Migmatites et granites du Velay

##### IV.1. Les migmatites

Les migmatites du Velay constituent un gigantesque ensemble. Les migmatites situées à la périphérie du dôme sont localisées entre le granite du Velay et les métamorphites; elles ont un pendage moyen vers l'extérieur du massif (Dupraz et Didier, 1988). On retrouve des synformes de migmatites et des masses de tailles diverses au milieu du dôme.

Les migmatites sont tantôt riches en biotite, tantôt pauvres; cette abondance variable est à rattacher à la nature du protolyte soit Cévenol, soit Ardéchois. Les migmatites sont en général très hétérogènes et se situent toutes dans la subzone à cordiérite-orthose (Weisbrod et Samama, 1974).

Il semble exister en fait deux types de migmatites : des migmatites syntectoniques contemporaines de la phase 3, et des nébulites marquées par des cloisons biotitiques (schlierens) qui sont des résidus gneissiques. Le granite du Velay est franchement discordant sur les premières tandis qu'il passe en permanence en continuité vers les secondes (Marignac, comm. pers.).

##### IV.2. Le granite du Velay

Le matériau constitutif du dôme du Velay est un granite d'aspect et de granulométrie variables mais souvent equigranulaire, généralement à plagioclase automorphe ("faciès grain de riz"). L'hétérogénéité de ce granite est remarquable : il existe de nombreux faciès, la minéralogie varie beaucoup, des enclaves de toute sorte sont extrêmement abondantes et le passage aux migmatites est continu (Weisbrod et Samama, 1974). C'est globalement un monzogranite alcalin à calco-alcalin.

Le granite du Velay renferme la biotite en quantité très variable sur la bordure ; la présence parfois en abondance de ce minéral peut être interprétée comme le résultat de la désagrégation des restites surmicacées (Dupraz et Didier, 1988). La cordiérite est un minéral très abondant surtout vers le centre du massif ; elle forme de gros nodules parfois décimétriques (Weber et Barbey, 1986). Le grenat est rarement présent.

## V. Déformation et métamorphisme

Trois phases de déformation ont affecté cette région du Massif Central (Marignac *et al.*, 1980 ; Macaudière *et al.*, 1987 ; Laumonier *et al.*, 1991).

L'évènement 1 est caractérisé par une surface concordante avec la stratification notée  $S_{0/1}$  visible dans les domaines épi- et mésozonaux. Son caractère métamorphique reste hypothétique (Marignac *et al.*, 1980).

L'évènement 2 se manifeste par la grande schistosité  $S_2$  responsable du rubanement lithologique marqué par l'orientation des phyllites. La manifestation majeure de  $S_2$  est la structuration en nappes majeures faisant alterner cévenol et ardéchois (Laumonier *et al.*, 1991).  $P_2$  est associée à des plis isoclinaux très aplatis proches de l'horizontale. Un métamorphisme de type harrovien semble associé à  $S_2$  (Montel *et al.*, 1992).

L'évènement 3 débute par des recristallisations de basse pression (développement de la cordiérite et de l'andalousite) en conditions statiques. Puis, une phase de plissement se développe marquée par des plis isoclinaux d'axe Est-Ouest, déversés à couchés. Cette phase de plissement est responsable de la topographie méridionale où le relief est marqué par des serres Est-Ouest; celles-ci sont occupées par des anticlinaux faillés d'autant plus dissymétriques et déversés vers le Sud qu'ils sont méridionaux (Weisbrod, 1967). En lame mince, les plis sont marqués par une disposition en arcs polygonaux des biotites (Weisbrod, 1967 ; Marignac *et al.*, 1980). Dans la catazone, la schistosité  $S_3$  prend une importance considérable. La fin de l'évènement 3 est marquée par la granitisation du dôme du Velay et le diapirisme qui amène un redressement de la schistosité et des axes des plis (Marignac *et al.*, 1980). Montel *et al.* (1992) ont montré que cet événement a d'abord commencé par une phase tectono-métamorphique D3 responsable des grands plis à vergence nord et des migmatites précoces ; à cet épisode a succédé un second épisode D4 qui se traduit par des plis droits (Laumonier *et al.*, 1991). La phase D4 est responsable de la fusion du matériel en place (granite du Velay et migmatites tardives). Le passage de D3 à D4 se fait par une forte augmentation de chaleur dont l'origine n'est pas encore connue (Montel *et al.*, 1992). La cordiérite intervient lors de la phase, mais mime les structures D3 (Jabori, 1991).

Des déformations tardi-vellaves notées  $D_T$  ont été mises en évidence

dans le granite tardif des Quatre-Vios ; elles se traduisent d'abord par un renversement local de S2, puis par une torsion des structures antérieures (Laumonier *et al.*, 1991).

## VI. Granites et granitoïdes

### VI.1. Les intrusions monzonitiques

Des intrusions monzonitiques précoces occupent une place importante sur le pourtour du domaine vellave.

Le *granite de Rocles* forme un laccolite composite intrusif dans la série des Cévennes Médiannes et y développe une auréole de métamorphisme. On peut y distinguer 3 faciès : une granodiorite porphyroïde à biotite (avec vaugnérites associées), un granite isogranulaire à 2 micas (la muscovite est secondaire) et au sommet un leucogranite à muscovite orientée. Ce granite se situe sur la limite mésozone-catazone. La foliation magmatique de la base passe vers le sommet à une foliation métamorphique accordante à la schistosité S3 : c'est donc un granite syncinématique (Weisbrod *et al.*, 1980). L'âge de ce massif serait de 302 Ma sur isochrone Rb/Sr (Caen-Vachette *et al.*, 1981), ce qui confirme sa contemporanéité par rapport à la granitisation vellave.

Une attention particulière doit être portée à un *granite porphyroïde* qu'on ne trouve qu'en enclaves parfois hectométriques dans le granite du Velay (Chenevoy *et al.*, 1974).

### VI.2. Les granites tardimigmatitiques

Les granites tardimigmatitiques sont des roches équi-granulaires à grain moyen à fin, qui forment des massifs à bord franc dans les granites et les migmatites du Velay.

Le *granite du Tanargue* affleure en une masse importante sur la crête du Tanargue et se retrouve un peu partout en filons de taille variable. Il est caractérisé par des phénocristaux de feldspath orthose tabulaires disposés suivant la fluidalité magmatique. Sa minéralogie est constituée de quartz, d'orthose, de plagioclase zoné, de biotite, de cordiérite automorphe, et de muscovite secondaire (Weisbrod et Samama, 1974). De nombreuses micro-enclaves basiques ou schisteuses y sont présentes (Montel *et al.*, 1991).

Le *granite de la Chavade* affleure au Col de la Chavade et est intrusif dans les gneiss œillés. Il est formé de quartz et de feldspath potassique, d'oligoclase sub-automorphe, de biotite, de cordiérite (rare), et de minéraux accessoire tels que l'apatite et le zircon.

Le *granite des Quatre-Vios* (ou granite du Pont-de-Chervil) est un

leuco-granite sub-alkalin de forme elliptique (Briand et Chenevoy, 1979). Biotite et cordiérite sont des minéraux communs.

Le *granite de la Borne* est considéré comme un prolongement oriental du granite du Mont Lozère. C'est un monzogranite porphyroïde à biotite ± amphibole. Des observations de terrain laissent penser qu'il s'agit d'un laccolite plat (Weisbrod *et al.*, 1980). La schistosité S<sub>3</sub> est rationnellement inexistante autour du granite de la Borne. Le granite développe à sa périphérie une auréole de métamorphisme de contact. Le cortège de sills leucogranitiques, aplitiques, pegmatitiques et porphyriques qui l'accompagne est la manifestation d'évènements tardifs.

## VII. Les roches basiques du dôme du Velay

### VII.1. Amphibolites

Des amphibolites ont été découvertes au Nord de la vallée de l'Ardèche. Ces roches communes dans le Massif Central (Limousin, Rouergue,...) où elles sont associées à des leptynites et à des skarns, sont considérées comme les témoins d'épisodes tholéitiques (Autran et Peterlongo, 1980). Les amphibolites des Cévennes Médiannes ne peuvent être considérées équivalentes des amphibolites du reste du Massif Central (Marignac *et al.*, 1980) : elles représentent d'anciens basaltes alcalins déformés et métamorphisés (événement 2), puis localement transformés en skarns à la faveur de l'évènement 3 par métamorphisme hydrothermal (Penaye, 1985).

### VII.2. Lamprophyres

Ils n'existent que dans le faciès schistes verts et dans la zone à 2 micas + cordiérite + andalousite. Les lamprophyres de la vallée de la Drobie ont été étudiés par Noyé (1985). Ce sont des roches à biotite+actinote+plagioclase en phénoblastes, avec une pâte finement grenue de feldspaths. Les minéraux accessoires sont l'apatite, des carbonates, du quartz en cristaux isolés ou en micro-inclusions, la chlorite, des sulfures (pyrite et chalcopyrite) et un peu de feldspath potassique. Les filons de la Drobie sont structurés en un cœur porphyrique et une bordure figée moulée sur les épontes. Des enclaves de schistes sont fréquentes.

### VII.3. Vagnérites

Les vagnérites sont des roches magmatiques compactes, très sombres, à texture et granulométrie extrêmement variables. Les minéraux essentiels sont le plagioclase (An 30-60) et la biotite extrêmement abondante. On trouve également de l'actinote, du diopside magnésien, du feldspath potassique et du quartz xénomorphe. Les accessoires sont l'apatite excessivement abondante, le zircon, l'allanite et le sphène (Weisbrod et Samama, 1974 ; Sabatier, 1980,

1984). Leurs composition est tout à fait semblable à celle des lamprophyres.

Les vaugnérites vraies n'apparaissent que dans la catazone sous forme de masses hectométriques intrusives, de sills, d'enclaves de taille souvent non cartographiable. Dans les zones pas ou peu fondues, les affleurements sont des dykes souvent foliés par l'encaissant; dans les zones très fondues, elles affleurent sous forme de masses arrondies. Des pegmatites sont souvent associées aux vaugnérites (Weisbrod et Poty, 1975). Les vaugnérites sont présentes dans toutes sortes de roches : orthogneiss, paragneiss, migmatites, granites du Velay, granites précoces à tardimigmatitiques (Sabatier, 1980 ; Montel et Weisbrod, 1986). Elles sont contemporaines de l'évènement 3 et peuvent avoir subi la phase de plissement P<sub>3</sub> et être affectées par une intense schistosité S<sub>3</sub> (Weisbrod *et al.*, 1980).

L'origine mantellique des vaugnérites ne peut être formellement prouvée au vu des seules données géochimiques. Albarède et Weisbrod (1982) ont montré que ces roches ont subi une rééquilibration générale avec leur encaissant.

#### VII.4. Diorite de l'Homme de Pierre.

C'est une diorite classique à grain fin et homogène qui forme une masse au lieu appelé Suc de l'Homme de Pierre (sur la route D289, à 9km au NW de Burzet). La minéralogie comprend le quartz, l'andésine, la hornblende brune, la biotite.. Sa structure est doléritique. On trouve fréquemment des enclaves de quartz ou de feldspaths entourées d'une auréole de minéraux sombres, biotite ou amphibole (quartz ou feldspaths blindés). Cet affleurement est remarquable par les interactions magma acide-magma basique (Didier et Lameyre, 1969 ; Didier *et al.*, 1987). Les deux magmas ont coexisté à l'état visqueux de façon contemporaine. L'origine profonde du magma basique (>20km) a été démontrée (Montel, 1985).

### VIII. Histoire du domaine vellave

Une phase de subduction est marquée par le développement d'un métamorphisme basse pression qu'on retrouve dans certains faciès éclogitiques actuellement tectoniquement disloqués. Le complexe leptyno-amphibolitique est considéré comme le témoin de cette époque. A Marvejols, il est daté de 415±6 Ma et à La Borie (Haut-Allier), des études isotopiques ont donné un âge de 432±20 Ma. Toutes les roches basiques de ce complexe appartiennent à la série tholéiitique (Autran et Peterlongo, 1980) et l'ensemble aurait pris naissance à l'Ordovicien Inférieur.

Une collision continentale intervient vers 400-380 Ma (Ledru *et al.*, 1989). Elle s'accompagne d'une structuration en nappes majeures avec, dans le domaine vellave, développement de grands accidents tangentiels à vergence S

(Dupraz et Didier, 1988). Cette phase s'accompagne d'un métamorphisme de type moyenne pression et du développement de la schistosité  $S_2$ . Macaudière *et al.* (1987) ont mis en évidence de grandes structures synschisteuses qui sont constituées par l'empilement de nappes Cévenoles et Ardéchoises à grande schistosité plate et transposante. Ces structures restent encore difficiles à mettre en évidence à grande échelle à cause des événements de la phase 3. Le chevauchement du Haut-Allier, reconnu depuis le Sillon Houiller jusqu'aux Monts du Lyonnais, date de cette phase; il met en contact des unités Nord (internes) et des unités Sud (externes). Sa flèche peut atteindre 150 km. Le surépaississement crustal provoqué par le chevauchement est à l'origine de la fusion des terrains chevauchés et de la formation de "mantle gneiss domes" (Céloux, Saint-Alyre).

Cet épisode est suivi de la mise en place de grandes masses granitiques à partir du Viséen Supérieur : granites de la Margeride et de Tournon. La présence de nombreuses enclaves de roches basiques témoigne de l'intervention du manteau dans la mise en place de ces granites. Le magmatisme devient alors de plus en plus externe (Rocles,  $302 \pm 3$  Ma; Aigoual,  $298 \pm 9$  Ma; Sidobre,  $279 \pm 9$  Ma) (Dupraz et Didier, 1988).

C'est une anomalie thermique sans doute d'origine mantellique qui est à l'origine de l'anatexie régionale responsable de la formation du dôme. Cette phase est responsable du développement de la schistosité  $S_3$  et de la migmatisation de l'encaissant immédiat du dôme.

Après la cristallisation du dôme, des leucogranites tardifs (Tanargue, Quatre-Vios,...) s'injectent dans le complexe et à sa périphérie.

Cette synthèse rapide sera complétée par les études en cours.



## Chapitre 4

### Fluides du métamorphisme prograde

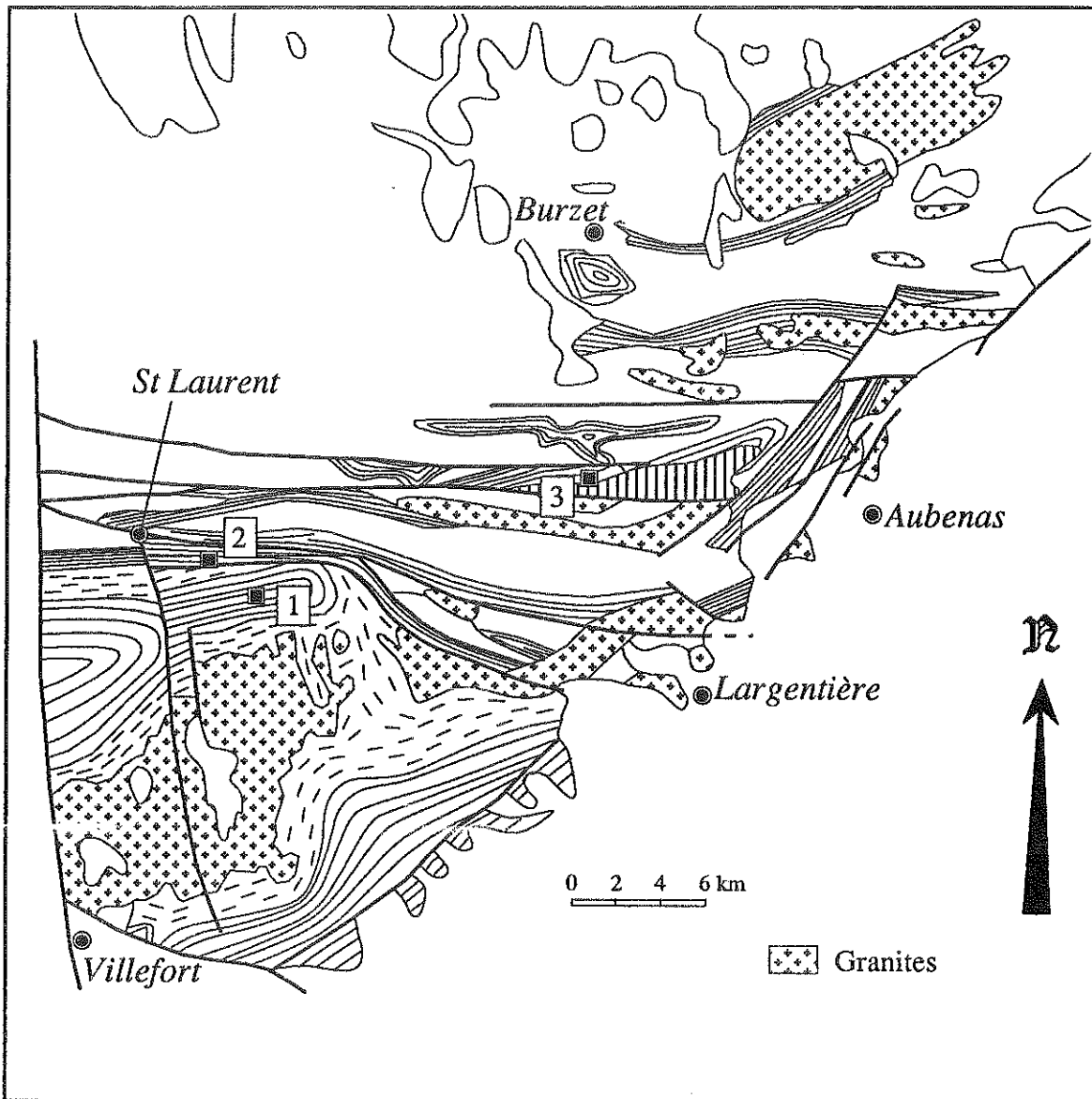
#### I. Le métamorphisme dans le Dôme du Velay

Le dôme du Velay est entouré d'une auréole de métamorphisme à l'intérieur de laquelle il existe une continuité depuis les schistes de faible degré jusqu'aux gneiss et granites. La mise en place du dôme s'est faite dans des terrains déjà affectés d'un métamorphisme barrovien (Marignac *et al.*, 1980). La formation du dôme est quant à elle associée à un métamorphisme de type BP-HT (Weisbrod, 1968 ; Marignac *et al.*, 1980 ; Montel *et al.*, 1992).

Cette première phase tectonométamorphique notée D<sub>2</sub> se manifeste par le développement d'une schistosité S<sub>2</sub> régionale et la formation de plis couchés (Weisbrod, 1967 ; Marignac *et al.*, 1980 ; Dupraz et Didier, 1988). Bien que cette phase ait été en grande partie effacée par les événements ultérieurs, des anciennes associations reliques suggèrent qu'elle ait été accompagnée d'un métamorphisme de type barrovien (Marignac *et al.*, 1980 ; Macaudière *et al.*, 1987). L'extension de cette phase suggère de la mettre en relation avec la tectonique collisionnelle intracontinentale connue dans tout le Massif Central (Ledru *et al.*, 1989). Le métamorphisme a été daté aux alentours de 380 Ma dans le Limousin par Bernard-Griffiths *et al.* (1977).

A cette première phase, se succèdent deux événements tectonométamorphiques responsables de la structure actuelle du dôme (Marignac *et al.*, 1980). La phase tectono-métamorphique notée D<sub>3</sub> est marquée par des grands plis à vergence nord (Weisbrod, 1967) souvent associés avec une migmatisation de plan axial (Macaudière *et al.*, 1987). L'âge de cette phase est estimé à 320-330 Ma (Marignac *et al.*, 1980 ; Weisbrod *et al.*, 1980 ; Caen-Vachette *et al.*, 1982). La phase est marquée par une déformation en régime compressif et est à l'origine des migmatites précoces et de monzogranites (Rocles). La phase D<sub>4</sub> est marquée par une fusion du matériel en place aboutissant à la formation de migmatites tardives et du granite du Velay (Weber et Barbey, 1986). La fin de cet épisode est marquée par la mise en place de granites circonscrits de type tardimigmatitique.

Le métamorphisme qui accompagne ces épisodes, marqué par la stabilité de l'andalousite dans la mésozone, est de type BT-HT (Weisbrod, 1968). Toutefois, un changement dans le géotherme est constaté à partir des estimations thermo-barométriques (Montel *et al.*, 1992) : le géotherme de la phase D<sub>4</sub> est marqué par des températures plus fortes. Plusieurs explications sont possibles pour expliquer cette augmentation de température : soit on considère une érosion très rapide du domaine, soit on imagine des masses



- |   |            |
|---|------------|
| [1] Route de St-Laurent les Bains (V89-35a) | } Epizone  |
| [2] Vallée de la Borne (V89-39)             | } Mésozone |
| Vallée de la Lichechaude (V89-40)           |            |
| [3] Crête de Coste-Rouge (V89-64)           | } Catazone |

Figure 4.1 : carte d'échantillonnage

chaudes en profondeur qui apportent un surcroît de chaleur (Loosveld, 1989). Les estimations sur les taux d'érosion de Montel *et al.* (1992) réalisées à partir des données géothermobarométriques, géochronologiques et stratigraphiques leur fait rejeter la première hypothèse, préférant l'intervention de masses chaudes profondes. Ces masses apportant une chaleur supplémentaire au domaine seraient les vauugnérites dont les fortes températures de formation ont été mises en évidence par Montel et Weisbrod (1986).

## II. Fluides épizonaux

### II.1. Echantillonnage

L'échantillon V89-35a a été prélevé au lieu-dit Maison du Chap del Bosc sur la route entre Saint-Laurent-les Bains et Montselgues. Il s'agit d'une grosse enclave de quartz dans les schistes des Cévennes. Ces schistes de couleur verdâtre à argentée, sont très homogènes dans leur ensemble. Leur minéralogie comprend le quartz, l'albite, la muscovite et/ou la pyrophyllite, la chlorite, la tourmaline parfois abondante, la biotite et plus rarement le grenat (Weisbrod et Samama, 1974). Le graphite est commun en paillettes allongées, particulièrement dans les niveaux riches en minéraux phylliteux. Il faudra considérer ce facteur essentiel pour la production de CO<sub>2</sub>.

L'enclave de quartz est constituée de gros porphyroblastes à extinction roulante séparés de néoblastes à extinction soit franche, soit légèrement roulante. Les grains de quartz sont parallèles à la foliation des micaschistes. On observe des traces de déformation de haute température (phénomène de recristallisation) et de basse température (fines lamelles dans les quartz).

### II.2. Familles d'inclusions fluides

#### II.2.a. Inclusions X

Ces inclusions apparaissent sombres et complètement remplies de vapeur ou vides. Elles sont souvent très allongées et forment des plans de faible extension. Elles ne réagissent pas en microthermométrie.

#### II.2.b. Inclusions Vc1

Ces inclusions apparaissent de façon homogène dans la lame. Elles se disposent suivant des plans denses, peu larges (donc perpendiculaires à la section d'observation), tous parallèles entre eux. Ces inclusions sont biphasées et typiquement à vapeur dominante ( $R_v > 90\%$ ). Elles sont très sombres et le liquide ne s'observe parfois que dans des digitations. Les formes sont globalement régulières, en cristaux négatifs avec un rapport axial proche de 1, mais parfois on observe des évaginations qui peuvent se continuer en traces de

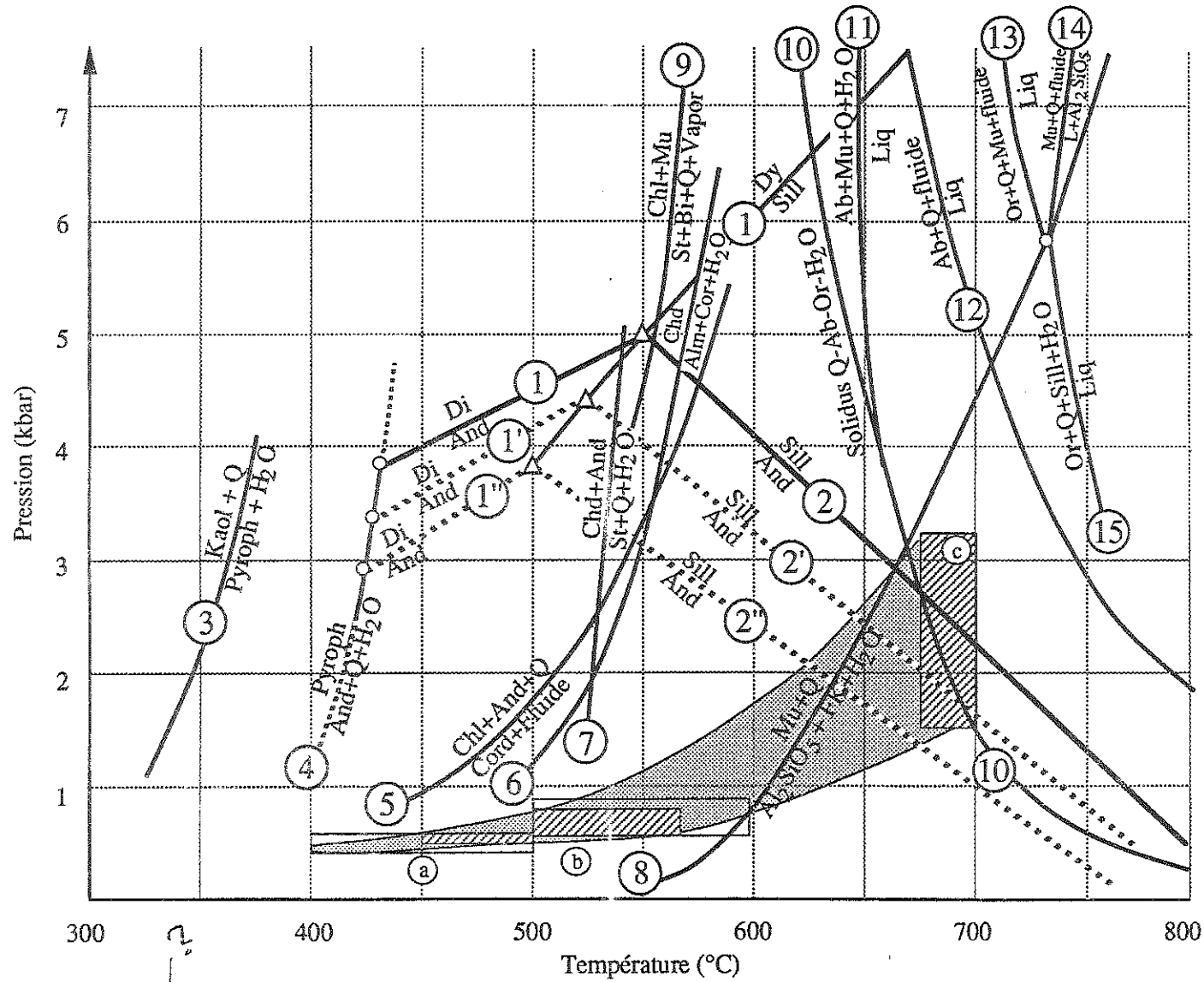


Figure 4.2 : grille P-T du métamorphisme et les conditions obtenues par l'étude des inclusions fluides : a=mésosome - b=mésosome - c=catazone  
 (1) -  $\text{And} \rightleftharpoons \text{Di}$  et  $\text{Di} \rightleftharpoons \text{Sill}$  (Richardson *et al.*, 1968) - (2) -  $\text{And} \rightleftharpoons \text{Sill}$  (Richardson *et al.*, 1968) - (3) -  $\text{Kaol} + 2\text{Q} \rightleftharpoons \text{Pyroph.} + \text{H}_2\text{O}$  (Thompson, 1970) - (4) -  $\text{Pyroph.} \rightleftharpoons \text{And} + 3\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$  (Kerrick, 1968) - (5) -  $\text{Chl} + \text{And} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{Cord} + \text{fluide}$  (Seifert et Schreyer, 1970) - (6) -  $\text{Chd} \rightleftharpoons \text{Alm} + \text{Cord} + \text{H}_2\text{O}$  - (7) -  $\text{Chd} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 \rightleftharpoons \text{St} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$  (Richardson, 1968) - (8) -  $\text{Mu} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{FK} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (Day, 1973) - (9) -  $\text{Chl} + \text{Mu} \rightleftharpoons \text{St} + \text{Bi} + \text{Q} + \text{vapeur}$  (Hoschek, 1969) - (10) - Solidus Q-Ab-Or-H<sub>2</sub>O (Merill *et al.*, 1970) - (11) -  $\text{Ab} + \text{Mu} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{liquide}$  (Storre et Larotke, 1971) - (12) -  $\text{Ab} + \text{Q} + \text{fluide} \rightleftharpoons \text{liquide}$  (Merill *et al.*, 1970) - (13) -  $\text{Or} + \text{Q} + \text{Mu} + \text{fluide} \rightleftharpoons \text{liquide}$  (Storre et Larotke, 1971) - (14) -  $\text{Mu} + \text{Q} + \text{fluide} \rightleftharpoons \text{liquide} + \text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Storre, 1972) - (15) -  $\text{Or} + \text{Q} + \text{Sill} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{liquide}$  (Storre et Larotke, 1971)

canalicules, ce qui laisse penser que des étranglements ont dû se produire. Les tailles des inclusions sont inférieures à 15  $\mu\text{m}$ . L'orientation des inclusions (défini par l'orientation des grands axes des inclusions) est la même dans le plan.

Le caractère secondaire de ces inclusions est indéniable.

### II.2.c. Inclusions Lc

Les inclusions Lc se présentent d'une façon beaucoup plus diffuse. Elles se présentent soit isolément, soit sous forme de petits paquets, soit enfin en formant des ébauches de plans. Les formes sont complexes (cristaux négatifs, tubulaires, avec des digitations, etc.). Les tailles sont souvent supérieures à 20  $\mu\text{m}$ . Ces inclusions sont biphasées à température ambiante avec un remplissage estimé à 50%.

### II.2.d. Inclusions Vc2

Ces inclusions sont morphologiquement identiques aux Vc1 et n'ont pu être distinguées qu'après une étude des relations chronologiques poussée de la lame et par les caractères microthermométriques différents. Elles sont à vapeur largement dominante ( $R_v > 90\%$ ) et se répartissent dans des plans nets.

### II.2.e. Inclusions aqueuses L

Ces inclusions sont franchement secondaires, elles forment des plans bien nets. Comme elles sont présentes dans tous les échantillons, elles seront traitées globalement au chapitre VII lorsque seront abordés les fluides postérieurs au pic du métamorphisme.

## II.3. Chronologie relative des inclusions fluides

Les relations entre Vc1, Vc2 et Lc ont pu être clairement définies dans une portion d'un cristal. La très grande ressemblance des Vc1 et Vc2 a rendu dans un premier temps difficile l'interprétation des critères d'intersection entre Lc et inclusions à fort remplissage où les Lc étaient tantôt postérieures, tantôt antérieures aux autres types. Toutefois, un critère chronologique net montre les Vc1 recoupées par les Vc2, et la réobservation de la lame avec ce nouvel apport a montré que les Lc sont toujours postérieures aux Vc1 et antérieures aux Vc2 (fig. 4.3, photo 5). La chronologie proposée est donc Vc1, puis Lc, puis Vc2.

## II.4. Caractères microthermométriques

### II.4.a. Les inclusions Vc1

L'histogramme A de la figure 4.4 montre des  $T_f\text{CO}_2$  comprises entre  $-57,2$  et  $-57,8^\circ\text{C}$ , ce qui prouve l'existence d'une phase carbonique mélangée en faibles proportions à d'autres volatils (Swanenberg, 1979). Le mode de

l'histogramme des clathrates est bien défini à  $+7,1^{\circ}\text{C}$  (fig. 4.4, hist. B). Certaines inclusions ont montré une démixtion  $\text{LCO}_2\text{-VCO}_2$  à basse température : l'homogénéisation en phase vapeur (et en absence métastable de clathrates) s'est faite à  $-1,0^{\circ}\text{C}$ , et deux autres aux environs de  $-22^{\circ}\text{C}$ . Dans tous les autres cas, la phase carbonique liquide  $\text{CO}_2$  cristallise au contact de la bulle et sa disparition est parfaitement reproductible : c'est donc bien d'une fusion qu'il s'agit, la phase liquide  $\text{CO}_2$  ayant vraisemblablement un rayon inférieure à la résolution du microscope (voir la discussion du chapitre 1, § II.3.e.). La seule valeur de  $\text{ThCO}_2$  mesurée sera donc considérée comme la limite supérieure des  $\text{ThCO}_2$  de cette famille et la densité déterminée en ce qui concerne la phase volatile sera considérée comme la plus forte.

Les homogénéisations totales toujours en phase vapeur sont comprises entre  $310$  et  $360^{\circ}\text{C}$  (fig. 4.4, hist. D).

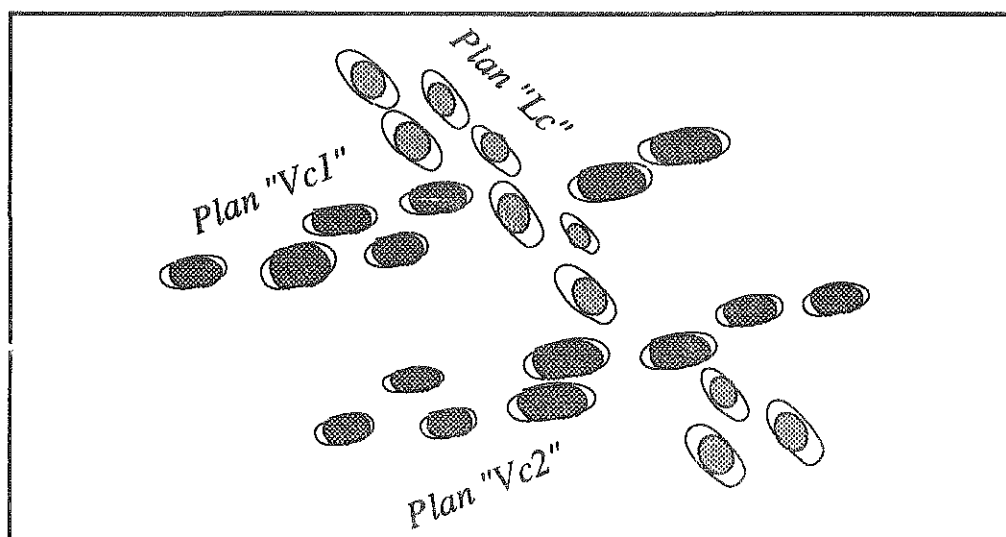
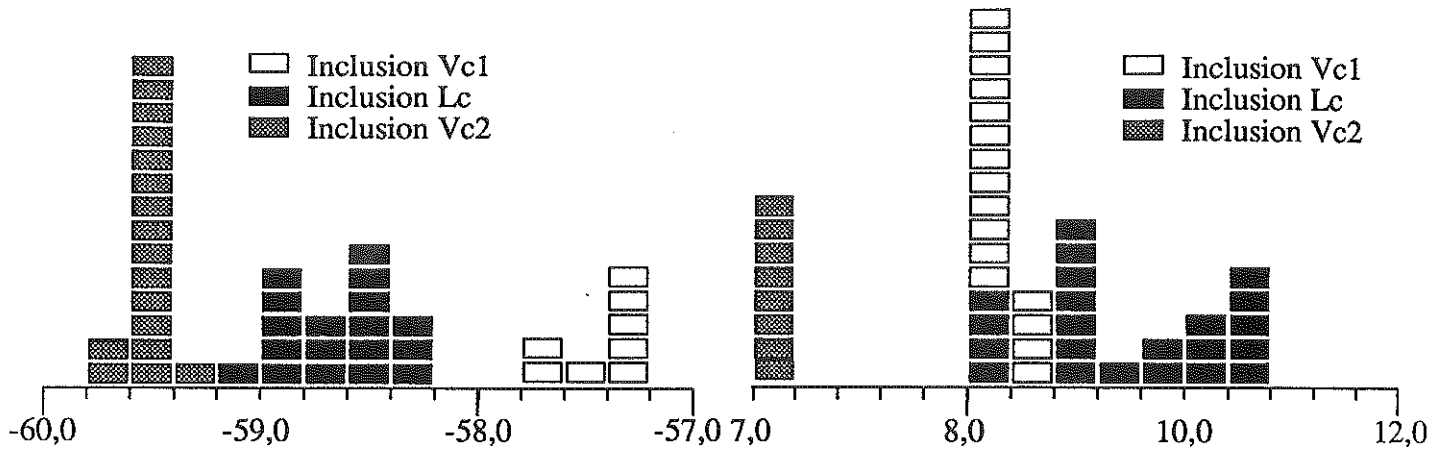


Figure 4.3 : relations chronologiques entre les différentes familles d'inclusions fluides de l'épizone (dessiné d'après la photo 5)

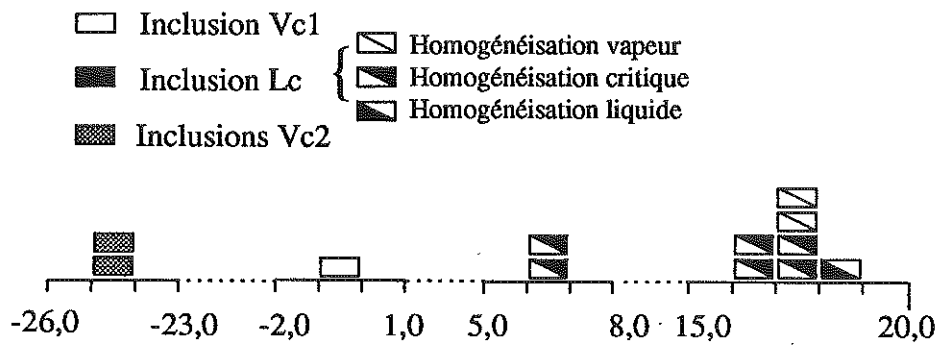
#### II.4.b. Les inclusions Lc

Les histogrammes A et B de la figure 4.4 montrent un mode des  $\text{TfCO}_2$  vers  $-58,7^{\circ}\text{C}$  (intervalle des mesures de  $-59,2$  à  $-58,2^{\circ}\text{C}$ ) et un certain étalement des  $\text{Tfcl}$  ( $8,0$  à  $10,8^{\circ}\text{C}$ ), ce qui permet de supposer une plus grande variation dans les compositions (et les densités). Une zone d'étude a permis d'observer une phase liquide carbonique présente jusqu'à  $+18^{\circ}\text{C}$  (fig. 4.4, hist. C) ; l'homogénéisation se produit soit en phase vapeur ou critique. Une autre zone a montré une seule inclusion triphasée avec une homogénéisation critique à  $6,2^{\circ}\text{C}$ . Une inclusion Lc isolée a quant à elle montré une homogénéisation critique à  $+6,7^{\circ}\text{C}$ . D'autres valeurs ont été mesurées à des températures beaucoup plus basses (figure 4.4, hist. C). Les  $\text{Th}$  de toutes ces inclusions sont comprises entre  $300$  et  $370^{\circ}\text{C}$  (fig. 4.4, hist. D) le plus souvent en phase liquide critique, parfois en phase vapeur.

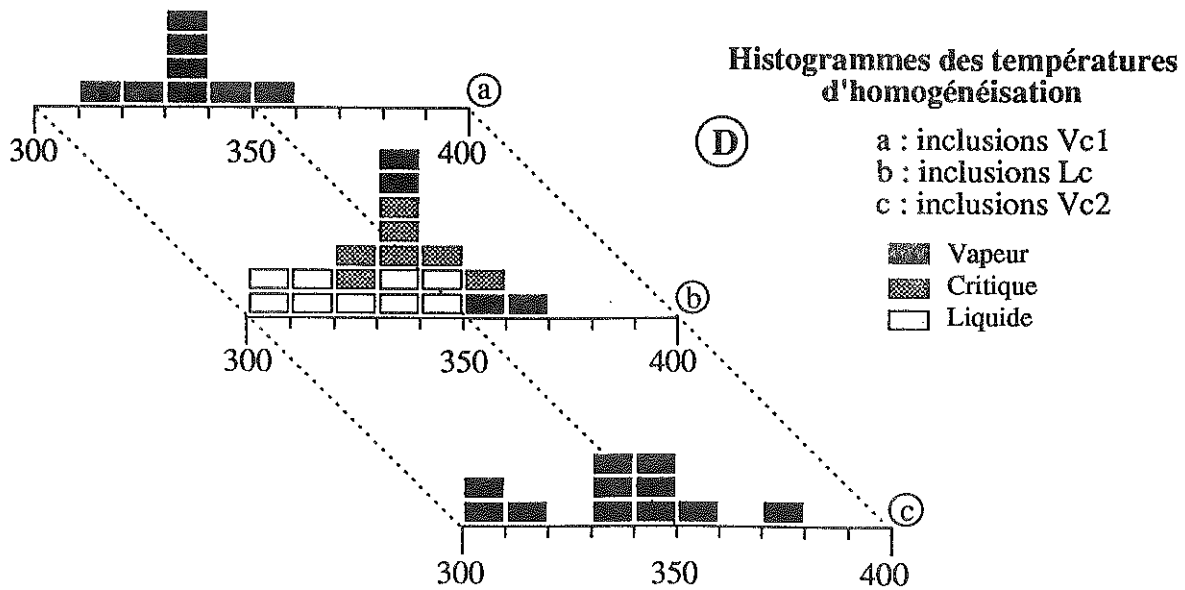


**(A) Histogramme des températures de fusion du CO<sub>2</sub>**

**(B) Histogramme des températures de fusion des clathrates**



**(C) Histogramme des ThCO<sub>2</sub>**



**(D) Histogrammes des températures d'homogénéisation**

a : inclusions Vc1  
b : inclusions Lc  
c : inclusions Vc2

■ Vapeur  
▨ Critique  
□ Liquide

Figure 4.4 : histogrammes des inclusions de l'épizone

#### II.4.c. Les inclusions Vc2

Ces inclusions ont révélé la présence de CO<sub>2</sub> solide à basse température. L'histogramme A de la figure 4.4 montre un mode serré des TfCO<sub>2</sub> autour de -59,2 et -59,8°C, valeurs qui laissent *a priori* supposer la présence d'autres volatils que CO<sub>2</sub> dans la phase carbonique. Les valeurs de Tfcl sont bien centrées autour de la valeur +8,0°C (fig. 4.4, hist B). Dans deux cas, il a été observé un liquide carbonique à basse température ; l'homogénéisation, en phase vapeur, s'est faite respectivement à 24,9 et -24,2°C (en absence de clathrates). Dans les autres cas, la phase liquide carbonique, si elle existe, n'a pas pu être observée. L'histogramme D de la figure 4.4 montre des températures d'homogénéisation totale diversement réparties entre 300 et 400°C; les homogénéisations ont toujours lieu en phase vapeur.

### II.5. Diagrammes de corrélation et analyses Raman

#### II.5.a. Diagrammes de corrélation

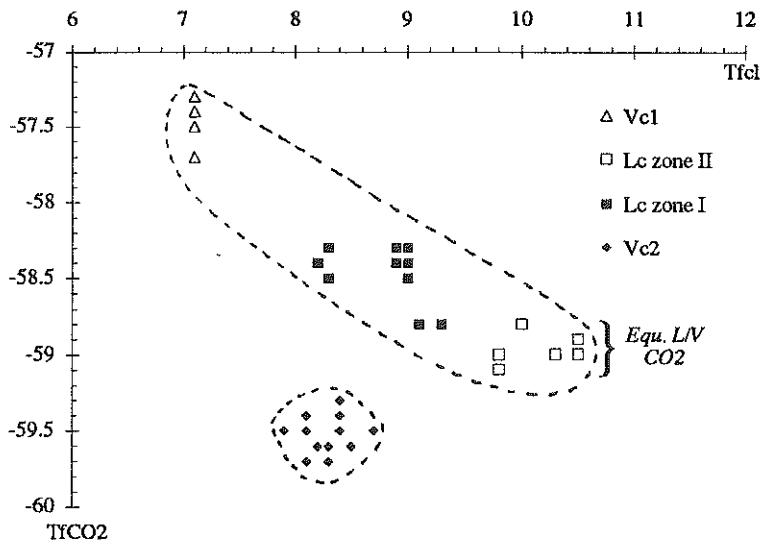
Le point remarquable des familles d'inclusions carboniques est l'extrême variabilité des ThCO<sub>2</sub>. En effet, entre les familles successives, tous les cas ont été observés en ce qui concerne la densité de la phase carbonique ; les inclusions Lc ont montré des ThCO<sub>2</sub> autour de 17°C, mais aussi d'autres valeurs beaucoup plus basses. La phase LCO<sub>2</sub> a rarement été observée dans les autres types, quoique l'observation de la fusion de la phase solide carbonique permet de conclure qu'elle existe à TfCO<sub>2</sub>. Des hypothèses devront être faites sur ThCO<sub>2</sub> dans ces cas-là.

Le diagramme TfCO<sub>2</sub>-Tfcl (fig. 4.5, diag. A) montre trois groupes de points correspondant chacun à une famille d'inclusions. Une bonne corrélation négative existe au sein de la population Lc. Dans cette population, la pression interne à Tfcl est tamponnée par l'équilibre VCO<sub>2</sub>-LCO<sub>2</sub> pour les inclusions représentées par les carrés noirs ; les variations de Tfcl sont liées à la composition des phases volatile et aqueuse (salinité). La corrélation entre Tfcl et TfCO<sub>2</sub> montre qu'il peut exister une évolution dans la composition volatile ; CH<sub>4</sub> est vraisemblablement le constituant à l'origine de cette corrélation négative (Swanenberg, 1979). Le groupe des Vc2 forme quant à lui un groupe bien distinct ; il n'existe pas de corrélation nette au sein de ce groupe. De plus dans ce dernier cas, comme il est vraisemblable que l'équilibre VCO<sub>2</sub>-LCO<sub>2</sub> n'est pas réalisé à Tfcl, la densité de la phase carbonique est un facteur déprimant Tfcl.

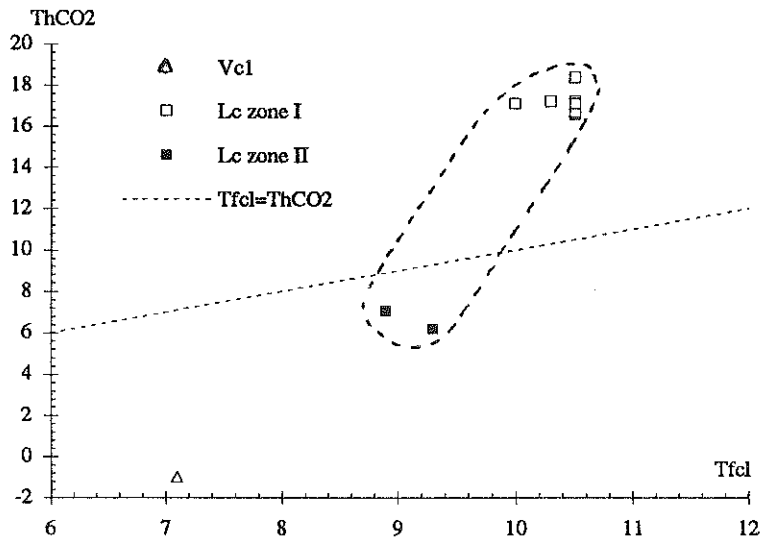
Dans le diagramme Tfcl-ThCO<sub>2</sub> (fig. 4.5, diag. B), le groupe des inclusions triphasées jusqu'à 17°C se distingue des inclusions de la zone II pour laquelle les ThCO<sub>2</sub> plus basses se corrélaient avec des Tfcl plus basses comme prévu par les diagrammes de Collins (1979). La droite Tfcl=ThCO<sub>2</sub> sépare le



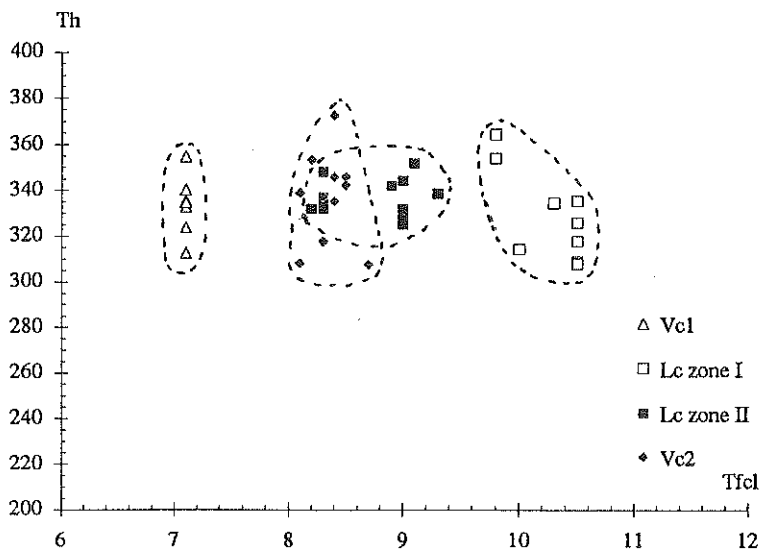
Figure 4.5 : diagrammes des inclusions de l'épizone



A - diagramme TFCO2-TfCl



B - Diagramme ThCO2-TfCl



C - Diagramme Tfcl-Th

champ des inclusions où la pression interne est tamponnée par l'équilibre  $V_{CO_2}$ - $L_{CO_2}$  du champ où l'équilibre n'existe pas.

Le diagramme Tfcl-Th (fig. 4.5, diag. C) regroupe les différentes familles. Chaque famille forme un nuage de points dont les Th sont pratiquement les mêmes, mais où dans la différence se situe au niveau de Tfcl. Les Th des Lc sont peut-être légèrement inférieures aux autres familles.

Les inclusions Vc2 forment un groupe particulier dans les diagrammes de corrélation. Les valeurs plus basses de Tfcl suggèrent plusieurs phénomènes : une composition de la phase volatile plus riche en  $N_2$  (marquée aussi par des valeurs plus basses de Tfcl), une diminution de la densité (Tfcl mesurée vraisemblablement en absence de l'équilibre  $V_{CO_2}$ - $L_{CO_2}$ ) et aussi une influence de la salinité qu'il est toutefois difficile de quantifier étant donné l'absence de TfG.

### II.5.b. Analyses d'inclusions à la microsonde Raman

Les mesures effectuées à la microsonde Raman sont présentées dans le tableau 4.1.  $CO_2$ ,  $N_2$  et  $CH_4$  sont les constituents volatils principaux et le constituant  $H_2S$  n'intervient est absent. La figure 4.6 présente la composition an volatils. On y observe deux populations, l'une représentée par les inclusions Vc1 et Lc, l'autre par les Vc2 ; chaque groupe forme un nuage allongé parallèlement au joint  $CO_2$ - $N_2$ . En ce qui concerne les Vc2, il apparaît qu'elles forment aussi un groupe particulier par rapport aux autres familles : elles sont plus riches en  $N_2$ .

Zone	Type	Inclusion	fraction molaire			
			$z_{CO_2}$	$z_{CH_4}$	$z_{N_2}$	$z_{H_2S}$
Epizone	Vc1	35-6-1-d	0,740	0,020	0,240	0,000
		35-6-1-a	0,780	0,020	0,190	0,000
	Lc	35-3-2-a'	0,740	0,040	0,220	0,000
		35-3-2-f	0,720	0,050	0,230	0,000
		35-1-1b-f	0,720	0,020	0,260	0,000
		35-1-1b-i	0,630	0,030	0,340	0,000
	Vc2	35-3-1-d	0,400	0,060	0,540	0,000
		35-3-1-e	0,420	0,050	0,540	0,000
		35-3-1-i	0,600	0,090	0,320	0,000

Tableau 4.1 : composition de la phase volatile des inclusions de l'épizone analysée à la microsonde Raman

### II.6. Physico-chimie des fluides

Les analyses à la microsonde à effet Raman confirment que les familles d'inclusions appartiennent au système  $H_2O$ - $NaCl$ - $CO_2$ - $N_2 \pm CH_4$ . La phase

volatile appartient au système  $\text{CO}_2\text{-N}_2\pm\text{CH}_4$ , ce dernier composant pouvant d'ailleurs être négligé. Aussi, pour déterminer la composition de la phase volatile et sa densité, on utilisera la diagramme de Darimont et Heyen (1986) sur les simulations des équilibres de phase dans le système  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ . Les propriétés physico-chimiques seront tirées des inclusions dans lesquelles l'homogénéisation de la phase liquide carbonique est visible.

#### II.6.a. Compositions totales des inclusions

Les compositions des phases volatiles ont été estimées à partir du diagramme  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  de Darimont et Heyen (1986). Les valeurs sont tout à fait voisines des mesures directes obtenues à la microsonde Raman. Les compositions totales sont données dans le tableau 4.2.

Type	Inclusion	Densité g.cm <sup>-3</sup>	Mode Hom.	Fractions molaires				
				xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
Vc1	35-6-I-d	0,30	V	0,789	0,010	0,152	0,014	0,035
	35-6-I-a	0,32	V	0,652	0,015	0,265	0,008	0,061
Lc	35-3-2-a'	0,59	V	0,881	0,000	0,097	0,003	0,019
	35-3-2-f	0,62	C	0,870	0,000	0,102	0,006	0,022
	35-1-1b-f	0,62	V	0,870	0,000	0,102	0,006	0,022
	35-1-1b-i	0,71	L	0,826	0,000	0,133	0,006	0,036
	35-1-1b-b	0,69	L	0,831	0,000	0,142	0,000	0,027
	35-1-1b-e	0,69	L	0,826	0,000	0,145	0,000	0,030
	35-1-1b-h	0,71	L	0,818	0,000	0,152	0,000	0,030
	35-1-1b-j	0,70	L	0,826	0,000	0,145	0,000	0,030
Vc2	35-3-1-d	0,29	V	0,789	0,007	0,092	0,014	0,098
	35-3-1-e	0,24	V	0,730	0,009	0,124	0,009	0,129
	35-3-1-i	0,43	V	0,576	0,007	0,254	0,034	0,129

Tableau 4.2 : composition des inclusions de l'épizone

La salinité des inclusions Vc1 est le paramètre qu'il est difficile d'estimer. Aucune mesure de T<sub>fG</sub> n'a pu être prise. D'autre part, l'absence de phase liquide carbonique à T<sub>fcl</sub> ne permet pas d'utiliser la courbe L<sub>aq</sub>-V-L<sub>c</sub>-Cl du diagramme de Bozzo *et al.* (1973) : l'équilibre L<sub>aq</sub>-V-Cl définit un champ divariant. Toutefois, la fusion des clathrates à +7,0°C permet de donner une valeur maximale de la salinité à 5wt% NaCl : c'est cette valeur qu'on utilisera pour caractériser la concentration en sel de la phase liquide. Les densités totales sont de l'ordre de 0,3 g.cm<sup>-3</sup>.

En ce qui concerne les Lc, les analyses Raman combinées avec des mesures microthermométriques permettent de connaître la composition de la phase volatile : on note un enrichissement de la phase volatile en N<sub>2</sub>. Ceci est en accord avec les mesures de TfCO<sub>2</sub> qui diminuent de Vc1 à Lc. Toutefois, sur le diagramme Tfcl-TfCO<sub>2</sub> (fig. 4.5, diag. A), on note que cette diminution s'accompagne d'une augmentation de Tfcl, ce qui est en contradiction avec un enrichissement en N<sub>2</sub> : en effet, N<sub>2</sub> a un effet dépresseur sur Tfcl (Dubessy *et al.*, 1989). Il faut donc imaginer que l'autre effet dépresseur sur Tfcl (la salinité) s'annule. L'influence de la composition de la phase aqueuse a une influence beaucoup plus forte sur Tfcl que les phases volatiles : alors qu'il faut environ 2 wt% NaCl pour faire chuter Tfcl de 1,0°C (Bozzo *et al.*, 1973 ; Collins, 1979), il faut 30% de CH<sub>4</sub> dans la phase volatile pour avoir la même conséquence - données de Unruh et Katz (1949). Compte tenu des températures de fusion des clathrates de l'ordre de 10°C, on considérera la salinité comme nulle dans ces inclusions. La densité de ces inclusions varie de 0,59 à 0,71 g.cm<sup>-3</sup>.

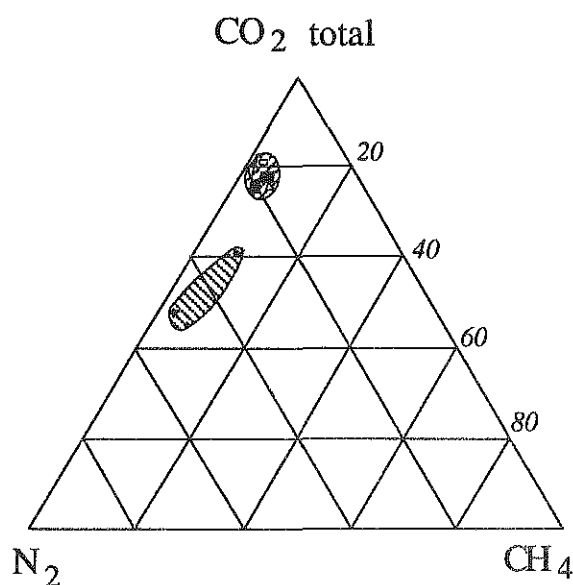


Figure 4.6 : composition en volatils des inclusions des l'épizone

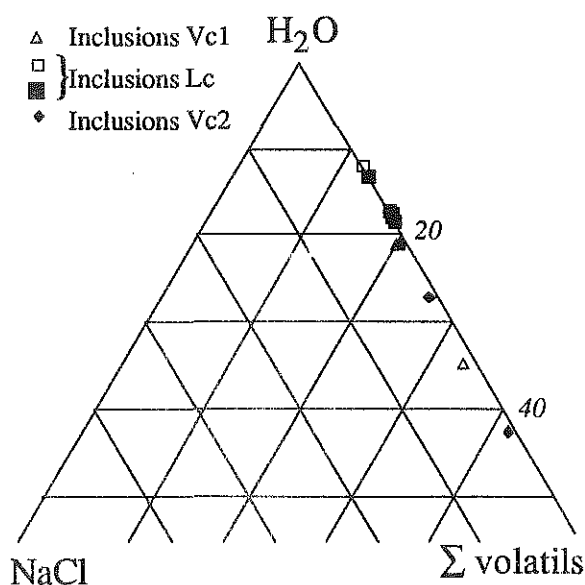


Figure 4.7 : composition totale des inclusions de l'épizone

Pour les Vc2, en suivant la même démarche sur le diagramme de Bozzo *et al.* (1973), on estime la valeur maximale de la salinité à 3 wt% NaCl. Les densités calculées à partir des analyses microthermométriques et des analyses Raman varient entre 0,25 et 0,43 g.cm<sup>-3</sup>.

Le diagramme (CO<sub>2</sub>total-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>) (fig. 4.6) montre l'homogénéité de la composition en volatils des familles Vc1 et Lc, alors que la famille Vc2 forme un groupe indépendant plus riche en azote. Le diagramme H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> (fig. 4.7) souligne une évolution du groupe Vc1-Lc vers un enrichissement en H<sub>2</sub>O. Les Vc2, dans ce diagramme, forment à nouveau un groupe particulier.

Ainsi, l'évolution de la physico-chimie des fluides depuis la famille Vc1 jusqu'à la famille Lc se résume en une composition volatile constante, avec toutefois une augmentation du constituant H<sub>2</sub>O ; le constituant NaCl reste quant à lui négligeable. Cette évolution se traduit du point de vue de fugacité d'oxygène par une augmentation de celle-ci lors du métamorphisme (Holloway, 1981). Ce type d'évolution est tout à fait classique dans les phénomènes de métamorphisme : lors du métamorphisme, un fluide à CO<sub>2</sub> se forme d'abord, puis le composant H<sub>2</sub>O devient de plus en plus important lors des réactions de déshydratation pendant le métamorphisme prograde.

Le groupe Vc2, lui, se distingue par une originalité dans tous les diagrammes. Il faudra le considérer dans les interprétations comme non lié génétiquement avec les autres fluides.

#### II.6.b. Champ P-T des familles d'inclusions fluides

Pour le traitement des données physico-chimiques des familles d'inclusions fluides, l'équation MRK décrite par Bowers et Helgeson (1983) a été utilisée dans le cas des fluides aquo-carboniques. En effet, les teneurs en volatils autres que CO<sub>2</sub> ne dépassant pas 10%mol, on considèrera ces constituants comme ayant les mêmes propriétés que CO<sub>2</sub> (Hollister, 1981; Dubessy *et al.*, 1989).

Le point essentiel qui doit être immédiatement abordé avant la discussion concerne l'âge des inclusions des matériaux métamorphiques (schistes et micaschistes). On reconnaît sur le terrain des filonnets de quartz générés lors de l'évènement D2 et ceux générés lors des évènements D3 et D4. Il est à peu près certain que, quel que soit l'âge du quartz, les inclusions de l'évènement D3 (et/ou D4) sont présentes, mais les fluides générés lors de l'évènement D2 (dans les quartz D2) ont également été enregistrés. Toutefois, selon les estimations P-T de l'évènement D2 (Toteu et Macaudière, 1984 ; Montel, 1985 ; Ledru *et al.*, 1989 ; Montel *et al.*, 1992) et celles de l'évènement D3 (Macaudière *et al.*, 1987 ; Montel *et al.*, 1992) ainsi que les données géochronologiques (voir Dupraz et Didier, 1988), le passage de l'évènement D2 à l'évènement D3 se fait par une chute de pression de l'ordre de 3 kbar. Ce résultat nous conduit à conclure que les inclusions de l'évènement D2 ont vraisemblablement été décrépitées et vidées ; les inclusions X (cavités vides) sont probablement les ultimes témoins de cette phase. En conséquence de quoi, toutes les familles étudiées correspondent bien aux évènements D3 (ou D4).

La figure 4.8 montre les isochores des différentes familles. On voit que depuis les Vc1 jusqu'aux Lc, la pente des isochores augmente singulièrement mais de façon apparemment continue. Les inclusions Lc correspondraient au pic du métamorphisme. Les inclusions des fluides Vc2 sont les derniers à se manifester. Les densités sont identiques à celles des fluides Vc1, ainsi qu'on le constate sur les isochores. Pour expliquer l'évolution des fluides dans l'épizone, il faut considérer plusieurs hypothèses. Les premiers fluides (Vc1)

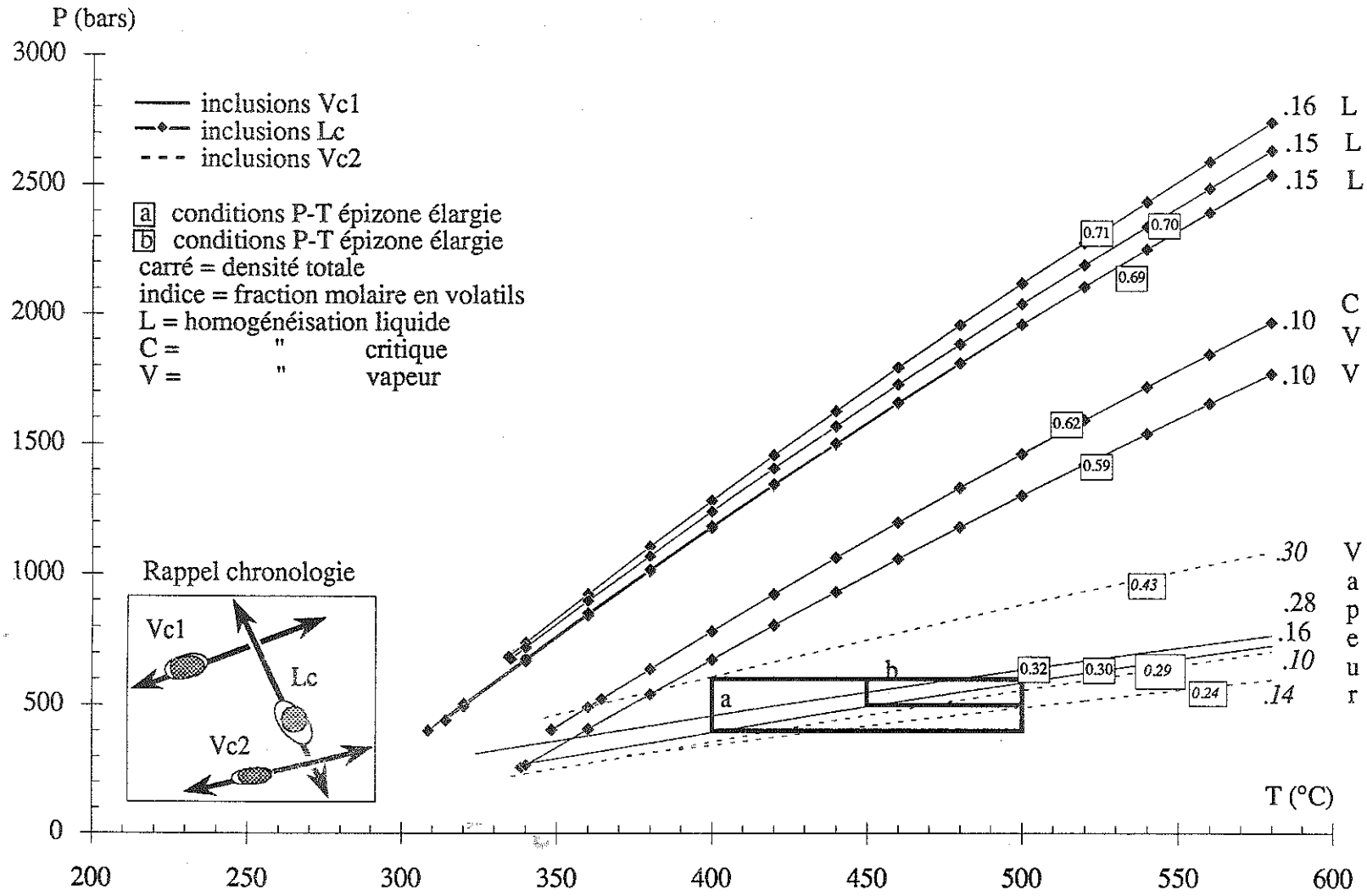


Figure 4.8 : isochores des inclusions de l'épizone

circulent en régime hydrostatique dans des conditions de pression et de température définies ci-dessous. Pour expliquer l'augmentation de densité des fluides, il faut admettre que les fractures où circulent les fluides se ferment, ce qui induit une augmentation de la pression fluide et aboutit à un régime de type lithostatique marqué par les inclusions Lc. Ce changement de régime serait responsable de l'évolution croissante des densités et du redressement des isochores.

Les inclusions de type Vc2 sont les derniers à se manifester et la différence avec les fluides antérieures se situe au niveau de la chimie de la phase volatile (fig. 4.6) plus riche en N<sub>2</sub>. On pourrait imaginer un dégagement d'azote lié à une montée en température, par exemple lors de l'évènement D4.

## II.7. Conclusions sur les fluides épizonaux

Les paragenèses minérales observées dans l'épizone permettent une estimation raisonnable de la température. Les températures impliquées correspondent à la partie inférieure de l'épizone avec les contraintes thermométriques liées à :

- la transition *pro parte* anchizone-épizone :

pyrophyllite = andalousite + 3 quartz + H<sub>2</sub>O (Kerrick, 1968)

- la transition épizone-mésozone

chloritoïde + andalousite = staurotide + quartz + H<sub>2</sub>O (Richardson, 1968)

chlorite + muscovite = staurotide + biotite + quartz + H<sub>2</sub>O (Hoschek, 1969)

La gamme de température s'étend donc de 400 à 500°C (fig. 4.2, boîte [a]). En outre, compte tenu de la proximité de la transition épizone-mésozone, on peut restreindre les valeurs entre  $\approx$  450 et 500°C.

En utilisant les isochores des inclusions Vc1 (fig. 4.8), on obtient des pressions de l'ordre de 400 à 600 bars et en affinant, on peut contraindre (pour la base de l'épizone) la température entre 450 et 500°C avec une pression fluide de 500 à 600 bars.

L'origine probable de l'azote dans les contextes faiblement métamorphiques est la libération de NH<sub>3</sub> des minéraux ammoniés. La destruction de la matière organique des sédiments libère l'azote organique sous forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : l'azote sous cette forme est alors piégé dans certains minéraux (micas, argiles, feldspaths, Dubessy *et al.*, 1989). Dans les minéraux phylliteux, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> occupe les positions interfoliaires en remplacement de K<sup>+</sup>. Les

teneurs en ammonium peuvent être très élevées : dans la bastonite (mica déficitaire en potassium), des teneurs de l'ordre de 2000 à 5000 ppm ont été mesurées (Darimont *et al.*, 1988). Le métamorphisme de schistes contenant de la matière organique produit donc des fluides appartenant au système C-H-O-N-(S). Dans des conditions adéquates, l'oxydation de  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{N}_2$  suivant la réaction (Dubessy *et al.*, 1989 ; Guillot, 1989) :



Le comportement de l'azote fera l'objet d'un développement plus approfondi en d'autres circonstances.

Enfin, notons l'absence totale du constituant  $\text{H}_2\text{S}$  dans la phase volatile (tableau 4.1).

### III. Fluides de métamorphisme prograde dans la mésozone

#### III.1. Description et pétrographie des échantillons

Les échantillons V89-40 ont été prélevés au lieu-dit Coste Longe, près de Saint-Laurent-les-Bains, au confluent des rivières de la Borne et de la Lichechaude. L'affleurement se compose de micaschistes cévenols dont la schistosité  $S_2$  est replissée lors de la phase 3 avec développement d'une schistosité  $S_3$  associée, de strain slip. L'échantillon V89-40a est un filonnet de quartz plissé intercalé dans les micaschistes, l'échantillon V89-40b est une tête de pli de phase 3 dans un gros rod de quartz (fig. 4.9).

Les échantillons V89-39 (fig. 4.9) sont constitués de rubans composés de quartz légèrement déformé et recristallisé et de feldspaths complètement séricitisés. La schistosité est soulignée par la muscovite qui semble se développer aux dépens de la biotite. La schistosité englobe des poches à feldspaths, biotite et grenat. Le grenat contient des inclusions de zircon. La biotite est partiellement chloritisée. La schistosité est également soulignée par d'importantes quantités de graphite.

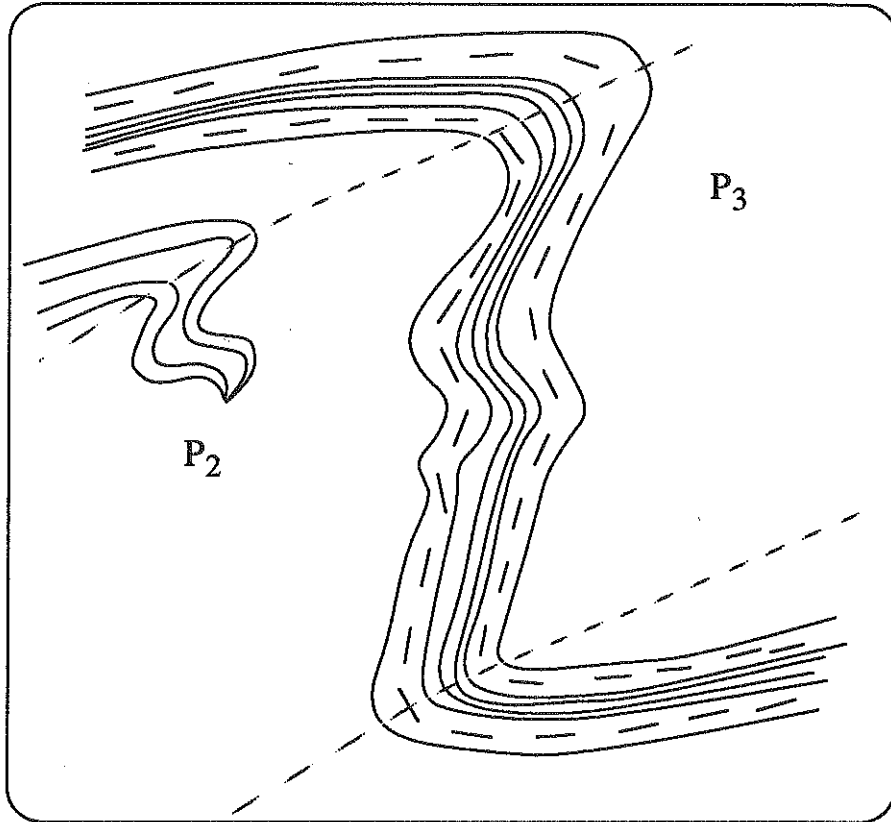
#### III.2. Typologie des familles d'inclusions

Trois types d'inclusions ont été observées

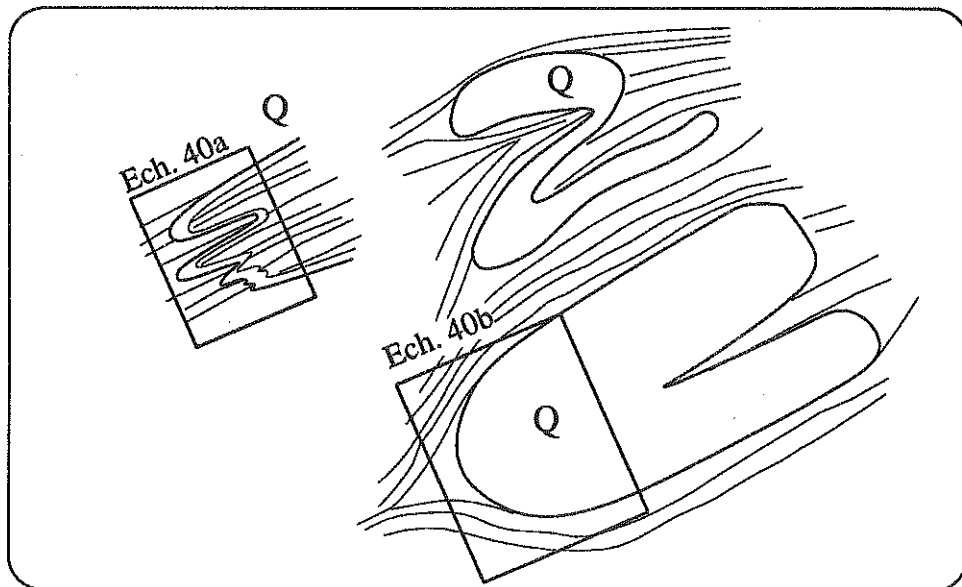
##### III.2.a. Les inclusions Vc-a

Les inclusions Vc-a ont été trouvées dans tous les échantillons étudiés. Ce sont des inclusions biphasées à fort degré de remplissage (>80%), d'aspect sombre. Les formes sont régulières, ovales ou cristaux négatifs et les tailles





A - Pli P3 affectant un pli P2 (Ech V89-39, vallée de la Borne)



B - échantillons V89-40a et V89-40b

Figure 4.9 : échantillonnage dans la mésozone

sont en général de l'ordre de 10-12  $\mu\text{m}$ . Elles forment des plans relativement denses.

### III.2.b. Les inclusions Vc-b

Ces inclusions ont été observées dans l'échantillon V89-39b1. Ces inclusions ne se distinguent pas morphologiquement des inclusions Vc : ce sont des inclusions à vapeur dominante (Rv de l'ordre de 80 à 90%) réparties dans des plans. Les formes sont assez régulières. Ces sont les caractères microthermométriques qui les ont différenciées des Vc-a, car elles ne s'en distinguent pas morphologiquement.

### III.2.b. Les inclusions L

Ce sont les mêmes inclusions que celles observées dans l'épizone et seront tritées dans le chapitre concernant les inclusions tardives.

## III.3. Microthermométrie

### III.3.a. Inclusions Vc-a

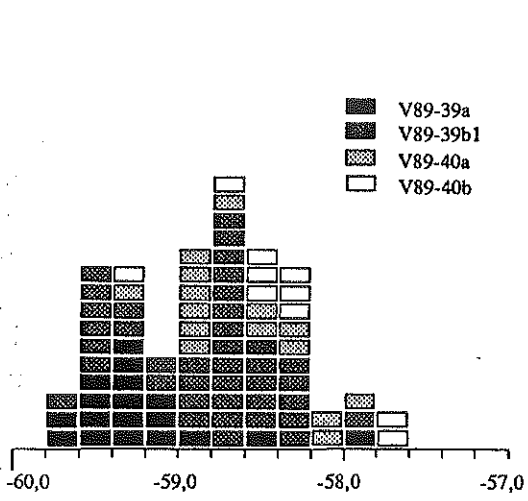
Les inclusions Vc-a ont révélé la présence d'une phase carbonique à basse température ; le  $\text{CO}_2$  solide est toujours bien visible malgré la petite taille des inclusions. Les températures de fusion de cette phase se situent entre  $-58$  et  $-59,4^\circ\text{C}$  (fig. 4.10, hist A et B), ce qui traduit la présence d'autres volatils que  $\text{CO}_2$  dans la vapeur en quantité non négligeable. A aucun moment du cycle microthermométrique, une phase carbonique liquide n'a été observée ce qui suggère des densités relativement faibles...

La présence de clathrates avec des températures de fusion comprises entre 9,0 et 11,0 (fig. 4.10, hist C) a été notée. Bien que la fusion de la glace n'ait pu être observée, des températures de fusion des clathrates tournant autour de 9-10 et même supérieures suggère qu'on peut considérer une salinité comme nulle d'une part, et d'autre part que le volatil présent avec le  $\text{CO}_2$  est le  $\text{CH}_4$ .

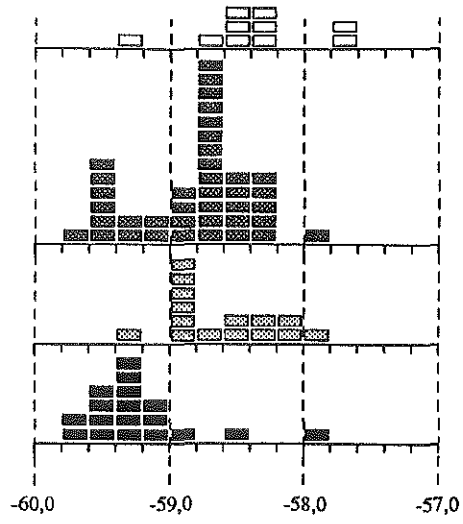
Les homogénéisations totales de ces inclusions se font majoritairement en phase vapeur (fig. 4.10, hist D), exception faite de 3 cas, qui ont eu lieu en phase liquide. Malgré l'imprécision liée aux mesures des températures d'homogénéisation en phase vapeur, l'intervalle des mesures est de  $340$  à  $400^\circ\text{C}$ .

### III.3.b. Inclusions Vc-b

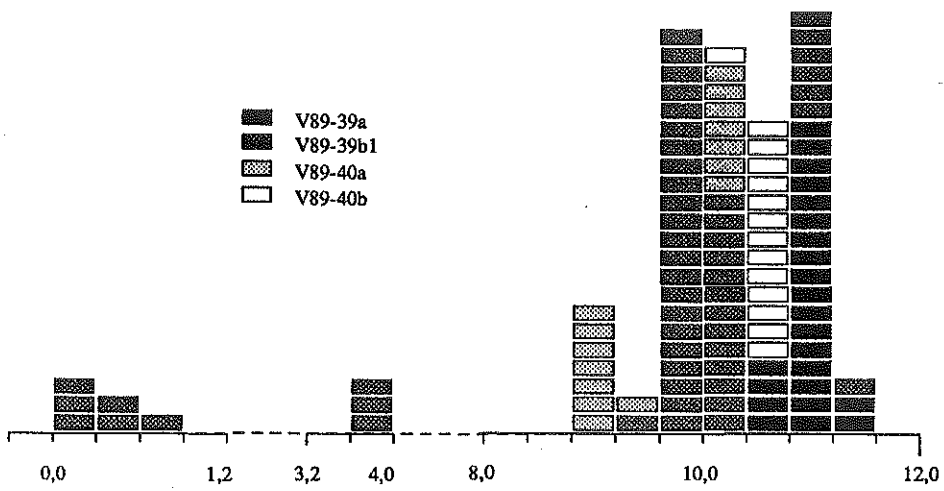
Ces inclusions ont montré un comportement microthermométrique particulier : ainsi à très basses températures, aucune transition de phase n'a été observée, ni démixtion L-V, ni cristallisation d'une phase carbonique. A des



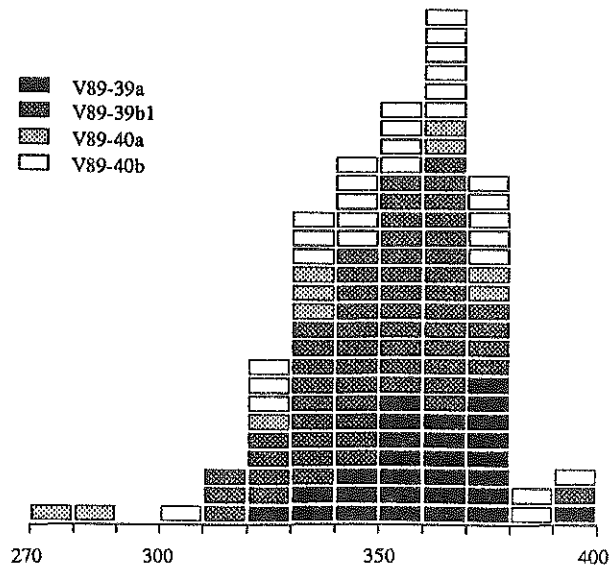
(A) Histogramme cumulé des TfCO2



(B) Histogrammes détaillés par échantillons des TfCO2



(C) Histogramme cumulé des Tfcl



(D) Histogramme cumulé des Th

Figure 4.10 : histogrammes des inclusions de la mésozone

températures comprises entre  $-0,2$  et  $+3,8^{\circ}\text{C}$ , des fusions ont été notées par la méthode des refroidissements par palier. La forte remplissage n'a pas permis de savoir s'il s'agissait de clathrates ou de glace (qui serait métastable). Plusieurs analyses effectuées à la microsonde Raman n'ont révélé la présence d'aucun volatil dans les inclusions ce qui laisserait penser qu'il s'agit d'inclusions à  $\text{H}_2\text{O}$  et les phases dont la fusion est observée serait de la glace métastable. Toutefois, on peut se demander si une très faible proportion de la phase carbonique ne pourrait pas empêcher l'observation de la cristallisation du  $\text{CO}_2$  (phénomène de sublimation) d'une part et ne pas être détectée au Raman d'autre part. Les homogénéisations totales, en phase vapeur, sont dans la même fourchette que les Vc-a (fig. 4.10, hist C).

### III.4. Analyse des diagrammes de corrélation

Les diagrammes de la figure 4.11 regroupent les mesures effectuées sur tous les échantillons. Dans le diagramme TfCO<sub>2</sub>-Tfcl (fig. 4.11, diag B), on met en évidence une légère corrélation, en l'occurrence une diminution de TfCO<sub>2</sub> avec Tfcl. Ceci correspond à un enrichissement de la phase volatile en CH<sub>4</sub>. Dans le diagramme TfCO<sub>2</sub>-Th (fig. 4.11, diag C), on observe aussi une légère corrélation, positive cette fois : on peut supposer que lors du métamorphisme prograde, le système en équilibre avec le graphite présent en quantités abondantes dans les micaschistes a d'abord produit CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> entre 415 et 450°C puis une fois atteinte la température de 450°C, l'équilibre est déplacé vers une production de plus en plus importante de CO<sub>2</sub>, ce qui se traduit par une remontée des températures de fusion du CO<sub>2</sub>.

Le diagramme Tfcl-Th (fig. 4.11, diag B) montre clairement une augmentation de Tfcl avec Th. On peut expliquer cette tendance par un effet de la salinité. En effet, dans le groupe V89-39a (Tfcl vers  $+10,5^{\circ}\text{C}$ ), de rares mesures de température de fusion de la glace comprises entre  $-1,0$  et  $0,0^{\circ}\text{C}$  ont été mesurées, ce qui se traduit par une salinité pratiquement nulle. Le groupe de points V89-40a correspondrait à une première étape du fluide métamorphique plus froid et plus salé.

### III.5. Physico-chimie des fluides

#### III.5.a. Analyse des inclusions au Raman

Les proportions des constituants volatils des inclusions analysées au Raman sont données dans le tableau 4.4 et une représentation triangulaire des la composition de la phase volatile.

Il apparaît clairement du diagramme triangulaire (fig. 4.12) que les compositions sont différentes des fluides de l'épizone : le constituant CH<sub>4</sub> est dans la mésozone le second constituant volatile en importance (20 à 30 mol%), alors que nous avons vu que CH<sub>4</sub> était peu représenté dans les fluides de

l'épizone. N<sub>2</sub> est présent dans la mésozone, mais les teneurs sont extrêmement variables (de 0 à 20%). Ce changement dans la composition des fluides est compatible avec l'évolution couramment observée dans les phénomènes métamorphiques : N<sub>2</sub> est libéré dès les premiers stades du métamorphisme par destruction des structures organiques qui le contiennent et des minéraux phylliteux de basse température (argiles) dans lesquels l'azote est piégé sous forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans les espaces interfoliaires. En négligeant en première approximation N<sub>2</sub>, on pourra considérer que les fluides appartiennent au système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>±NaCl. H<sub>2</sub>S n'intervient que sous forme de traces (<2 mol%), et souvent même n'est pas détectable.

	Type	Inclusion	fraction molaire			
			zCO <sub>2</sub>	zCH <sub>4</sub>	zN <sub>2</sub>	zH <sub>2</sub> S
Mésozone	Vc	39b1-1-1-g	0,715	0,215	0,056	0,013
		39b1-1-2	0,660	0,220	0,105	0,013
		39a-3-1-n	0,494	0,305	0,201	0,000
		40a-2-2-c	0,601	0,318	0,081	0,000
		40a-2-2-d	0,630	0,272	0,097	0,000
		40a-3-1	0,770	0,230	0,000	0,000

Tableau 4.3 : analyses des phases volatiles à la microsonde Raman

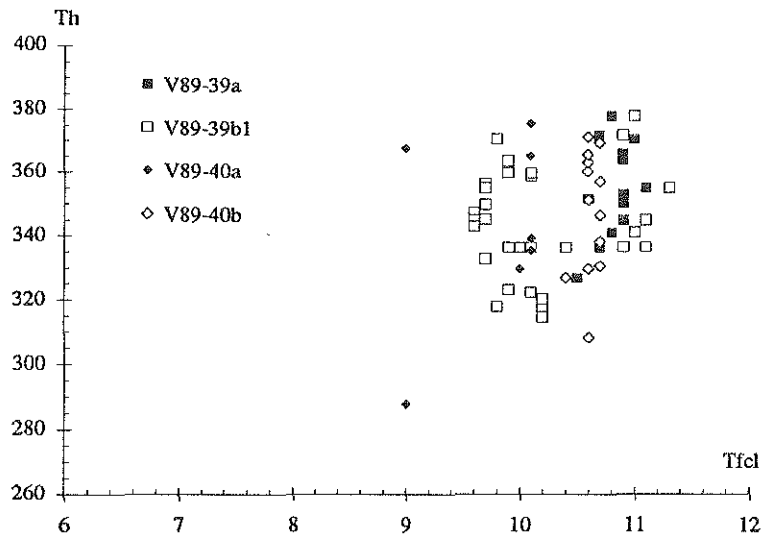
### III.5.b. Compositions totales et densités

Le tableau 4.4 donne les compositions et densités totales de certaines inclusions. Pour les calculs, on a pris une salinité nulle. Il ressort du diagramme triangulaire H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (fig. 4.13) que H<sub>2</sub>O est le constituant majeur de ces fluides. Les densités de ces fluides (tableau 4.4) sont faibles, de l'ordre de 0,35 à 0,40 g.cm<sup>-3</sup>. En négligeant les composants NaCl et N<sub>2</sub> qui sont faiblement représentés, les isochores peuvent être tracés à partir des équations de Jacobs et Kerrick (1981).

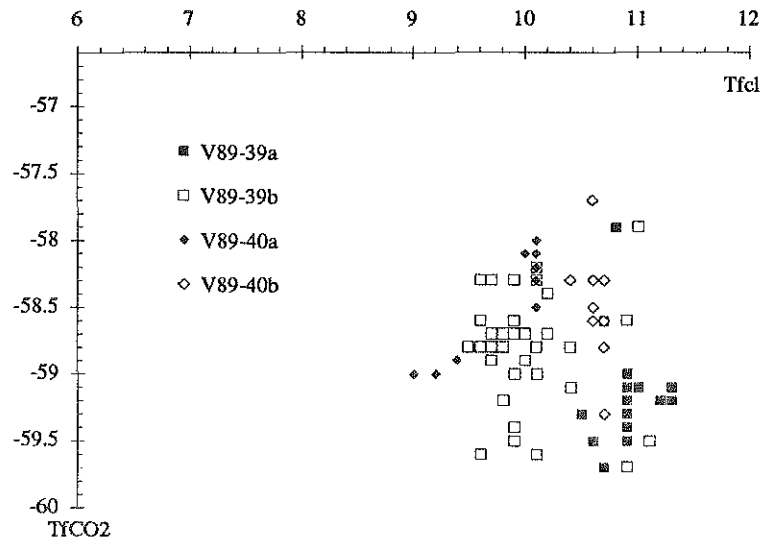
Type	Inclusion	Densité g.cm <sup>-3</sup>	Fractions molaires				
			xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
Vc-a	39b1-1-1-g	0,35	0,895	0,000	0,083	0,018	0,005
	39b1-1-2	0,39	0,924	0,000	0,059	0,012	0,006
	39a-3-1-n	0,35	0,885	0,000	0,068	0,028	0,019
	40a-2-2-c	0,29	0,792	0,000	0,133	0,059	0,015
	40a-2-2-d	0,31	0,869	0,000	0,091	0,030	0,011
	40a-3-1	0,30	0,886	0,000	0,093	0,021	0,000

Tableau 4.4 : compositions totales des inclusions de la mésozone

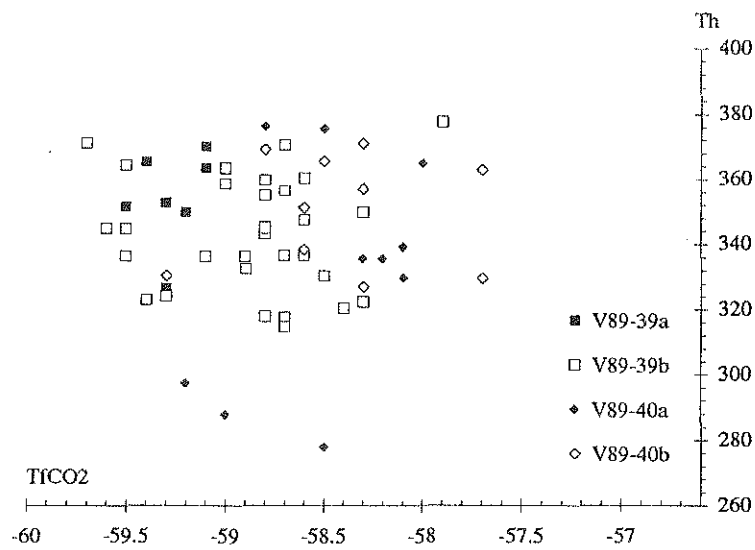
Figure 4.11 : diagrammes des inclusions de la mésozone



A - Diagramme Tfc1-Th



B - Diagramme TfCO2-Tfc1



C - Diagramme TfCO2-Th

l'épizone. N<sub>2</sub> est présent dans la mésozone, mais les teneurs sont extrêmement variables (de 0 à 20%). Ce changement dans la composition des fluides est compatible avec l'évolution couramment observée dans les phénomènes métamorphiques : N<sub>2</sub> est libéré dès les premiers stades du métamorphisme par destruction des structures organiques qui le contiennent et des minéraux phylliteux de basse température (argiles) dans lesquels l'azote est piégé sous forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans les espaces interfoliaires. En négligeant en première approximation N<sub>2</sub>, on pourra considérer que les fluides appartiennent au système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>±NaCl. H<sub>2</sub>S n'intervient que sous forme de traces (<2 mol%), et souvent même n'est pas détectable.

	Type	Inclusion	fraction molaire			
			zCO <sub>2</sub>	zCH <sub>4</sub>	zN <sub>2</sub>	zH <sub>2</sub> S
Mésozone	Vc	39b1-1-1-g	0,715	0,215	0,056	0,013
		39b1-1-2	0,660	0,220	0,105	0,013
		39a-3-1-n	0,494	0,305	0,201	0,000
		40a-2-2-c	0,601	0,318	0,081	0,000
		40a-2-2-d	0,630	0,272	0,097	0,000
		40a-3-1	0,770	0,230	0,000	0,000

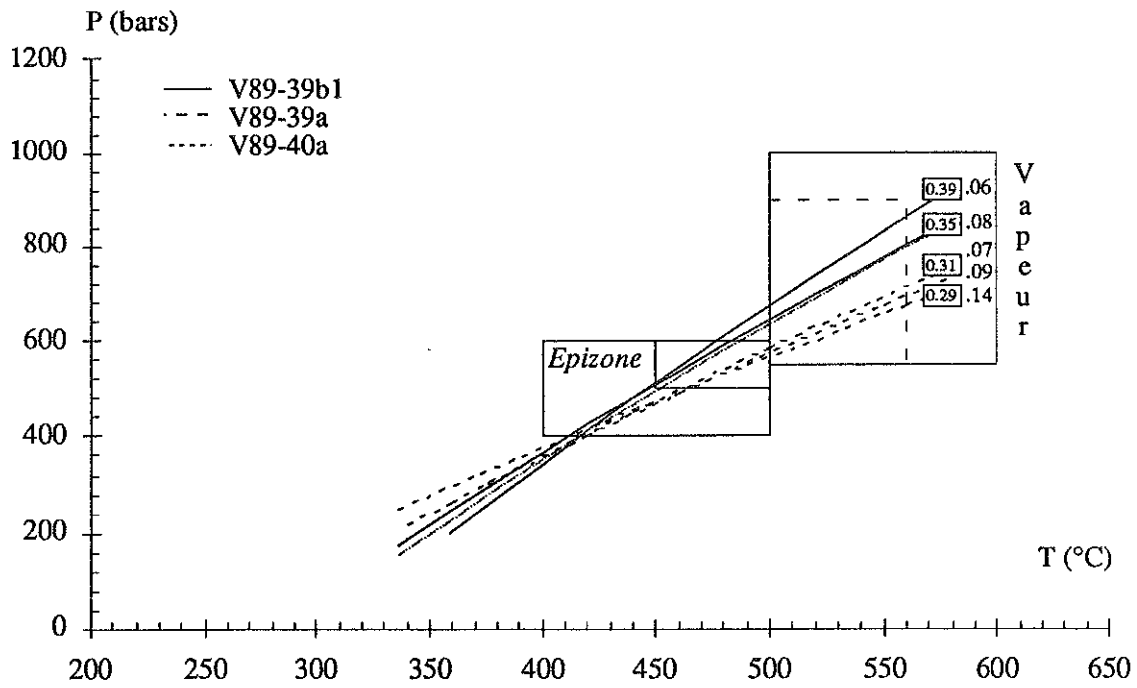
Tableau 4.3 : analyses des phases volatiles à la microsonde Raman

### III.5.b. Compositions totales et densités

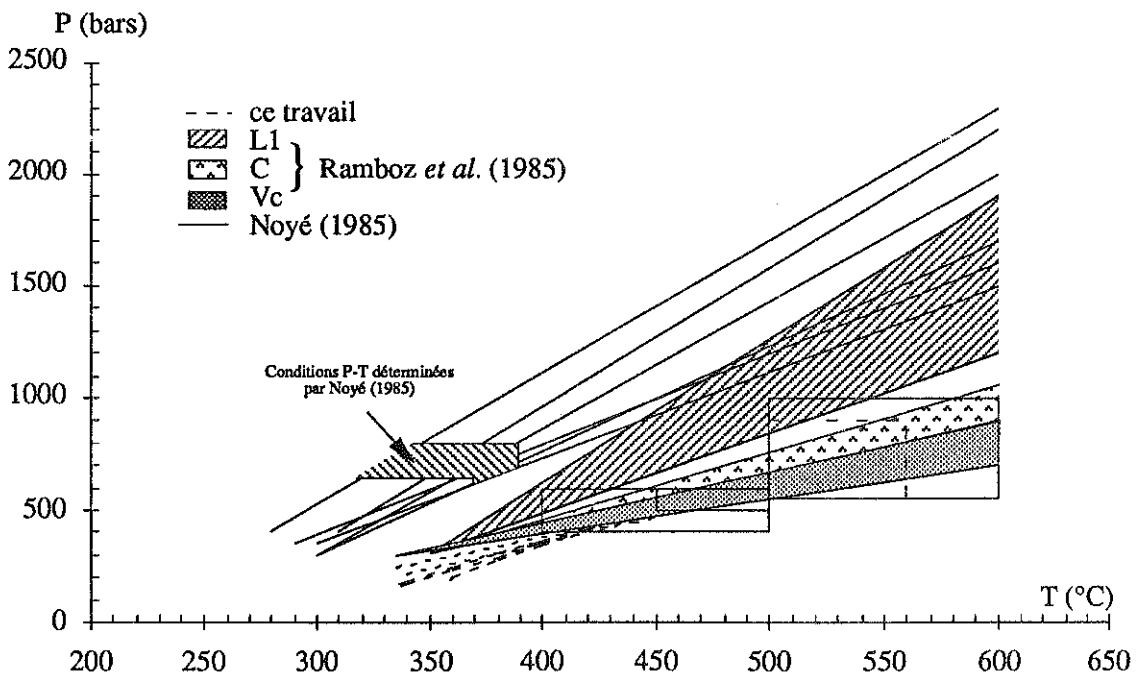
Le tableau 4.4 donne les compositions et densités totales de certaines inclusions. Pour les calculs, on a pris une salinité nulle. Il ressort du diagramme triangulaire H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (fig. 4.13) que H<sub>2</sub>O est le constituant majeur de ces fluides. Les densités de ces fluides (tableau 4.4) sont faibles, de l'ordre de 0,35 à 0,40 g.cm<sup>-3</sup>. En négligeant les composants NaCl et N<sub>2</sub> qui sont faiblement représentés, les isochores peuvent être tracés à partir des équations de Jacobs et Kerrick (1981).

Type	Inclusion	Densité g.cm <sup>-3</sup>	Fractions molaires				
			xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
Vc-a	39b1-1-1-g	0,35	0,895	0,000	0,083	0,018	0,005
	39b1-1-2	0,39	0,924	0,000	0,059	0,012	0,006
	39a-3-1-n	0,35	0,885	0,000	0,068	0,028	0,019
	40a-2-2-c	0,29	0,792	0,000	0,133	0,059	0,015
	40a-2-2-d	0,31	0,869	0,000	0,091	0,030	0,011
	40a-3-1	0,30	0,886	0,000	0,093	0,021	0,000

Tableau 4.4 : compositions totales des inclusions de la mésozone



A - Isochores des inclusions de l'épizone



B - Isochores de ce travail comparées aux données de Ramboz *et al.* (1985) et Noyé (1985)

Figure 4.14 : isochores des fluides mésonaux



La gamme des températures qui nous concerne s'étend donc de 500 à 600°C (fig. 4.2, boîte [b] ; fig. 4.14). En utilisant les isochores des inclusions Vc, on obtient des pressions de l'ordre de 620 à 1000 bars ; la seule incertitude concerne le niveau lithologique par rapport à la pile métasédimentaire. L'absence du "niveau repère" (niveau à silicates calciques) dans cette région indiquerait une profondeur moyenne, voire même plutôt proche de transition épizone-mésozone. On peut alors restreindre les valeurs de température entre 500 et 560°, et donc celle de la pression entre 600 et 900 bars.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux de Ramboz *et al.* (1985) dans la mésozone. Bien que les deux sites, Sablières-Serrecourte (dans la vallée de la Drobie) et Saint-Laurent-les-Bains (dans la vallée de la Borne), soient éloignés l'un de l'autre, les isochores des vapeurs carboniques se superposent exactement (fig 4.14). On observe évidemment des différences minimales dans les compositions des volatils, par exemple (figure 4.12 et 4.13), ainsi que des densités : elles sont de 0,30 à 0,40 g.cm<sup>-3</sup> à Saint-Laurent-les-Bains contre 0,13 à 0,21 g.cm<sup>-3</sup> à Serrecourte. La différence majeure est l'absence totale des fluides à H<sub>2</sub>O - méthane à Saint-Laurent-les-Bains.

Un autre site mésozonal (St Mélaney, vallée de la Drobie, près de Sablières) concerne des formations métapélitiques. Lors des travaux effectués sur ce site par Noyé (1985) et Noyé et Weisbrod (1988), deux types de fluides présentent un intérêt pour notre étude :

\* dans un filon de quartz relativement tardif, on observe des inclusions fluides qui contiennent exclusivement du méthane et de l'azote dans des proportions moyennes variant de 63% CH<sub>4</sub> - 27% N<sub>2</sub> à 53% CH<sub>4</sub> - 47% N<sub>2</sub>. L'eau n'apparaît pas. Dans un environnement totalement différent (échantillon de vaugnérite), des fluides semblables ont été mis en évidence,

\* dans le quartz d'un filon minéralisé (à cassitérite surtout), il a été possible de tracer un faisceau d'isochores. Les fluides subissent une évolution continue depuis des vapeurs carboniques (homogénéisation en phase vapeur à critique) jusqu'à des liquides (homogénéisation en phase liquide). Les estimations de Noyé (1985) sont basées sur la méthode d'intersection d'isochores et les conditions P-T de piégeage correspondent vraisemblablement à des fluides plus tardifs.

#### IV. Fluides du métamorphisme prograde de la catazone migmatitique

##### IV.1. Echantillon

L'échantillon V89-64 provient de la crête de Coste Rouge, située au dessus de la route d'Antraigues à Laviolle et plus précisément du hameau du

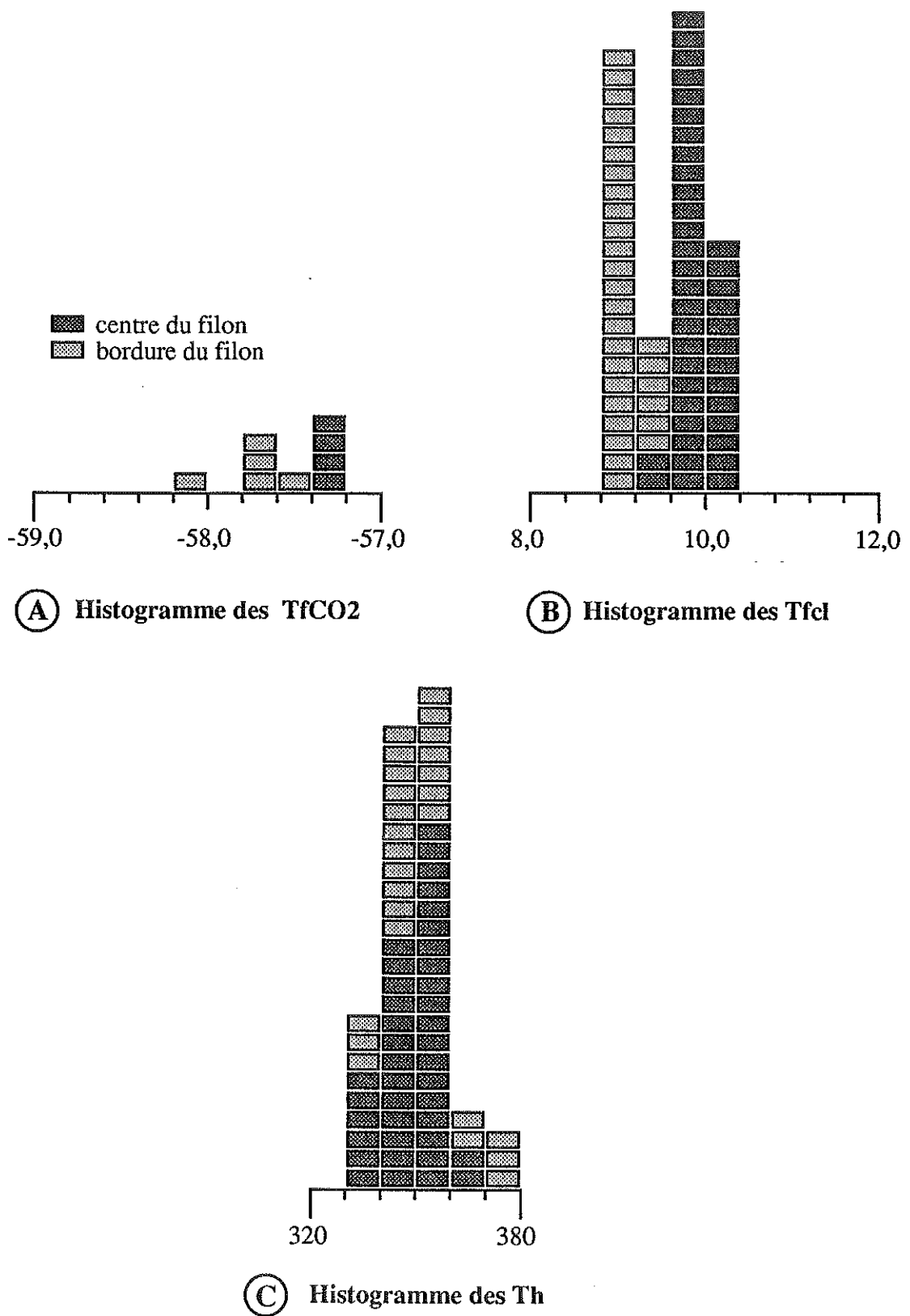


Figure 4.15 : histogrammes des inclusions de la catagone

Chambon. Il est constitué d'un filon de quartz boudiné lors de la phase 3, dans un encaissant de gneiss œillés fondus.

Deux lames ont été faites dans l'échantillon : la lame V89-64(1) a été faite sur la périphérie du filon, alors que la lame V89-64(2) provient du cœur du filon. Microscopiquement, l'échantillon présente des grains de quartz microcristallins à extinction ondulante, parcourus de plans d'inclusions fluides.

#### IV.2. Typologie des inclusions fluides rencontrées

Deux types d'inclusions fluides ont été observés, une famille à fort remplissage notée Lc et la famille d'inclusions tardives à faible remplissage du type L.

La famille Lc se présente sous forme de plans clairement qui peuvent ou non franchir les joints de grain. Les inclusions Lc sont de forme relativement régulière, ovale et allongée (rapport longueur/largeur supérieur à 2). Le remplissage est très homogène à l'intérieur de cette famille, et peut être estimé à 40-50%. Des restes d'étranglement sont visibles aboutissant à la formation d'inclusions à remplissage plus fort.

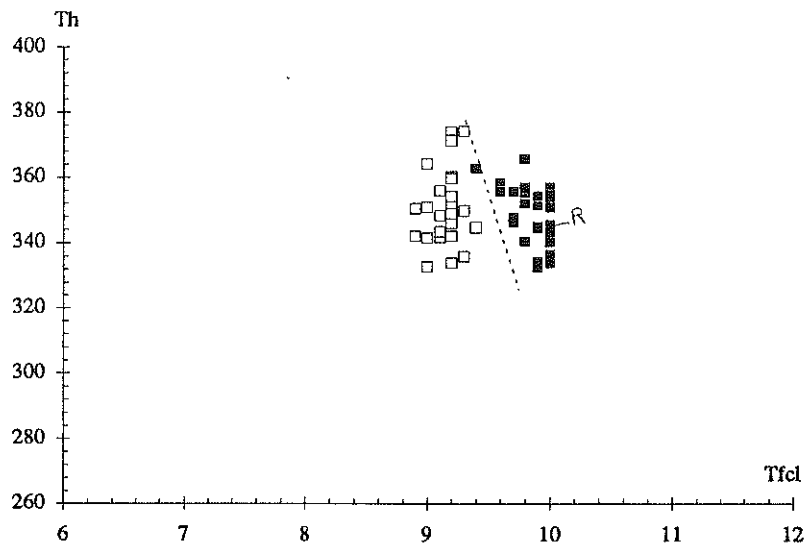
#### IV.3. Caractères microthermométriques

Le comportement microthermométrique de ces inclusions est très homogène. Ainsi, à très basse température ( $< -100^{\circ}\text{C}$ ), apparaît quelquefois une phase carbonique solide dont la fusion se produit dans l'intervalle ( $-58,2$  à  $-57,2^{\circ}\text{C}$ ) (figure 4.15, hist A). Les mesures obtenues après plusieurs cycles de refroidissement autour de  $-60^{\circ}\text{C}$ , sont très rares, trahissant vraisemblablement une très faible densité de la phase carbonique. D'autre part, à aucun moment du cycle microthermométrique n'été observée une démixtion  $\text{VCO}_2\text{-LCO}_2$ . Par contre, les clathrates sont toujours facilement mis en évidence par la méthode des refroidissements successifs : les  $\text{Tfcl}$  sont compris dans un intervalle réduit de  $8,8$  à  $10,4^{\circ}\text{C}$  (figure 4.15, hist B). Les homogénéisations totales ont toujours lieu en phase liquide sub-critique et l'intervalle des mesures est  $330\text{-}380^{\circ}\text{C}$  (figure 4.15, hist C).

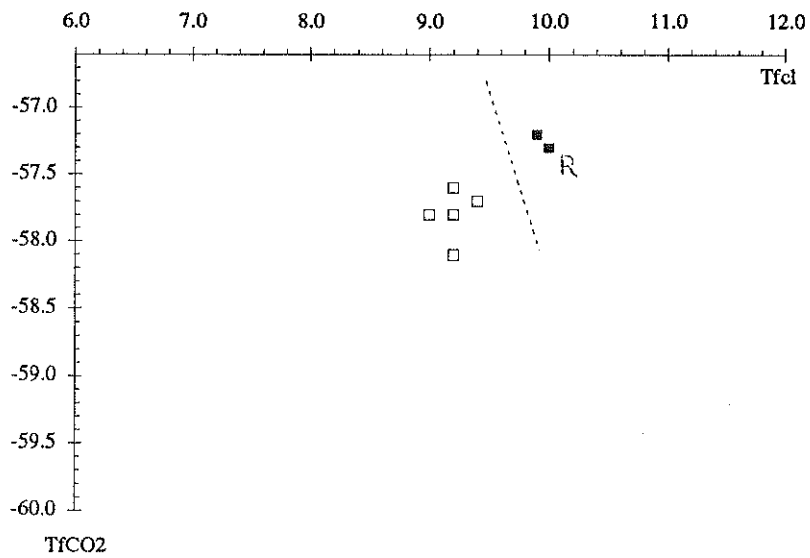
#### IV.4. Diagrammes de corrélation

Sur ce diagramme  $\text{Tfcl-Th}$  (fig. 4.16, diag A), on observe deux paquets de points, les carrés blancs correspondant au centre du filon, les carrés noirs à l'éponte. Les deux nuages se distinguent par leur  $\text{Tfcl}$ , alors que les Th sont tout à fait identiques. La petite différence des  $\text{Tfcl}$  entre les deux zones se corrèle avec une variation dans les  $\text{TfCO}_2$  (fig. 4.16, diag B) ; une telle variation est compatible avec l'influence d'un composé volatile tel que l'azote : le cœur du filon semble être moins riche en azote que la bordure du filon.

Figure 4.16 : diagrammes des inclusions de la catazone



A - Diagramme Tfcl-Th



B - Diagramme TfCO2-Tfcl

## IV.5. Physico-chimie des fluides

### IV.5.a. Analyse à la microsonde Raman

Compte tenu de l'homogénéité des mesures, une seule inclusion a été analysée. Cette inclusion appartient à la zone interne. L'analyse (tableau 4.5) n'a montré aucune trace de CH<sub>4</sub>, alors que CO<sub>2</sub> est de loin le constituant majoritaire (85%), N<sub>2</sub> étant présent en plus faible quantité (15%).

Zone	Type	Inclusion	fraction molaire			
			zCO <sub>2</sub>	zCH <sub>4</sub>	zN <sub>2</sub>	zH <sub>2</sub> S
Catazone	Lc	64(1)-1-1-1-7	0,810	0,000	0,190	0,000

Tableau 4.5 : analyses des phases volatiles à la microsonde Raman

### IV.5.b. Physico-chimie des fluides et densités

Il est difficile à partir des seuls paramètres microthermométriques (incomplets) de déterminer les compositions des inclusions. On utilise donc la seule analyse Raman disponible pour calculer les compositions totales ; compte tenu de l'homogénéité des mesures, cette extrapolation n'est pas abusive et permet d'estimer les compositions des autres inclusions à partir des mesures

Type	Inclusion	densité g.cm <sup>-3</sup>	Fractions molaires				
			xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
64(1) cœur	64(1)-1-1-1-7	0.626	0.952	0.000	0.043	0.000	0.004
	64(1)-1-1-1-13	0.479	0.944	0.000	0.049	0.000	0.006
	64(1)-1-1-1-6	0.490	0.935	0.000	0.057	0.000	0.008
	64(1)-1-1-1-9	0.551	0.930	0.000	0.061	0.000	0.009
	64(1)-1-1-1-18	0.673	0.956	0.000	0.040	0.000	0.004
	64(1)-2a-1-5	0.490	0.934	0.000	0.058	0.000	0.008
	64(1)-2b-1-1	0.536	0.941	0.000	0.052	0.000	0.007
	64(1)-2-1b-13	0.439	0.931	0.000	0.060	0.000	0.009
64(2) bord	64(2)-2-1/1-C	0.581	0.946	0.000	0.047	0.000	0.007
	64(2)-2-1/1-H	0.666	0.959	0.000	0.037	0.000	0.004
	64(2)-2-1/1-J	0.536	0.940	0.000	0.051	0.000	0.009
	64(2)-2-1/II-C	0.551	0.928	0.000	0.060	0.000	0.012
	64(2)-2-1/II-E	0.490	0.933	0.000	0.057	0.000	0.010
	64(2)-2-1/II-O	0.485	0.938	0.000	0.053	0.000	0.009

Tableau 4.6 : compositions totales des inclusions de la catazone

mirothermométriques Le diagramme de Darimont et Heyen (1986) sur le système  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  montre que pour avoir une variation de  $1^\circ\text{C}$  sur  $T_{f\text{CO}_2}$  avec une densité comparable ( $0,12 \text{ g.cm}^{-3}$ ), il faut augmenter  $z_{\text{N}_2}$  d'environ 5%, ce qui indiquerait une composition volatile pour la zone externe d'environ 25%. C'est cette valeur qu'on utilisera pour calculer la composition totale des inclusions dans cette partie de l'échantillon.

En ce qui concerne la phase aqueuse dont la proportion en volume dans l'inclusion représente environ 40 à 50%, le problème de l'estimation de la salinité se pose à nouveau. On peut souligner une fois de plus que des valeurs de  $T_{f\text{cl}}$  autour de  $10^\circ\text{C}$  ne peut correspondre qu'avec une salinité nulle ou très faible ( $<1 \text{ wt\% eq. NaCl}$ ).

Les compositions totales et les densités totales des inclusions de la catazone sont données dans le tableau 4.6. La figure 4.17 est une représentation triangulaire de composition : il apparaît que l'apparente richesse de la phase volatile en  $\text{N}_2$  est infléchiée par la prise en compte du  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau, qui compte tenu du remplissage vapeur moyen, n'est plus négligeable. Les densités totales sont comprises entre  $0,47$  et  $0,66 \text{ g.cm}^{-3}$ .

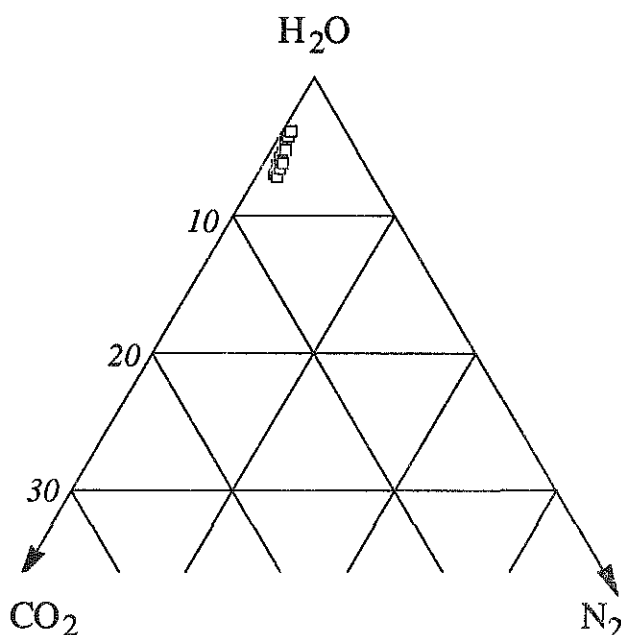


Figure 4.17 : composition des inclusions de la catazone

#### IV.5.c Champ P-T des familles d'inclusions fluides

Les inclusions observées dans la catazone sont exclusivement des liquides francs, et surtout des liquides sub-critiques. Les densités varient entre  $0,44$  à  $0,67 \text{ g.cm}^{-3}$ . La teneur en sel dissous est pratiquement nulle, et les teneurs en  $\text{N}_2$  sont encore plus faibles que celles de la mésozone. Ici encore  $\text{H}_2\text{S}$  n'a pas été observé. L'absence totale de méthane doit être souligné (tableau 4.5).

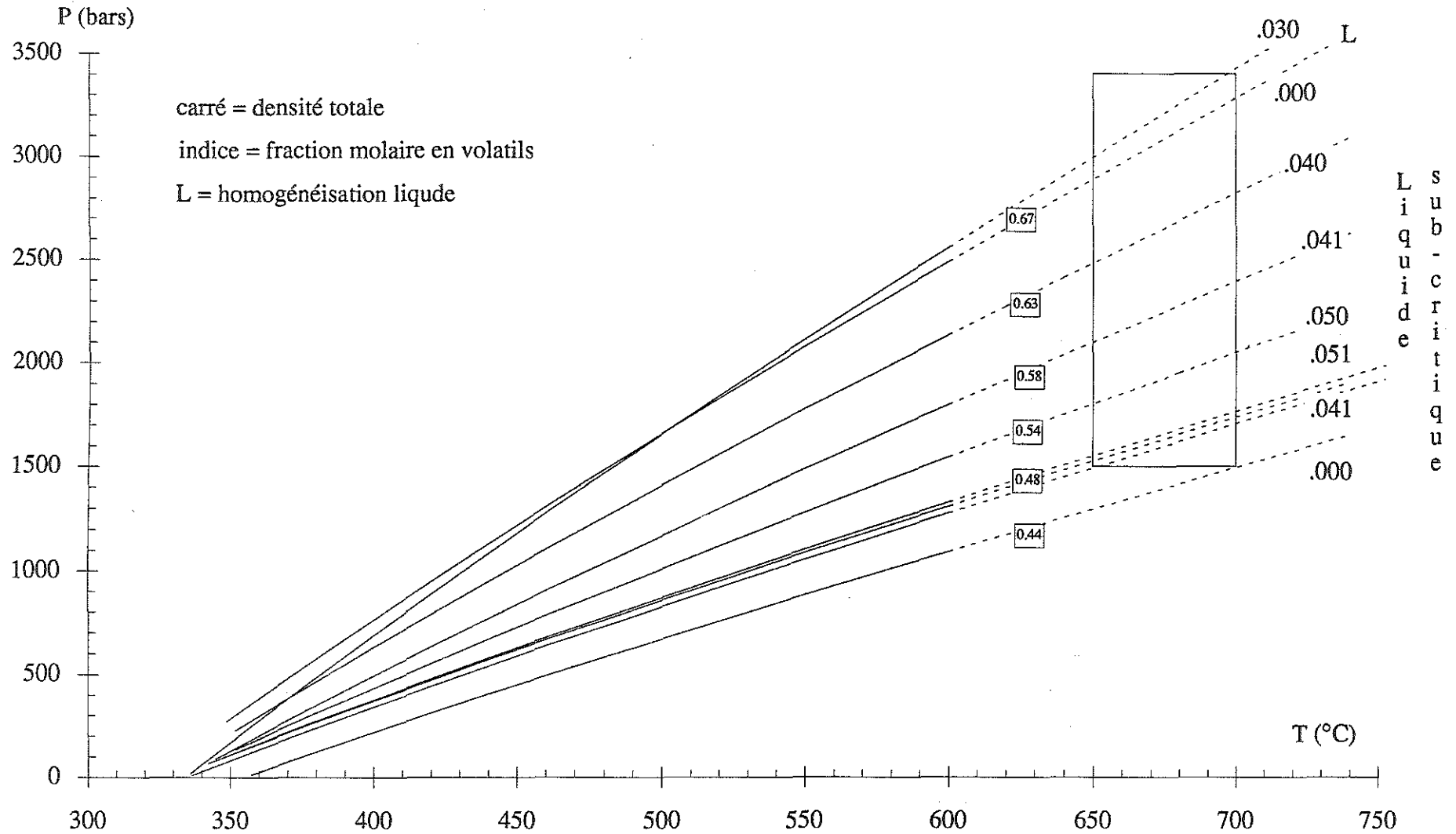


Figure 4.18 : isochores des inclusions de la catazone

Les isochores des fluides catazonaux sont représentés sur la figure 4.28. Ils sont sensiblement différents de ceux de l'épizone et de la mésozone et les pentes sont plus fortes.

En ce qui concerne les contraintes de température, il faut signaler que l'échantillon étudié a été prélevé dans un contexte catazonal avec une participation des liquides anatectiques. La gamme de température estimée est bien restreinte entre 675 et 700°C (fig. 4.2 et 4.18) par :

- 1) la transition andalousite-sillimanite et,
- 2) courbe solidus du système quartz-orthose-albite- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .

Les isochores dont les densités sont plus faibles (densité de 0,44 à 0,60  $\text{g.cm}^{-3}$ ) conduisent à des pressions fluides de l'ordre de 1,4 à 2,4 kbar, les isochores supérieurs atteignent pour ces températures des pressions de fluides jusqu'à plus de 3000 bars. Les conditions du point invariant sont données par l'intersection des courbes :

andalousite = sillimanite

muscovite + quartz = orthose + fluide + andalousite (en présence d'albite)

et ont été définies par Weibrod (1968) entre 610 et 630°C pour une pression de 2,0 à 2,5 kbar. Toutefois, compte tenu de l'imprécision sur la courbe andalousite = sillimanite, nous avons préféré prendre la courbe moyenne notée (2') sur la figure 4.2, plutôt que la courbe notée (2''). Ceci nous conduit à placer le point invariant andalousite-sillimanite-muscovite-orthose-quartz-fluide à 2,7 à 3,0 kbar.

Compte tenu du contexte (température élevée de 675 à 700°C, pression lithostatique de 2 à 2,5 kbar), les fractures se sont rapidement fermées et les fluides sont alors passés rapidement d'un régime de type hydrostatique à un régime lithostatique. Dans ces circonstances les inclusions ont piégé des fluides dont la pression a pu atteindre et même excéder celle du point invariant. L'éventail des isochores ne ferait alors qu'enregistrer une gamme de pression résultant essentiellement des mécanismes de piégeage à des températures globalement constantes (de 675 à 700°C).

## V. Conclusions sur le métamorphisme prograde

Les caractères physico-chimiques des fluides sont donnés dans le tableau 4.7. Les premiers fluides impliqués dans l'épizone sont des fluides à faible densité ( $d=0,30 \text{ g.cm}^{-3}$ ).



Ces fluides circulent en régime hydrostatique. Les fluides suivants (fluides Lc) sont plus difficiles à interpréter : soit une fermeture des veines avec augmentation de pression fluide ou bien système ouvert . Dans ce dernier cas, l'augmentation de pression serait due à l'introduction d'eau dans le système. Cette dernière hypothèse a été retenue (la composition globale du système s'enrichit en H<sub>2</sub>O et la densité augmente ( $d=0,6$  à  $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Les derniers fluides (Vc2) ont le même comportement que les fluides initiaux, à ceci près qu'on enregistre une importante augmentation de la teneur en azote. Il s'agit probablement d'une nouvelle ouverture, toujours à basse pression, associée à une modification de la composition (plus forte proportion de N<sub>2</sub>) avec une densité  $d \approx 0,30 \text{ g.cm}^{-3}$ . En outre, ces fluides pourraient provenir d'un important dégazage d'azote à la faveur d'un nouvel événement thermique, par exemple lors de la phase D4.

Les fluides s'enchainent sans discontinuité à partir de l'épizone. Dans la mésozone, les fluides sont des vapeurs carboniques semblables à celles de l'épizone de densité de  $0,3$  à  $0,4 \text{ g.cm}^{-3}$ . Du point de vue de la composition globale, on constate à ce stade une augmentation de la teneur en eau ; d'autre part, la teneur en azote est inférieure à celle de l'épizone. Il est remarquable que les isochores obtenus par Ramboz *et al.* (1985) sur la Drobie se calquent parfaitement sur celle obtenus à Saint-Laurent-les-Bains, à plusieurs kilomètres de distance ; par contre les compositions des fluides sont assez différentes et la densité de  $0,15$  à  $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

	Fractions molaires				dt g.cm <sup>-3</sup>
	xH <sub>2</sub> O	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>	
Epizone Vc1	0,720	0,200	0,011	0,050	0,30
Epizone Lc	0,840	0,130	0,003	0,027	0,60 à 0,70
Epizone Vc2	0,700	0,160	0,019	0,120	$\approx 0,30$
Mésozone	0,875	0,090	0,028	0,009	0,30 à 0,40
Catazone	0,940	0,050	/	0,008	0,45 à 0,65
Mésozone Serre-Courte (*)	0,750	0,180	0,011	0,057	0,15 à 0,20

\* Ramboz *et al.* (1985)

Tableau 4.7 : récapitulatif des compositions de densités des fluides du métamorphisme prograde

Les fluides catazonaux sont un peu particuliers dans la mesure où l'échantillon étudié se trouve dans un environnement un peu anatectique. On observe des pentes plus raides des isochores. Les isochores supérieurs atteignent pour les températures concernées ( $675$  à  $700^\circ\text{C}$ ) des pressions qui dépassent largement les conditions T-P du point invariant (andalousite-sillimanite-muscovite-orthose-quartz-fluide). Ces pressions fluides "anormales" résultent de la fermeture des fissures (passage du régime

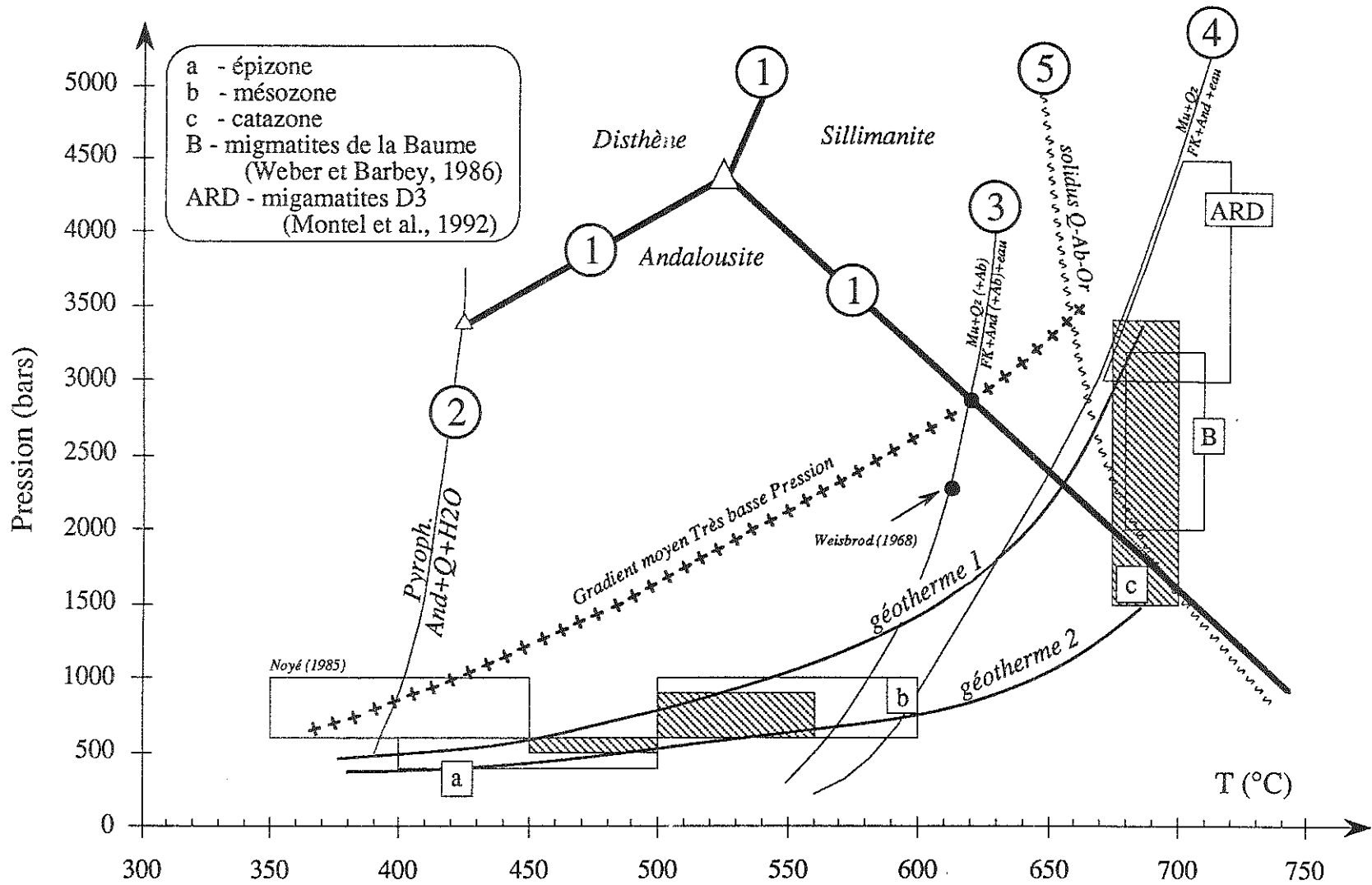


Figure 4.19 : géothermes obtenus à partir de l'étude des inclusions fluides en comparaison avec les données géothermobarométriques de Weber et Barbey (1986) et Montel *et al.* (1992)  
 (1) - courbes  $\text{And} \rightleftharpoons \text{Sill} \rightleftharpoons \text{Di}$  - (2) -  $\text{Pyroph.} \rightleftharpoons \text{And} + 3\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$  (Kerrick, 1968) - (3) -  $\text{Mu} + \text{Q} (+\text{Ab}) \rightleftharpoons \text{FK} (+\text{Ab}) + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$  - (4) -  $\text{Mu} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{FK} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (Day, 1973) - (5) - Solidus Q-Ab-Or-H<sub>2</sub>O (Merill *et al.*, 1970)

hydrostatique au régime lithostatique), ce qui conduit à des pressions fluides très élevées jusqu'à 3 kbar. L'éventail des isochores ne fait qu'enregistrer les mécanismes de piégeage à des températures constantes, de l'ordre de 670 à 700°C.

Finalement, on constate que depuis la base de l'épizone jusqu'à la catazone faiblement migmatitique, les fluides impliqués montrent systématiquement une teneur en eau croissante, aux dépens des volatils. La figure 4.19 présente un modèle d'évolution des conditions température-pression fluide. On constate une évolution croissante des conditions depuis les très faibles pressions fluides de l'épizone et la mésozone jusqu'aux fortes pressions de la catazone. A ce stade, les pressions estimées sont tout à fait compatibles avec les pressions déterminées par Wéber et Barbey (1986) dans les migmatites de la Baume (boîte [B]).

Les inclusions ont montré la présence des constituants H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en différentes proportions. Dans le système C-H-O, l'équilibre entre ces différents constituants est réalisé par la réaction



En considérant que l'équilibre est réalisé à l'intérieur des inclusions et en négligeant l'effet de la salinité, il est possible d'estimer la fugacité d'oxygène. Elle est donnée par l'équation :

$$f_{\text{O}_2} = \sqrt{\frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CH}_4}}} K^{(P,T)}$$

dans laquelle  $K^{(P,T)}$  est la constante d'équilibre de la réaction donnée par Ohmoto et Kerrick (1977) et les fugacités d'oxygène  $f_i$  sont données par les équations :  $f_i = x_i \cdot \gamma_i^{(P,T)}$ . Les coefficients d'activités  $\gamma_i^{(P,T)}$  sont donnés par Kerrick et Jacobs (1981) et Jacobs et Kerrick (1981a, 1981b). Les calculs ont été réalisés grâce au programme de J. Dubessy au C.R.E.G.U.

Le problème se pose d'estimer les conditions de pression et de température. Compte tenu des conditions thermobarométriques établies à partir des équilibres minéralogiques, on peut définir un chemin P-T probable. L'intersection de ce chemin avec les isochores donne une température et une pression auxquelles correspond les coefficients  $\gamma_i^{(P,T)}$  des constituants H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Dans l'épizone et la mésozone, l'évolution semble s'être faite à pression constante à faiblement décroissante. On considèrera une pression moyenne de 500 bars pour l'épizone et de 750 bars pour la mésozone ; c'est une pression tout à fait comparable à celle choisie par Ramboz *et al.* (1985). Les points de notre étude et ceux de Ramboz *et al.* (1985) sont reportés

sur la figure 4.20 : l'ensemble des points dessine une trajectoire décroissante des  $fO_2$  et des valeurs très proches du tampon QFM.

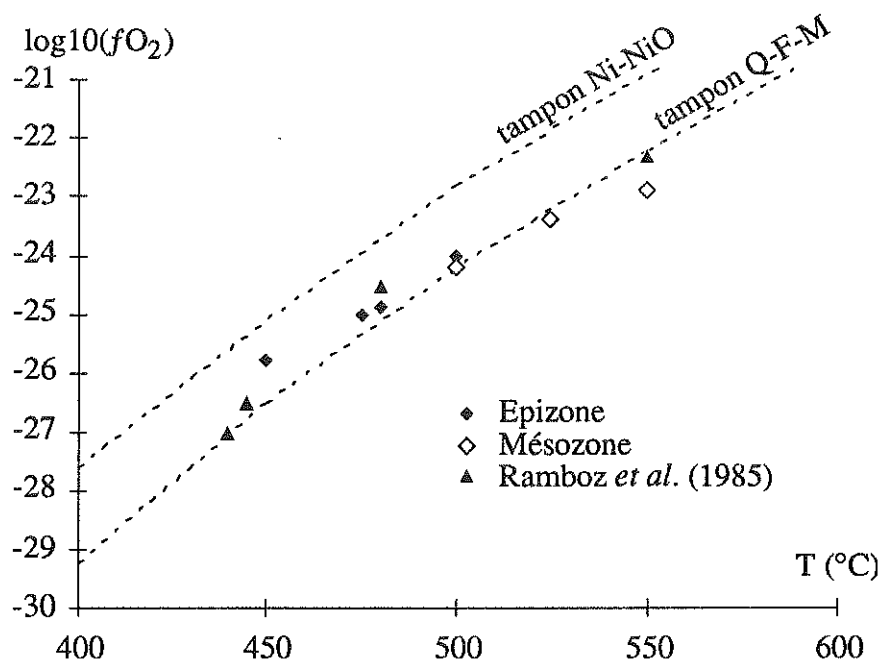


Figure 4.20 : diagramme T- $fO_2$  dans les contextes métamorphiques et les données de Ramboz et al. (1985). Tampons NiNiO et QFM (Robie et al., 1978 ; Huebner, 1971)

D'autre part, la présence de graphite dans la roche tamponne la fugacité d'oxygène. En effet, le graphite peut réagir avec l'oxygène selon la réaction :  $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ . Les inclusions à  $H_2O-CO_2-CH_4$  dans les contextes épi- à mésozonal sont donc conditionnées à des valeurs proches du QFM et par l'équilibre avec le graphite abondant dans les terrains paradérivés.

## Chapitre 5

### Fluides des Vaugnérites et Pegmatites associées

#### I. Les Vaugnérites du Sud-Est du Massif Central

##### I.1. Répartition générale des vaugnérites en Europe

Le terme de vaugnérite a été donné par Lacroix (1917) à une roche basique particulière de Vaugneray. Ce sont des roches basiques potassiques et magnésiennes qu'on retrouve tout au long de la zone interne de l'orogène hercynien (Michon, 1987). Elles s'échelonnent de l'Alsace jusqu'à la Corse en passant par les Vosges, le Morvan, le Lyonnais, le Massif Central et même dans les Alpes (massif de Belledonne). On trouve également des vaugnérites hyperpotassiques en bordure de la zone centre ibérique (Espagne), ainsi que des roches apparentées (durbachites) dans le massif de Bohême (Michon, 1987). D'autres roches voisines ont été découvertes en Bretagne (granodiorite de Plélanoff) et au nord du Portugal (Sabatier, 1980).

L'association minéralogique typique des vaugnérites comprend le plagioclase, la biotite, l'amphibole et/ou le diopside. L'apatite, le sphène et l'allanite sont des minéraux accessoires communs. Ce sont des roches à composition dioritique à monzodioritique caractérisées sur le plan chimique par une richesse en  $K_2O$  et  $MgO$  et sur le plan minéralogique par une abondance de minéraux hydroxylés (biotite et amphibole).

Dans le Massif Central, les vaugnérites sont particulièrement concentrées dans la partie Est (Vivarais et Cévennes) (Weisbrod, 1968 ; Weisbrod et Samama, 1974 ; Bellanger, 1980), mais on les trouve aussi dans le granite de la Margeride où elles forment un alignement net (Sabatier, 1980 ; Michon, 1987).

Elles affleurent dans deux types de contexte : les terrains métamorphiques et les granites. En domaine métamorphique, leur mode d'occurrence est différent selon le degré de métamorphisme. Dans les terrains catazonaux, elles forment des corps hectométriques ou des filons tandis que dans les migmatites, elles apparaissent plutôt sous forme de petites lentilles ou d'enclaves. Dans le quart sud-est du Massif Central Français (dôme du Velay et formations circumvoisines), les vaugnérites sont affectées plus ou moins par la déformation 3, jamais par l'évènement 2 (Weisbrod *et al.*, 1980). Les vaugnérites associées aux granites se retrouvent tant dans le granite anatectique du Velay que dans les granites intrusifs en massifs circonscrits (Tournon, Tanargue, Margeride, Mont Lozère, Rocles). Dans le granite de la Margeride, elles forment des sills d'extension kilométrique remarquables (Sabatier, 1991).

Dans les formations métamorphiques des séries cévenoles (épizone et mésozone), on constate, lors de l'évènement D3, la présence d'intrusions basiques alcalines avec des structures évoluant depuis les vagnérites jusqu'aux lamprophyres en passant par des lamprovaugnérites. Toutes ces roches ont en commun la même composition chimique générale.

Leur origine magmatique est maintenant admise de tous les auteurs et leur gisement parfois filonien, la présence d'enclaves et de xénolites, le métamorphisme de contact qu'elles développent dans leur encaissant (anomalies thermiques locales), les faciès de cumulats sont autant de preuves de leur origine profonde. Elles forment avec les granites calco-alcalins potassiques un exemple d'association acide-basique (Sabatier, 1980 ; Michon, 1987).

## I.2. Minéralogie des vagnérites

L'association typique des vagnérites comprend le plagioclase, la biotite et l'amphibole.

Le plagioclase est une andésine, mais il est généralement zoné avec un cœur riche en calcium (andésine) et une bordure d'oligoclase.

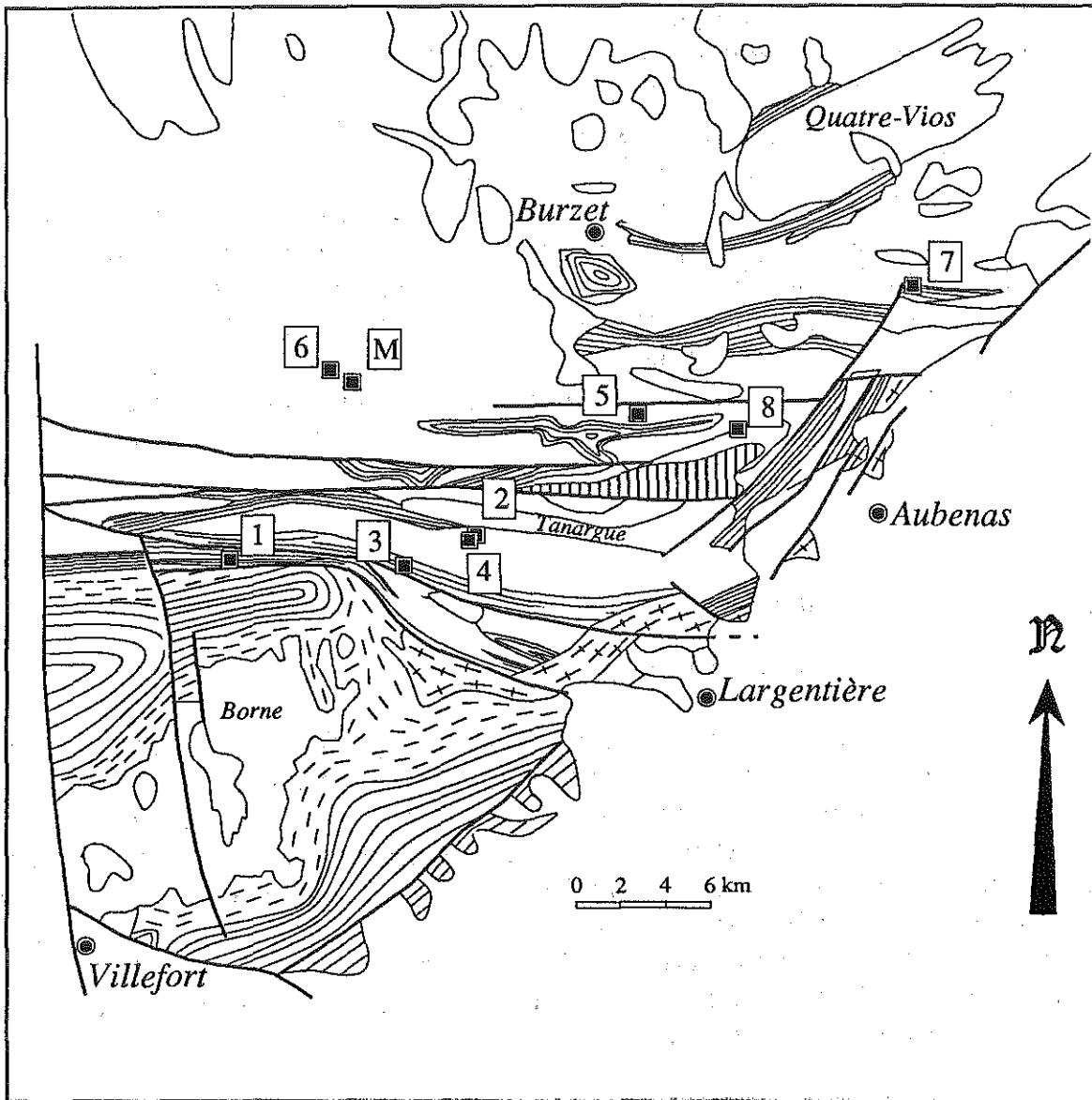
La biotite est la phase ferro-magnésienne la plus abondante, parfois la seule présente (faciès stavritique dans les sills du granite de Rocles [Bellanger, 1980]). Elle constitue le plus souvent des lamelles automorphes, parfois elle se présente aussi en gouttelettes. Il s'agit d'une biotite magnésienne titanifère, voire d'un phlogopite dans les faciès les plus magnésiens.

L'amphibole est de type hornblende actinolitique généralement automorphe, parfois en agrégats.

Le clinopyroxène est présent en faible quantité : il s'agit d'un diopside ou d'une salite. L'orthopyroxène a été découvert dans un cas unique (Montel, 1988).

Parmi les minéraux blancs, outre le plagioclase, on trouve aussi le quartz et le feldspath alcalin en faibles quantités et toujours en position intersticielle. Le feldspath alcalin est le plus souvent de type orthose, rarement du microcline.

Parmi les minéraux accessoires, l'apatite prismatique est très abondante et on trouve aussi le sphène souvent squelettique. L'allanite est souvent présente, presque toujours métamicté. Les biotites contiennent souvent des inclusions de zircon. Sphène, allanite et zircon développent toujours des halos pléochroïques dans la biotite. Des sulfures (apparemment primaires, pyrrhotite, pyrite,...) sont également observés en inclusions de petits globules dans les pyroxènes.



- |   |  |                         |
|---|--|-------------------------|
| 1 | Route de St-Laurent (V89-36b) et Coste Longe (37b) | } Vagnérites            |
| 2 | Crête du Chantor (V89-2a)                          |                         |
| 3 | Route de Loubarette (V89-11d)                      | } Pegmatites vagnérites |
| 4 | Crête du Chantor (V89-6a)                          |                         |
| 5 | Meyras-Haut Ségur (V89-1)                          |                         |
| 6 | Pei Plot (V89-14e)                                 |                         |
| 7 | Genestelle (V90-20)                                |                         |
| 8 | Cournialet (V90-9b)                                |                         |
| M | Pegmatite de Mayres                                |                         |
- (Weisbrod et Poty, 1975)

Figure 5.1 : carte d'échantillonnage

Le caractère primaire de la biotite a été démontré tant par observation des relations texturales (Bellanger, 1980) que par travaux expérimentaux (Montel et Weisbrod, 1986). Mais ces deux derniers auteurs ont prouvé expérimentalement que la biotite cristallise avant le pyroxène. L'ordre de cristallisation d'un magma riche en  $K_2O$  et  $MgO$  est en général le pyroxène suivi de biotite sauf à des pressions supérieures à 10 kbars où l'ordre est inversé. Toutefois, pour que l'olivine reste dans la phase liquidus au moment de la cristallisation des phases et n'apparaisse dans la roche (ce qui est le cas des vaugnérites), il faut que la pression n'excède pas 30 kbars. Quoiqu'il en soit, l'observation de petites gouttes arrondies de micas incluses dans les pyroxènes, montre à l'évidence que le premier minéral à cristalliser est une biotite magnésienne très précoce, dont on ne reconnaît que quelques reliques blindées.

## II. Fluides des vaugnérites

### II.1. Echantillons étudiés

Trois échantillons ont été prélevés (fig. 5.1). Tous les échantillons correspondent à des boules, lentilles ou poches de quartz. Ces éléments sont considérés comme des résidus de l'encaissant qui ont été nécessairement incorporé dans le liquide vaugnéritique. Les fluides piégés sont les fluides de la vaugnérite ; ils ne sont pas primaires puisque les boules de quartz ne résultent pas de la cristallisation de la roche. Mais, compte tenu des très fortes températures de formation de la vaugnérite (900 à 1000°C, Montel et Weisbrod, 1986), tous les fluides antérieurs au passage au sein du magma vaugnéritique ont été "lavés".

- Vaugnérite de la route de Saint-Laurent-les-Bains : l'échantillon V89-36b provient de la route de Saint-Laurent-les-Bains ( $X=730,0$  ;  $Y=3256,9$ ). Il s'agit d'une masse vaugnéritique en forme d'oignon, présentant une schistosité sur la périphérie alors le cœur est massif. L'encaissant est constitué de gneiss fins ardéchois et le contact vaugnérite-gneiss se fait par l'intermédiaire par une frange de mobilisat quartzo-feldspathique (Bellanger, 1980). La minéralogie comprend l'actinote abondante, la biotite xénomorphe, le plagioclase xénomorphe et pœcilitique, le quartz. Le sphène forme de très grands cristaux et l'apatite est présente en petits prismes trapus. Une ocelle de quartz a été prélevée et a fait l'objet d'une analyse microthermométrie. Elle est constituée de cristaux de quartz à extension ondulante. Les cristaux sont repris dans des phénomènes de recristallisation.

- Vaugnérite de Coste-Longe : l'échantillon V89-37b provient de l'affleurement du lieu-dit Coste Longe, près de Saint-Laurent-les-Bains ( $X=731,6$  ;  $Y=3256,4$ ). On observe un sill de vaugnérite grossière qui constitue un mur en surplomb de la rivière de la Borne. Son encaissant est



constitué de gneiss fins. Bellanger (1980) a noté que le contact avec l'encaissant se fait soit par l'intermédiaire d'une vaugnérite à grain moyen, soit tectoniquement. Les gneiss de cette région sont atteints par une intense fracturation, mais ne sont pas atteints par l'anatexie vellave (Bellanger, 1980). Les vaugnérites de Coste Longe sont interprétées par ce dernier auteur comme des morceaux d'un corps vaugnéritique plus grand qui aurait été disloqué. Du point de vue de la minéralogie, le faciès grossier comprend la biotite, l'actinote, le plagioclase pœcilitique, le quartz et l'apatite. L'échantillon V89-37b est une ocelle de quartz extraite du faciès grossier et se compose de porphyroblastes de quartz entourés de nombreux néoblastes de recristallisation. L'importance de la recristallisation est considérable et seules quelques plages de quartz apparaissent limpides.

- Vaugnérite de la Crête du Chantor : des affleurements de vaugnérites ont été notés par Bellanger (1980) dans la série métamorphique du Tanargue et plus particulièrement sur la route reliant Valos et Valousset (près du village de Laboule). Ces vaugnérites forment des sillons étirés dans la foliation générale de l'encaissant constitué de leptynites et de gneiss œillés. L'anatexie disloque en partie le gisement au moment où le matériau était en partie consolidé (Bellanger, 1980). Une boule de quartz dans une vaugnérite massive (V89-2a) provient de la Crête du Chantor, le long de la route forestière partant de la crête du Tanargue et descendant vers Valos et Laboule (X=745,0 ; Y=3258,0). Il existe le long du chemin plusieurs masses vaugnéritiques parfois associées à des pegmatites, affleurant au sein d'un encaissant constitué de gneiss œillés. L'échantillon (V89-2a) est une enclave quartzo-feldspathique dans une vaugnérite schistosée. Macroscopiquement, l'échantillon se présente sous forme d'alternances d'yeux clairs enveloppés dans une schistosité biotitique. La biotite souvent très chloritisée est la phase principale. Le quartz est affecté de phénomènes de recristallisation; il subsiste de grandes plages de quartz limpides à extinction fortement ondulante. Les porphyroblastes de quartz montrent une extinction roulante avec des bandes de largeur non constante. Le plagioclase est complètement séricitisé. Des biotites sont présentes dans les fractures : elles sont chloritisées et les plaquettes apparaissent courbes. Souvent, les clivages de ces minéraux sont écartés par la présence d'oxydes rougeâtres. De petites lamelles non déformées de biotite sont présentes en inclusion dans les quartz. On trouve fréquemment dans les quartz des paquets de fibres de rutile.

## II.2. Typologie des inclusions fluides rencontrées

Plusieurs échantillons ont été observés, mais beaucoup ont été rejetés, compte tenu de l'importance des phénomènes de recristallisation et de l'abondance de fluides tardifs (qui se sont relégués purement aqueux) qui ont tendance à tout effacer des familles antérieures. Les familles précoces ont été observées généralement au cœur de porphyroblastes dans des zones limpides, mais leur abondance reste limitée.

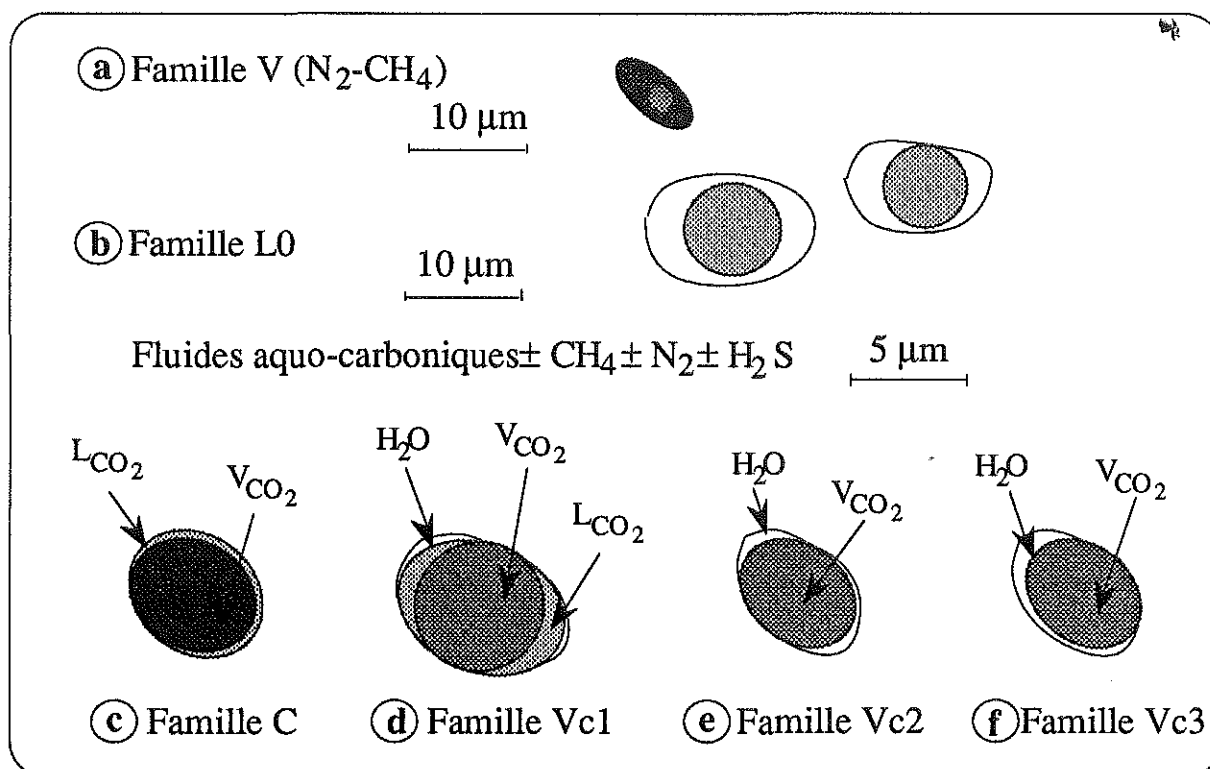


Figure 5.2 : typologie des inclusions fluides des vaugnérites

### II.2.a. Famille V

Cette famille (fig. 5.2, a) a été observée dans l'échantillon V89-37b. Elle est composée de grosses inclusions isolées (15 µm) entièrement remplies de vapeur, d'aspect sombre.

### II.2.b. Famille L0

Cette famille (fig. 5.2, b) est caractérisée par des inclusions de taille relativement grande (15 µm), avec un remplissage variable entre 40 et 70%. Elles se répartissent dans des plans de très courte extension ou sont isolées. Elles ont des formes en général régulières, mais peuvent aussi présenter des digitations.

### II.2.c. Famille Vc

Cette famille se présente dans tous les types de vaugnérites étudiées. Ce sont des inclusions en général de petite taille (5-8 µm), répartie dans des plans, avec un remplissage vapeur relativement important (de 80 à 100%). Une phase LCO<sub>2</sub> peut être présente à température ambiante ou apparaître au cours de la microthermométrie. L'importance relative des phases présentes a nécessité de subdiviser cette famille en 3 sous-familles.

- Type C : il n'a été mis en évidence que dans certaines vaugnérites (V89-37b). Elle est caractérisée par des inclusions de petite taille (7-10 µm),

d'aspect sombre, à formes souvent simple, mais parfois compliquée par des digitations (fig. 5.2, c). Elles apparaissent monophasées, mais se sont révélées biphasées ( $L_{CO_2}+V_{CO_2}$ ) à basse température. Ces inclusions ont un mode d'occurrence particulier : elles se présentent soit en nuages diffus, soit en fractures planes de faibles dimensions dispersées sur l'ensemble de l'échantillon. On les observe dans les phénocristaux limpides des vaugnérites peu affectés par les familles d'inclusions aqueuses tardives.

- Type Vc1 : les inclusions de ce type apparaissent monophasées à température ambiante, mais un liquide carbonique apparaît à basse température (fig. 5.2, d). La présence de clathrates indique l'existence d'un ménisque invisible d'eau, avec un remplissage inférieur à 10% selon les calculs de Guillot (1989).

- Type Vc2 : le ménisque d'eau dans ce type est visible, particulièrement dans les digitations. La phase liquide carbonique n'est jamais visible au cours du cycle microthermométrique (fig. 5.2, e).

- Type Vc3 : ces inclusions sont observables dans les amandes de quartz de certaines vaugnérites (échantillon V89-2a). Ce sont des inclusions biphasées ( $L_{aq}+V_{CO_2}$ ) riches en vapeur ( $R_v > 80\%$ ), de petite taille (10-15  $\mu m$ ), très sombres d'aspect, à forme régulière le plus souvent, mais parfois aussi avec des digitations qui peuvent être considérées comme des restes d'étranglements (fig. 5.2, f). Elles se répartissent suivant des plans très denses, parallèles entre eux. On trouve ces plans dans les phénocristaux "propres" pas trop perturbés par les générations aqueuses postérieures.

#### II.2.d. Inclusions L1

Ces inclusions sont présentes dans tous les échantillons et on les retrouve dans tous les autres contextes (pegmatites, zones métamorphiques, granites). Elles sont remarquables par leur homogénéité. Elles présentent des formes régulières (ovales, arrondies), mais les étranglements sont fréquents. Dans les vaugnérites, leur très grande abondance fait qu'elles ont tendance à tout effacer ce qui leur est antérieur.

#### II.3. Essai de chronologie relative

La disposition des inclusions C en petits nuages composés de quelques inclusions suggèrent une antériorité de ce type sur les autres et leur confèrent un caractère primaire. Un critère d'intersection montre clairement la postériorité des inclusions L0 sur les inclusions C. La position des V est peu claire car leur mode de gisement isolé ne permet pas de préciser leur ordre d'occurrence.

#### II.4. Caractérisation microthermométrique

##### II.4.a. Famille V

Cette famille s'est révélée très difficile d'étude. Dans les inclusions monophasées, aucune transition de phase n'est observable dans la gamme de température couverte par l'appareillage. Toutefois, dans une seule inclusion de taille relativement importante (20  $\mu\text{m}$ ), un liquide est apparu vers  $-120^\circ\text{C}$  et l'homogénéisation s'est produite en phase vapeur à  $-113,6^\circ\text{C}$  (de façon reproductible). Cette observation suggère un système  $\text{CH}_4\text{-N}_2$ .

#### II.4.b. Famille L0

Dans les inclusions biphasées, les seules transitions de phases observables sont la fusion de la glace (entre  $-3,0$  et  $-4,0^\circ\text{C}$ , fig. 5.3, hist A) et l'homogénéisation totale (entre  $400$  et  $450^\circ\text{C}$ , fig. 5.3, hist B). Cette famille n'a montré de phase carbonique, ni d'hydrate à aucun moment du cycle de refroidissement. Les homogénéisations totales ont lieu soit en phase liquide soit quelquefois en phase critique.

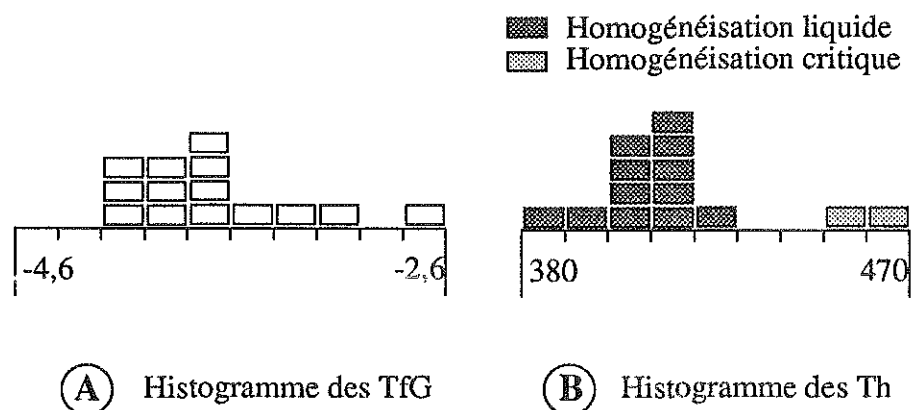
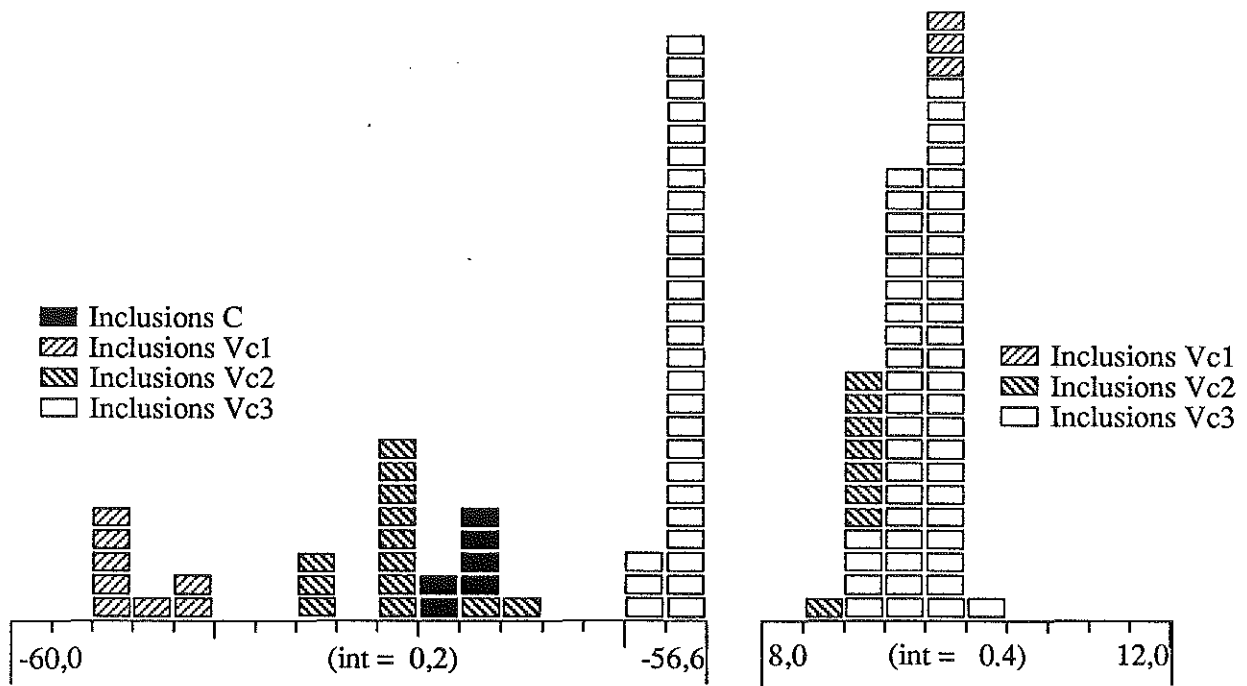


Figure 5.3 : histogrammes des inclusions L0

#### II.4.c. Famille Vc

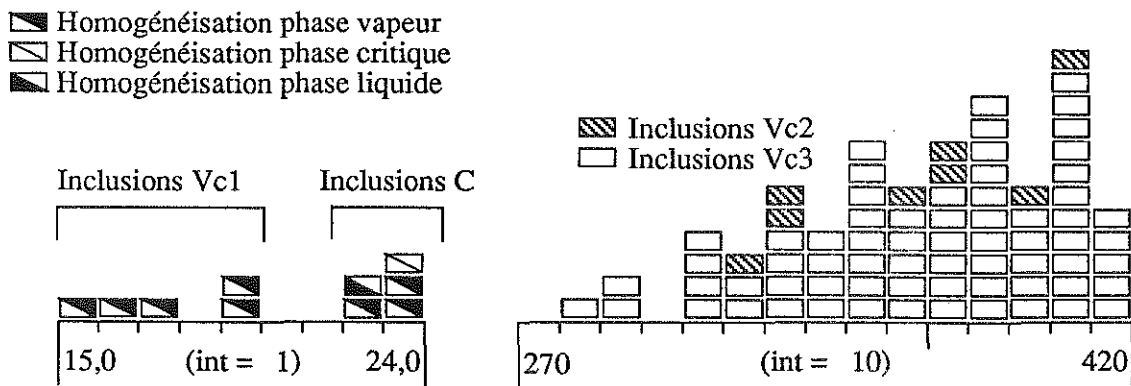
- Type C - Ces inclusions sont caractérisées par l'apparition d'une phase liquide carbonique au cours du cycle microthermométrique. A basse température, la fusion de la phase carbonique solide est facilement mesurable entre  $-58,0$  et  $-57,6^\circ\text{C}$  (fig. 5.4, hist A). Les températures d'homogénéisation de la phase carbonique, toujours en phase vapeur, se situent entre  $22$  et  $24^\circ\text{C}$  (fig. 5.4, hist C). Aucun clathrate n'a été mis en évidence, ce qui traduit l'absence de liquide aqueux.

- Types Vc1, Vc2 et Vc3 : ces types sont marqués par la présence d'une phase aqueuse, soit directement observable (Vc2 et Vc3), soit mise en évidence par la présence de clathrates (Vc1).  $\text{TfCO}_2$  est comprise entre  $-59,6$  et  $-56,6^\circ\text{C}$ ; cette dernière valeur caractérise d'ailleurs les inclusions Vc3 (fig. 5.4, hist A). Les clathrates disparaissent entre  $8,2$  et  $10,3^\circ\text{C}$  (fig. 5.4, hist B). L'homogénéisation de la phase carbonique, en phase vapeur, est visible dans le



**(A) Histogramme des TfcO<sub>2</sub>**

**(B) Histogramme des TfcI**



**(C) Histogramme des ThCO<sub>2</sub>**

**(D) Histogramme des Th**

Figure 5.4 : histogrammes des inclusions des vaugnérites

type Vc1 : les températures se situent entre 15 et 20°C (fig. 5.4, hist C). Le CO<sub>2</sub> solide dans les Vc2 et Vc3 nucléé toujours sur le ménisque de la bulle, ce qui nous permet d'affirmer que dans tous les cas, la phase liquide carbonique est présente, mais pas visible.

Les Th ont pu être mesurées dans les Vc2 et Vc3 dans lesquelles la phase aqueuse est bien visible. La fourchette des mesures est très large, comprise entre 280 et 420°C mais la majorité des mesures se situe entre 370 et 410°C (fig. 5.4, hist D).

## II.5. Physico-chimie des fluides

### II.5.a Inclusions V

Les inclusions V ont fait l'objet d'analyses Raman (tableau 5.1) : elles ont montré comme seuls constituants volatils CH<sub>4</sub> (64 mol%) et N<sub>2</sub> (36 mol%). L'inclusion qui a été analysée est celle qui présente une démixtion à -113,6°C. En combinant les données de l'analyse Raman avec la température d'homogénéisation de la phase volatile dans le diagramme CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> donné par Van den Kerkhof (1988) (fig. 5.22, p. 121), il est possible d'en déduire le volume molaire (210 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) et donc la densité (0,073 g.cm<sup>-3</sup>).

### II.5.b. Inclusions L0

Le Raman a mis en évidence CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> dans des proportions moyennes 70:30 mol% mais aucune trace de CO<sub>2</sub>. La mise en évidence de ces composés est étonnante car aucune démixtion à très basse température n'a été observée de même qu'aucun hydrate ne semble être apparu au cours des manipulations.

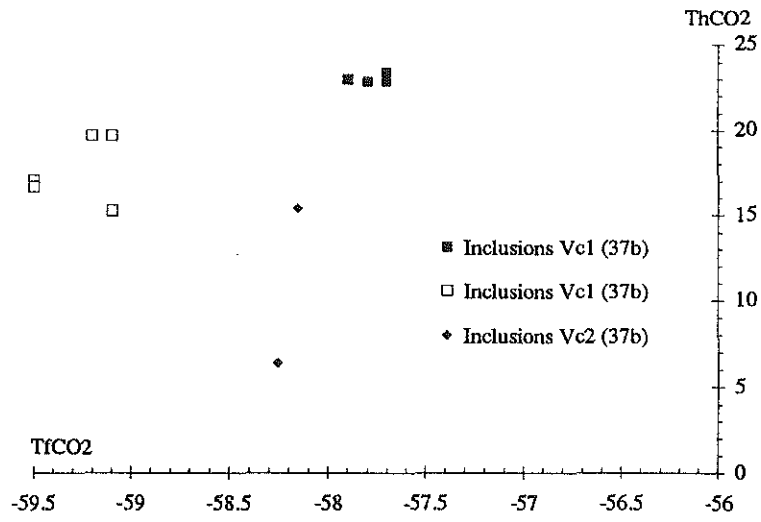
### II.5.b Inclusions Vc

Le diagramme TfCO<sub>2</sub>-ThCO<sub>2</sub> (fig. 5.5, diag A) des inclusions carboniques montre plusieurs groupes des mesures. Les inclusions C forment un groupe assez homogène alors que les inclusions triphasées Vc1 montrent des TfCO<sub>2</sub> beaucoup plus basses (-59.0/-59.9°C). Les rares mesures sur les Vc2 forme un groupe à ThCO<sub>2</sub> plus basses et TfCO<sub>2</sub> plus hautes. Les Vc3 n'ont pas permis de mesurer de ThCO<sub>2</sub> mais elles sont sans doute très basses ; les TfCO<sub>2</sub> sont quant à elles rigoureusement égales à -56,6°C.

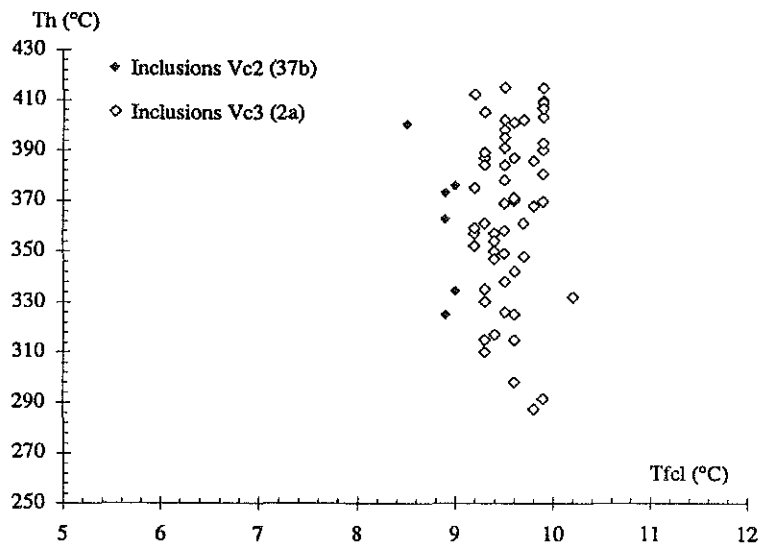
Le diagramme TfCO<sub>2</sub>-Tfcl (fig. 5.5, diag C) montre que les larges variations de TfCO<sub>2</sub> ne se répercutent pas sur Tfcl et qu'elles ne se corrèlent donc pas avec de larges variations de compositions de la phase volatile. C'est ce qui a été constaté au Raman.

Les densités et les xCO<sub>2</sub> correspondantes peuvent être estimées à partir de la simulation des équilibres de phases dans le système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (Heyen *et al.*, 1982) en première approximation. Dans le cas des inclusions sans phase

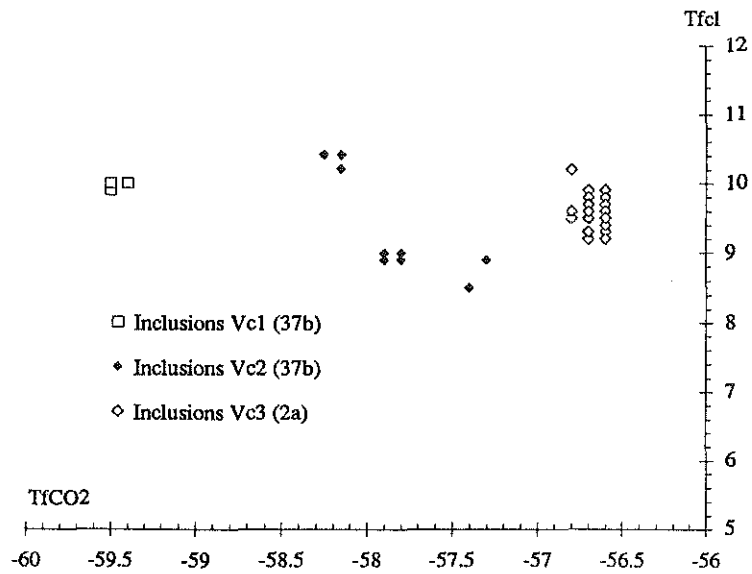
Figure 5.5 : diagrammes de corrélation des fluides des vaugnérites



A - Diagramme TfCO2-ThCO2 des inclusions carboniques



B - Diagramme Tfcl-Th des inclusions carboniques



C - Diagramme TfCO2-ThCO2 des inclusions carboniques

aqueuse détectable, les calculs indiquent des densités moyennes de 0,36 g.cm<sup>-3</sup> pour une fraction molaire de CO<sub>2</sub> de 0,9. Cette dernière valeur est tout à fait comparable avec les résultats des analyses Raman données dans le tableau 5.1.

Type	Echant.	inclusion	Fraction molaire dans la phase volatile			
			zCO <sub>2</sub>	zCH <sub>4</sub>	zN <sub>2</sub>	zH <sub>2</sub> S
V	37b-7-2	a	0,000	0,641	0,359	traces
L0	37b-6-1	d'	0,000	0,662	0,338	0,000
	37b-6-1	h'	0,000	0,724	0,276	0,000
C	37b-6-1	e	0,898	0,042	0,060	0,000
	37b-6-1	b	0,900	0,046	0,054	0,000
Vc1	37b-8-1	f	0,877	0,048	0,061	0,014
	37b-8-1	e	0,868	0,053	0,066	0,013
Vc2	37b-7-1	h	0,882	0,118	0,000	0,000
	37b-7-1	i	0,884	0,080	0,036	0,000
Vc3	2a-1-1	h	1,000	0,000	0,000	0,000

Tableau 5.1 : compositions des phases volatiles des inclusions mesurées à la microsonde Raman

En ce qui concerne les Vc1, les mesures microthermométriques ne permettent pas de déterminer les densités et les xCO<sub>2</sub> des inclusions : les courbes correspondant à TfCO<sub>2</sub> et à ThCO<sub>2</sub> ne s'intersectent pas. L'explication proposée est que la présence de clathrates à TfCO<sub>2</sub> rend inutilisable le diagramme du système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de Heyen *et al.* (1982). Selon Ramboz (1980), dans un système à plusieurs volatils, la présence de clathrates à la fusion du CO<sub>2</sub> solide modifie la composition de la phase LCO<sub>2</sub> : les clathrates enrichissent vraisemblablement le liquide carbonique en volatils autres que CO<sub>2</sub>. Le résultat observé consiste alors en TfCO<sub>2</sub> abaissées par rapport au cas où les clathrates sont absents et l'utilisation du diagramme du système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> aboutit à des incohérences. La seule façon de déterminer la composition de la phase volatile est alors la microsonde Raman (Ramboz, 1980). La comparaison des analyses à la microsonde Raman pour les deux types d'inclusions C et Vc1 est donnée dans le tableau 5.1. Il apparaît clairement que la composition des 2 types d'inclusions est la même. La variation brutale des TfCO<sub>2</sub> entre le type C et le type Vc1 (fig. 5.5, diag A) n'est pas liée à une variation de composition du contenu volatil mais à la nucléation de clathrates qui déprime TfCO<sub>2</sub>.

On reporte dans le diagramme de simulation des équilibres de phase dans le système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (Heyen *et al.*, 1982) la composition donnée par la microsonde Raman (xCO<sub>2</sub>=0,9) et en la combinant avec ThCO<sub>2</sub>, on parvient à estimer la densité de la phase volatile. La densité de la phase volatile ainsi déterminée est plus faible que dans le cas des inclusions sans présence de phase aqueuse (inclusions C). Une première évolution notable est donc la diminution



de la densité de la phase volatile entre les inclusions C et les inclusions Vc1. La composition de la phase volatile reste constante d'un type d'inclusions à l'autre.

La seconde évolution concerne la phase aqueuse. Cette phase occupe dans les inclusions des proportions variables (<5 % dans les Vc1 jusqu'à 50 % dans les Vc2 et Vc3). Aucune mesure de fusion de glace n'a pu être faite; toutefois, les valeurs de Tfcl (entre 8 et 10,5°C) nous conduiraient à donner une valeur de la salinité inférieure à 7 % (Collins, 1979). Cette valeur n'est qu'une estimation car la présence de volatils tel que N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S ne permet pas de déterminer correctement la salinité à partir de Tfcl. Toutefois, l'influence contraire de CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> donne un sens à cette estimation.

Dans le type Vc3, les TfCO<sub>2</sub> sont invariablement égales à -56,6±0,1°C, ce qui suggère l'absence de tout autre volatil que CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur. Cette conclusion est confirmée par l'analyse Raman (tableau 5.1). Le diagramme Tfcl-Th des inclusions Vc3 (fig. 5.5, diag B) montre un vaste nuage de points étalés suivant les Th. Cet étirement des Th est lié d'une part aux erreurs sur les mesures d'homogénéisation en phase vapeur (±10°C), mais surtout aux phénomènes post-piégeage (les étranglements sont souvent mis en évidence optiquement par des digitations). Les variations de Tfcl dans un intervalle de 1°C sont sans doute liées à des variations de densité plutôt qu'à la salinité : la densité maximale estimée à partir de critères géométriques nous conduit à envisager des ThCO<sub>2</sub> virtuelles de l'ordre de -5°C, ce qui permet d'affirmer que la fusion des clathrates se fait en absence de LCO<sub>2</sub>, donc à des températures inférieures à 10°C (Collins, 1973 ; Thiery, 1990). On considèrera la salinité de ces inclusions comme nulle. Les inclusions Vc2 reportées dans le même diagramme présentent des Tfcl légèrement plus basses que les Vc3, ceci étant peut-être lié à un effet de salinité.

L'utilisation de l'abaque donnée dans le paragraphe II.3.e. du chapitre 1 permet de donner une densité maximale de la phase volatile. Pour un rayon moyen de la bulle de vapeur de 6 µm, la densité maximale est de 0,25 g.cm<sup>-3</sup>. En utilisant les données de Thiery (1990) sur l'équilibre L<sub>aq</sub>+VCO<sub>2</sub>+clathrate, on aboutit à une estimation de la densité de 0,09 à 0,12 g.cm<sup>-3</sup>.

## II.6. Compositions totales des inclusions

Le tableau 5.2 donnent les compositions totales des différentes calculées à partir des données microthermométriques et des analyses Raman (les inclusions en italique ont fait l'objet d'une analyse Raman). Les calculs ont été réalisés grâce aux équations données par Ramboz (1980). La densité totale de chacune des inclusions est donnée également.

Les diagrammes 5.6 et 5.7 sont des représentations des compositions des différentes familles. Nous y observons des compositions où CO<sub>2</sub> est le constituant majoritaire (toujours supérieur à 80 mol % en volatils). Dans les vaugnérites (fig. 5.6), deux pôles se distinguent : l'ensemble des inclusions

C, Vc1 et Vc2 avec une composition 80:10:10 et le groupe des Vc3 avec une composition 100:0:0. L'évolution des familles des vaugnérites se manifeste donc par la disparition des constituents CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>.

Type	if	H <sub>2</sub> O	NaCl	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	dt
V	37b-7-2-a	0,000	0,000	0,641	0,359	traces	0,073
C	37b-6-I-a	0,000	0,000	0,900	0,100	0,000	0,220
	37b-6-I-b	0,000	0,000	0,900	0,046	0,054	0,218
	37b-6-I-c	0,000	0,000	0,900	0,100	0,000	0,219
	37b-6-I-e	0,000	0,000	0,898	0,042	0,060	0,219
	37b-6-I-f	0,000	0,000	0,900	0,100	0,000	0,220
Vc1	37b-8-I-e	0,369	0,006	0,557	0,030	0,039	0,251
	37b-8-I-f	0,347	0,006	0,570	0,034	0,043	0,270
Vc2	37b-7-1-h	0,601	0,004	0,350	0,045	0,000	0,245
	37b-7-1-i	0,604	0,004	0,349	0,030	0,014	0,245
Vc3	2a-1-I-a	0,853	0,000	0,147	0,000	0,000	0,348
	2a-1-I-b	0,820	0,000	0,180	0,000	0,000	0,302
	2a-1-I-e	0,853	0,000	0,147	0,000	0,000	0,348
	2a-1-II-j	0,842	0,000	0,158	0,000	0,000	0,286
	2a-1-III-j	0,876	0,000	0,124	0,000	0,000	0,329

Tableau 5.2 : composition des fluides des vaugnérites

La composition globale des inclusions est donnée dans le diagramme triangulaire 5.7 (H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>). Les familles se placent pratiquement le long du joint CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, NaCl représentant dans tous les cas moins de 1%. L'évolution C-Vc1-Vc2-Vc3 se fait par un enrichissement progressif en H<sub>2</sub>O passant ainsi de 100% CO<sub>2</sub> (plus toutefois CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>) pour les inclusions C à 15% CO<sub>2</sub> pour les Vc3. Les évolutions déjà observées lors de l'analyse des diagrammes de corrélation des paramètres microthermométriques se confirment : il avait été constaté une diminution progressive de la densité de la phase carbonique marquée par des ThCO<sub>2</sub> de plus en plus basses voire non mesurables, et l'augmentation progressive du remplissage liquide, c'est-à-dire du constituant H<sub>2</sub>O.

## II.7. Isochores

Les isochores des inclusions C ont été déterminées à partir des données de Kerrick et Jacobs (1981) pour le système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. La présence de N<sub>2</sub> en faible quantité n'a pas été considérée; les propriétés de N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont très similaires et les isochores n'ont que peu de différences (Holloway, 1981).

En ce qui concerne les inclusions aquo-carboniques des vaugnérites, leur comportement P-T a été modélisé à partir des équations données par Bowers et Helgeson (1983). La figure 5.8 représente les isochores des différentes familles d'inclusions.

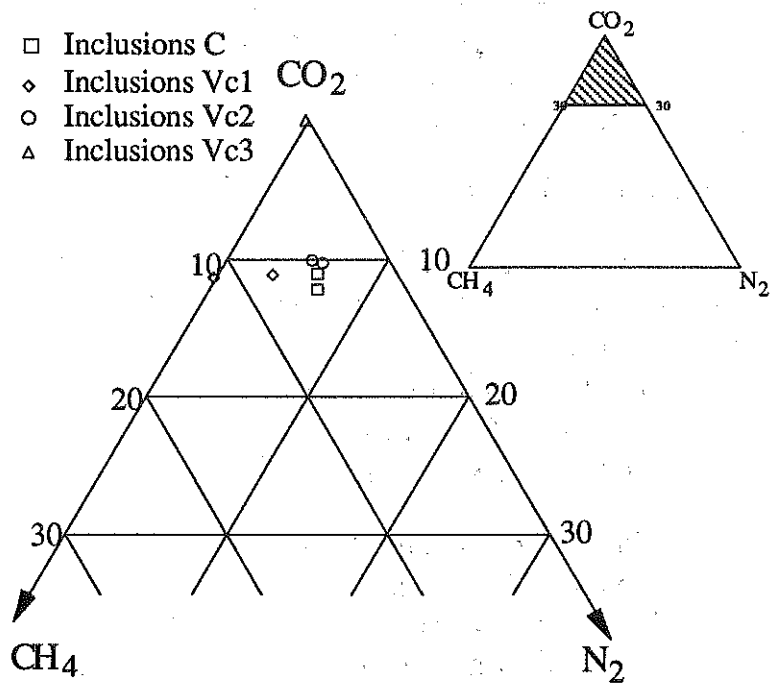


Figure 5.6 : composition en volatils des inclusions des vaugnérites

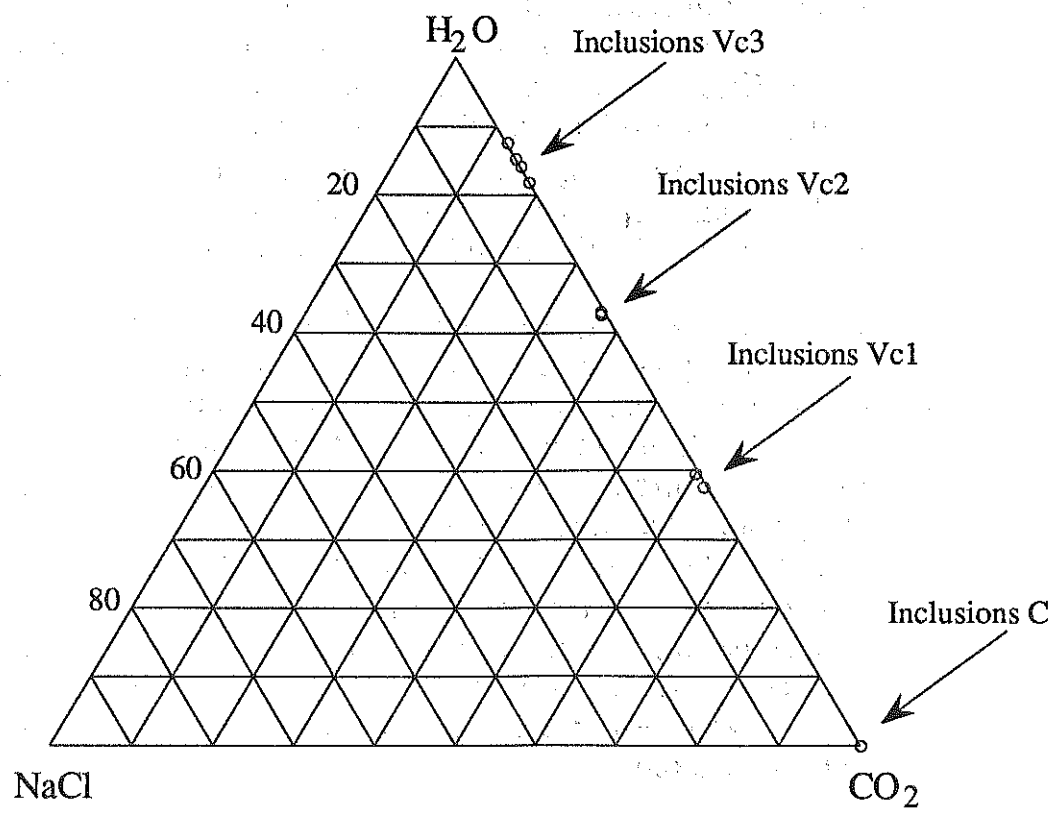


Figure 5.7 : composition H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> des inclusions des vaugnérites

En ce qui concerne les vagnérites, la figure 5.8 montre une évolution constante du pôle C au pôle Vc3. Les isochores de Vc1 et Vc2 sont très proches, les dernières étant légèrement plus redressées à cause d'une densité totale un peu plus forte. Les inclusions Vc3 ont des isochores complètement distinctes des précédentes, avec des pentes beaucoup plus fortes.

## II.8. Conclusion sur les fluides des vagnérites

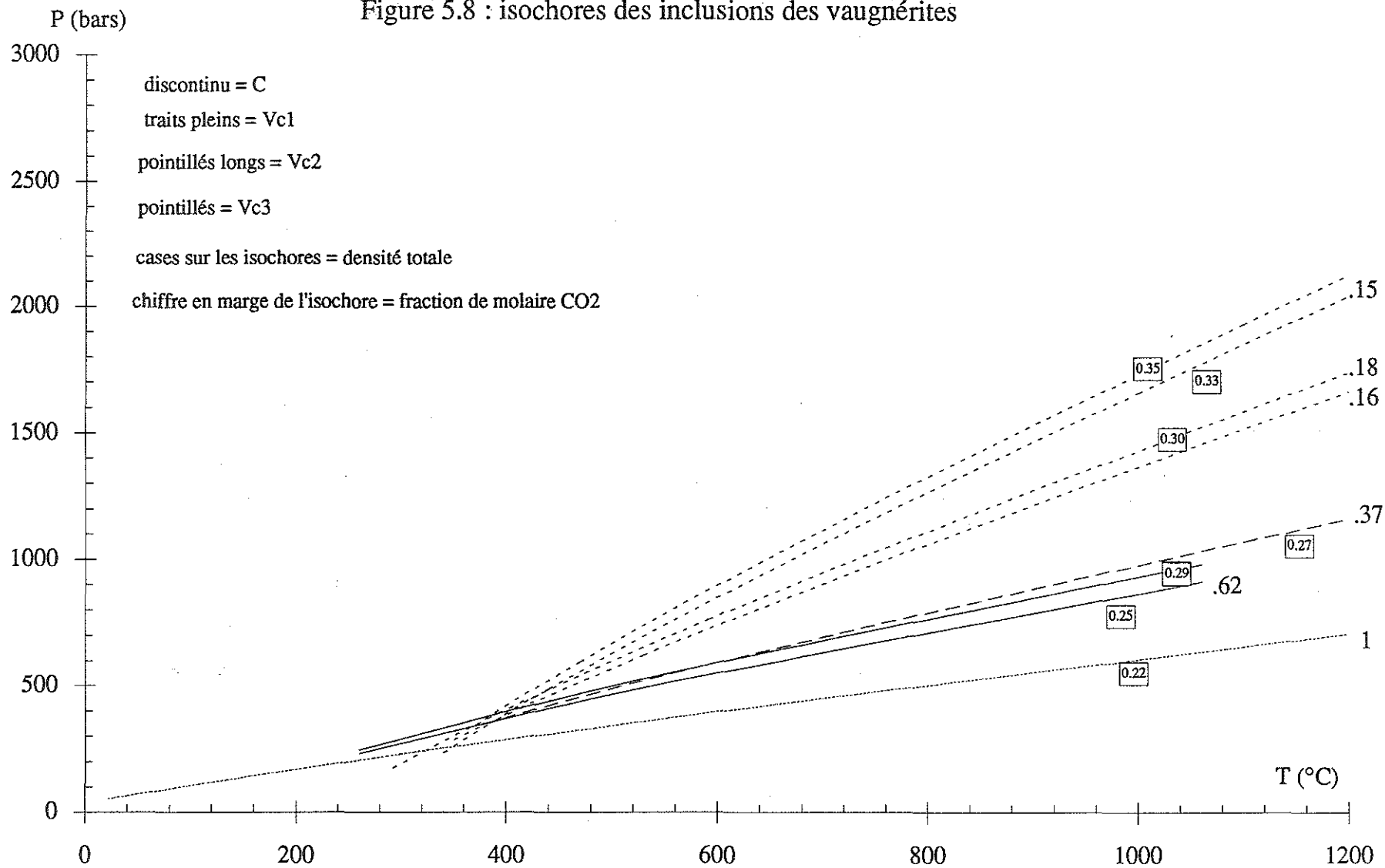
Des inclusions fluides à CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> ont été mises en évidence, de même que des inclusions à H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Dans ces dernières, la fraction molaire d'eau et la densité totale sont variables et la densité de la phase volatile est faible. Une telle association suggère un phénomène d'ébullition dans un système H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. L'absence de données dans un tel système ne permet pas d'estimer les conditions thermobarométriques de cette ébullition.

Des fluides à N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ont été fréquemment mis en évidence dans des zones métamorphiques (Darimont *et al.*, 1988 ; Poutiainen, 1990, De Alvarenga *et al.*, 1990). Selon Darimont *et al.* (1988), ces fluides, mis en évidence dans des sédiments dévoniens faiblement affectés par le métamorphisme, tirent leur origine des réactions précoces de déstabilisation de la matière organique qui se manifestent par la libération de CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>. Dans ces sédiments, des micas enrichis en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (plus de 2000 ppm) de type bastonite sont abondants. Dans le cas de la zone métamorphique de Joroinen-Sulkava (sud-est de la Finlande, Poutiainen, 1990), les fluides à N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> sont considérés comme le résultat de la rééquilibration d'un fluide tardif initialement riche en CO<sub>2</sub>. Dans la zone de Cuiabà (Mato Grosso, Brazil, De Alvarenga *et al.*, 1990), les fluides à N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> sont présents également ; ils sont tardifs par rapport aux fluides aquo-carboniques et leur densité est faible. L'hypothèse est alors émise qu'ils proviennent d'un phénomène d'ébullition tardif dans le système H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> à basse pression.

Dans le dôme de l'Agout, Kreulen et Schuiling (1982) ont mis en évidence une importante génération d'inclusions monophasées à température ambiante mais présentant des démixtions liquide-vapeur à très basse température (≈ -110°C). L'utilisation d'hélium liquide à la place de l'azote liquide dans l'installation microthermométrique leur a permis d'observer des cristallisations à des températures inférieures à -200°C. L'analyse des gaz libérés leur a permis de confirmer l'existence de N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dans ces inclusions. L'origine de ces fluides, antérieurs par rapport aux fluides aquo-carboniques, est discutée, mais l'origine magmatique ou sédimentaire ne peut être prouvée au vu de leur seules données. Guillot (1989) a fait une étude sur les concentrations en azote des micaschistes encaissants et penche pour une origine sédimentaire de l'azote.

L'existence de N<sub>2</sub> dans de telles quantités pose un problème. Selon Dubessy *et al.* (1989), l'azote est un constituant inerte qui n'intervient pas dans

Figure 5.8 : isochores des inclusions des vaugnérites



les réactions chimiques dans le système C-H-O-S ; après sa libération des structures dans lesquelles il est stocké, il est rapidement oxydé sous forme  $N_2$  et intervient comme un contaminant d'origine externe dans le système fluide.

Bakker et Jansen (1991b) ont montré que l'apport de  $N_2$  dans le système C-O-H réduit à hautes températures la limite de stabilité du graphite. Si  $fO_2$  est tamponnée, la composition peut évoluer du pôle riche en  $CO_2$  à un pôle riche en  $CH_4-N_2$ .

En ce qui concerne les fluides aquo-carboniques, les différents types C-Vc1-Vc2-Vc3 semblent être les expressions d'un même fluide carbonique ayant évolué. L'analyse des diagrammes de composition autant que l'observation des isochores suggère une évolution selon un schéma d'enrichissement d'un fluide initialement riche en  $CO_2$  dense par le constituant  $H_2O$ , depuis le pôle des inclusions C jusqu'au pôle des inclusions Vc3. Toute cette évolution se fait avec une teneur en NaCl toujours très faible (<1% mol. total). D'autre part, il ressort aussi que les densités restent toujours très faibles (< 0,35 g.cm<sup>-3</sup>). De telles densités sont difficilement compatibles avec les conditions P-T de mise en place des vaugnérites (3-4 kb, Montel *et al.*, 1992). Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer une telle incompatibilité : soit les fluides enregistrés ne sont pas les fluides initiaux des vaugnérites, soit les fluides analysés ont subi des phénomènes post-piégeages.

La première hypothèse fait appel à des fluides d'une autre origine et on ne peut penser qu'aux fluides métamorphiques, les vaugnérites étant affectées par la déformation régionale. L'autre hypothèse envisagée est la modification post-piégeage des fluides. On peut imaginer que les fluides primaires des vaugnérites (aquo-carboniques) ont perdu une partie de leur eau au cours de l'évolution. La perte sélective d'hydrogène dans les inclusions a été étudiée par Bakker et Jansen (1991) pour expliquer certaines compositions aberrantes d'inclusions fluides. Ainsi, l'existence de dislocations sous forme de micro-canalicules permettraient la diffusion de certaines molécules ; la composition totale peut être alors radicalement différente de celle d'origine.

Il n'est pas possible de conclure au seul vu des données des inclusions fluides, mais il n'est pas absurde de penser à des mélanges de fluides et à une origine mixte des fluides enregistrés dans les vaugnérites.

### III. Pegmatites vaugnéritiques

Des pegmatites sont souvent associées aux vaugnérites. Elles sont bien visibles sur le terrain où elles forment des masses blanches autour des masses vaugnéritiques. La minéralogie comprend le feldspath et le quartz généralement en structure de pegmatite graphique et la biotite en grandes

lattes. D'autres minéraux peuvent y être associés, telle que la dumortiérite, la tourmaline, la muscovite et la montmorillonite, mais ils correspondent à des phases tardives (rétromorphose) de l'évolution des pegmatites (Weisbrod et Poty, 1975). D'un point de vue génétique, les pegmatites proviennent de la différenciation ultime du magma vaugnéritique (Montel et Weisbrod, 1986).

Les points d'échantillonnage de cette étude sont donnés sur la figure 5.1. Compte tenu de la typologie des inclusions fluides, deux groupes de pegmatites ont été reconnues.

### III.1. Préparation des échantillons

Afin d'étudier les inclusions fluides, des lames épaisses de 200  $\mu\text{m}$  environ d'épaisseur ont été réalisées. Dans les échantillons des pegmatites, plusieurs lames ont été faites depuis le cœur quartzo-feldspathique de la pegmatite jusqu'au sommet des cristaux automorphes de quartz, en passant par leur base. Il s'agit en effet d'essayer de déterminer une évolution des propriétés des fluides au cours de la croissance du minéral hôte. Une dimension temporelle a ainsi été introduite.

### III.2. Groupe Meyras-Cournialet-Genestelle

- Pegmatite de Meyras-Haut Ségur (V89-1) : l'affleurement est localisé sur le territoire de la commune de Meyras, le long de la route D26, près de la N102 (X=753,2 ; Y=3265,2). Il est constitué d'une masse vaugnéritique à laquelle est associée une masse pegmatitique quartzo-feldspathique, parfois géodique. L'encaissant est constitué de gneiss œillés migmatitiques (nébulites). La minéralogie de l'échantillon est constituée ainsi :

- l'éponte est une pegmatite graphique à quartz et feldspath sub-automorphes, avec quelques lamelles de biotite provenant de la vaugnérite,

- le cœur de la géode est constitué de cristaux de feldspaths automorphes, tabloïdes et de cristaux automorphes de quartz, de 2 à 7 cm de longueur.

Dans les quartz automorphes du sommet de la pegmatite, on observe de façon systématique une zone d'arrêt de croissance, signalée par des minéraux argileux et des phyllites disposées parallèlement aux faces du cristal.

L'échantillon V89-1 est une pegmatite présentant des grands cristaux (de 2 à 7 cm) automorphes de quartz enracinés sur une pegmatite graphique. Les quartz de la pegmatite graphique, un quartz automorphe (hauteur=2 cm), un grand quartz automorphe (hauteur=6 cm) ont ainsi fait l'objet d'études ponctuelles de fluides.

Pegmatite du Cournialet (V90-9b) : cette pegmatite provient du massif du Cournialet (X=758,5 ; Y=3266,8). Elle est associée à une enclave vaugnéritique dans les faciès cévenols. La pegmatite présente de grands

cristaux centimétriques et de la muscovite en paillettes automorphes dans la partie la plus interne. L'échantillon V90-9b2 est une pegmatite quartzo-feldspathique avec un corps pegmatitique graphique et des quartz automorphes de 2 à 7 cm qui s'y enracinent. On voit aussi dans sa partie intérieure des paillettes de muscovite automorphe.

Pegmatite de Genestelle (V90-20) : cette pegmatite provient du lieu-dit Riou Colombier près du village de Genestelle (X=763,9 ; Y=3270,7). Elle est associée à une enclave de vaugnérite très schistosée dans un encaissant de gneiss Ardéchois. L'échantillon est une pegmatite quartzo-feldspathique à structure graphique, la tourmaline est présente en petits cristaux.

### III.2.a. Typologie des inclusions fluides

Les échantillons ont révélé la présence d'une famille d'inclusions aquo-carboniques particulière marquée par un mode d'occurrence primaire et des remplissages de l'ordre de 50%.

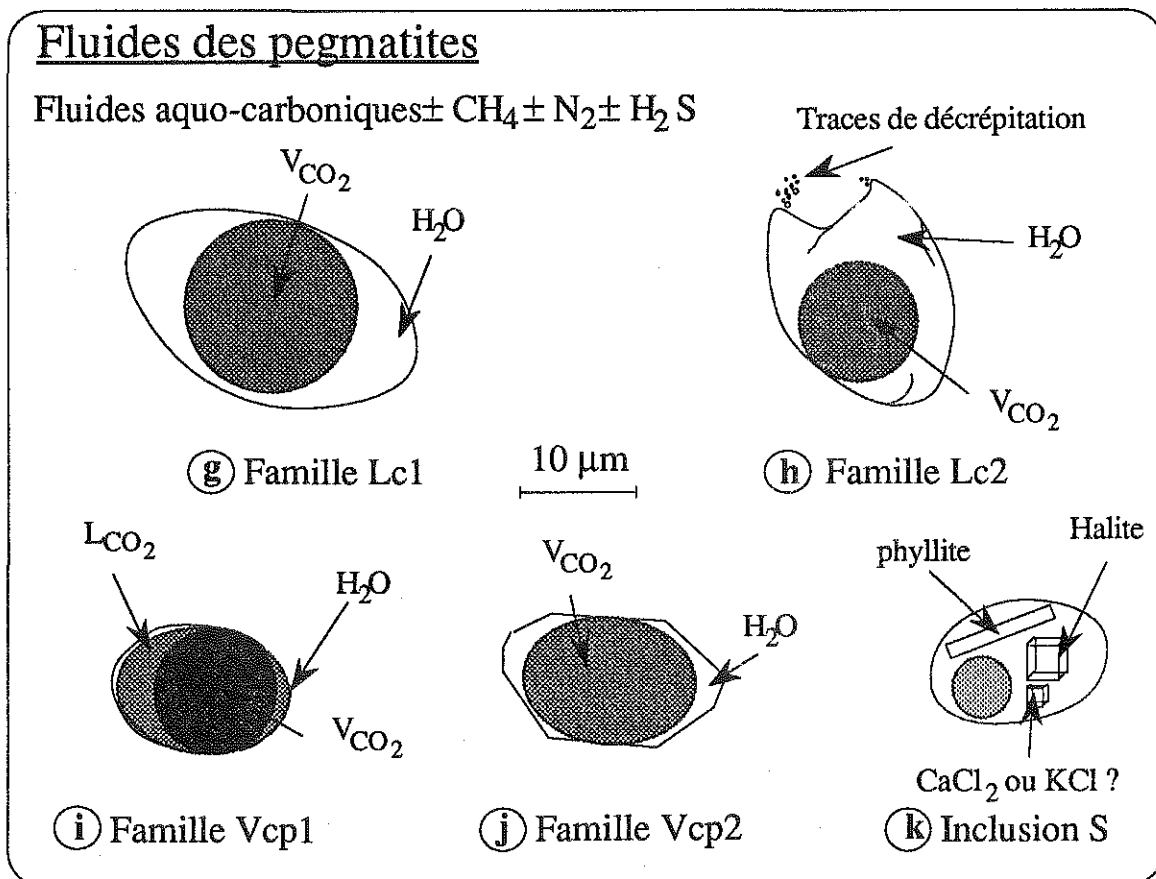


Figure 5.9 : typologie des inclusions des pegmatites

Dans la pegmatite V89-1, les inclusions se disposent suivant un réseau sub-hexagonal lâche qui n'est pas quelconque par rapport aux directions



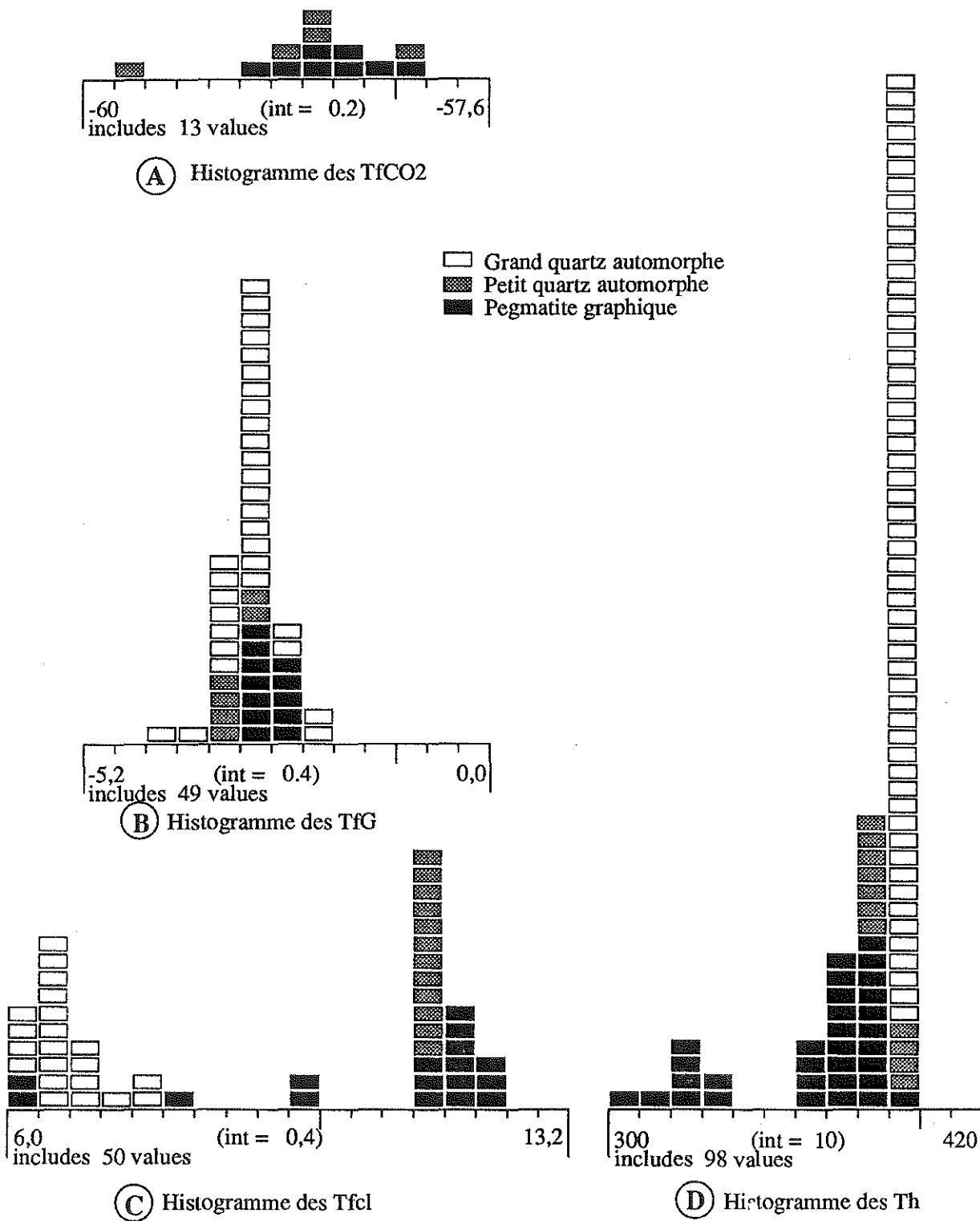


Figure 5.10 : histogrammes des caractères microthermométriques des inclusions Lc1 (échantillon V89-1)

cristallographiques. La famille Lc1 est très homogène d'aspect (fig. 5.9, g, photo 1). Elle est caractérisée par des inclusions à forme extrêmement régulière, hexagonale à losangique, de taille de l'ordre de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . Elles sont toujours biphasées avec un  $R_V$  de l'ordre de 30 à 40%. La bulle de vapeur a toujours un aspect sombre. De rares solides biréfringents sont parfois présents.

Des micro-inclusions à solides (cubes de sel et baguettes de phyllites vraisemblablement) ont également été observées. Elles forment des nuages en association avec des inclusions Lc. Ces inclusions de taille minuscule ( $<1 \mu\text{m}$ ) présentent un ou plusieurs cubes de sel et un ou plusieurs solides biréfringents. Leur petite taille n'a pas permis de les étudier.

Dans la pegmatite (V89-1) et dans le petit quartz automorphe, la cristallisation du  $\text{CO}_2$  est bien visible et toujours sous forme d'un gros grain en bordure de la vapeur. Il est vraisemblable que, dans ce cas, un ménisque pelliculaire de  $\text{CO}_2$  liquide soit présent à  $T_f\text{CO}_2$ , d'autant plus que les mesures sont parfaitement reproductibles. Les  $T_f\text{CO}_2$  sont comprises entre  $-59,7$  et  $-58,1^\circ\text{C}$  (fig 5.10, hist A). La glace est en général bien visible : les eutectiques sont de l'ordre de  $-21$  et les  $T_f\text{G}$  sont comprises entre  $-3,6$  et  $-2,8^\circ\text{C}$  (fig 5.10, hist B). Les  $T_f\text{cl}$  sont assez élevées et se situent entre  $8,1$  et  $12,1^\circ\text{C}$  (fig 5.10, hist C). Les  $T_h$  sont étalées entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$  (fig 5.10, hist D). Cette dispersion est liée à des phénomènes d'étranglement fréquemment observables microscopiquement.

Dans le grand quartz automorphe, les inclusions sont caractérisées par la sublimation de la phase volatile : vers  $-100/-120^\circ\text{C}$ , plusieurs petits granules isolés apparaissent parfois, et disparaissent à tour de rôle à des températures non reproductibles. La nucléation sous forme de multiples granules indique l'absence de  $\text{CO}_2$  liquide même pelliculaire à la température de sublimation du  $\text{CO}_2$  (notée  $T_s\text{CO}_2$ ). La fusion de la glace est bien visible. Des  $T_e$  comprises entre  $-25$  et  $-22^\circ\text{C}$  ont pu être notées : elles sont compatibles avec l'existence de  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$  en solution. Les  $T_f\text{G}$  sont comprises entre  $-2,3$  et  $-3,5^\circ\text{C}$  (fig. 5.10, hist B). Les  $T_f\text{cl}$  se situent dans un intervalle  $6,3/7,9^\circ\text{C}$  (fig 5.10, hist C). Les homogénéisations totales ont toujours lieu en phase liquide dans un intervalle réduit de  $390$  à  $400^\circ\text{C}$  (fig 5.10, hist D), ce qui traduit un parfait équilibre entre l'inclusion et son milieu.

Dans la pegmatite V90-9b2 (Courmialet), le même type d'étude a été fait. A la base de la pegmatite,  $T_f\text{CO}_2$  est comprise entre  $-56,8$  et  $-57,4^\circ\text{C}$  (fig. 5.11, hist A), quelques  $T_f\text{G}$  ont été mesurées entre  $-4,0$  et  $-5^\circ\text{C}$  (fig. 5.12, hist B),  $T_f\text{cl}$  se situe entre  $9,6$  et  $10,2^\circ\text{C}$  (fig. 5.11, hist C) et les homogénéisations totales, en phase critique à liquide sub-critique, se répartissent dans un intervalle réduit ( $395-410^\circ\text{C}$ , fig. 5.11, hist D). Des différences existent avec le sommet de la pegmatite :  $T_f\text{CO}_2$  est rarement mesurable (on observe plutôt des

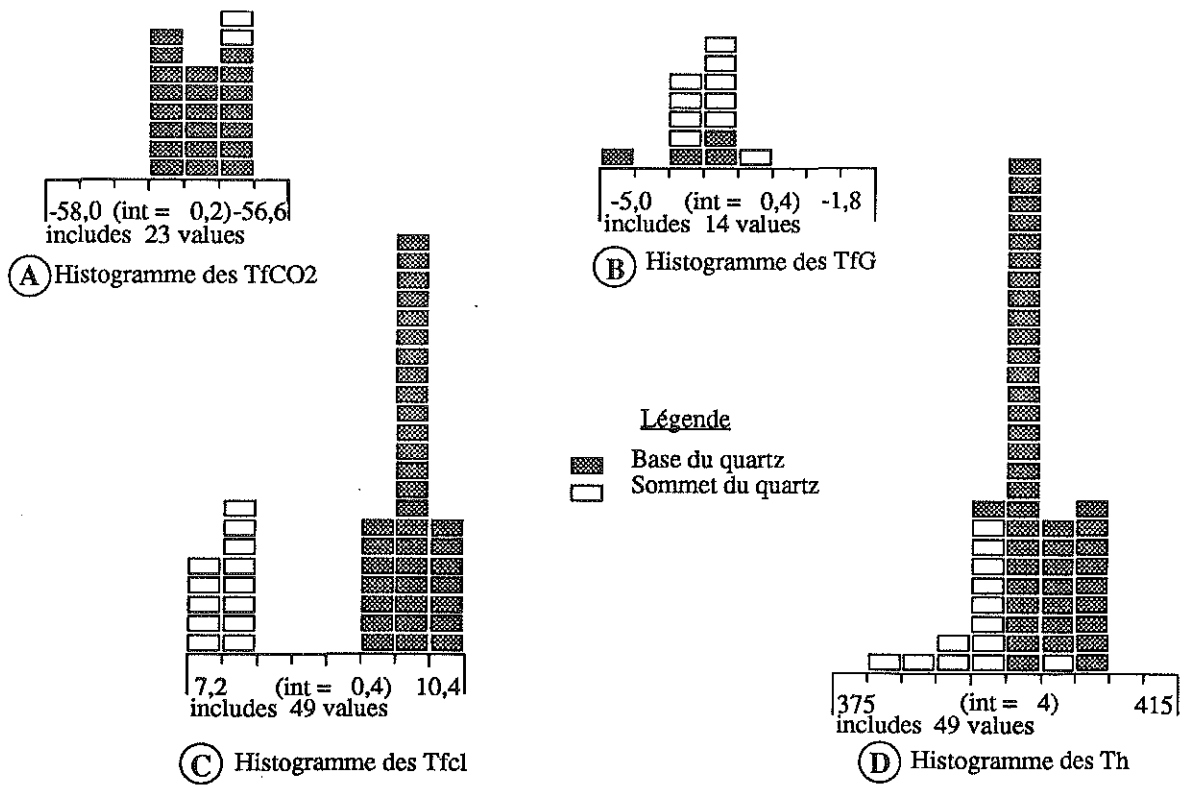


Figure 5.11 : histogrammes TfCO2-TFG et Th des inclusions Lc (Echantillon V90-9b2)

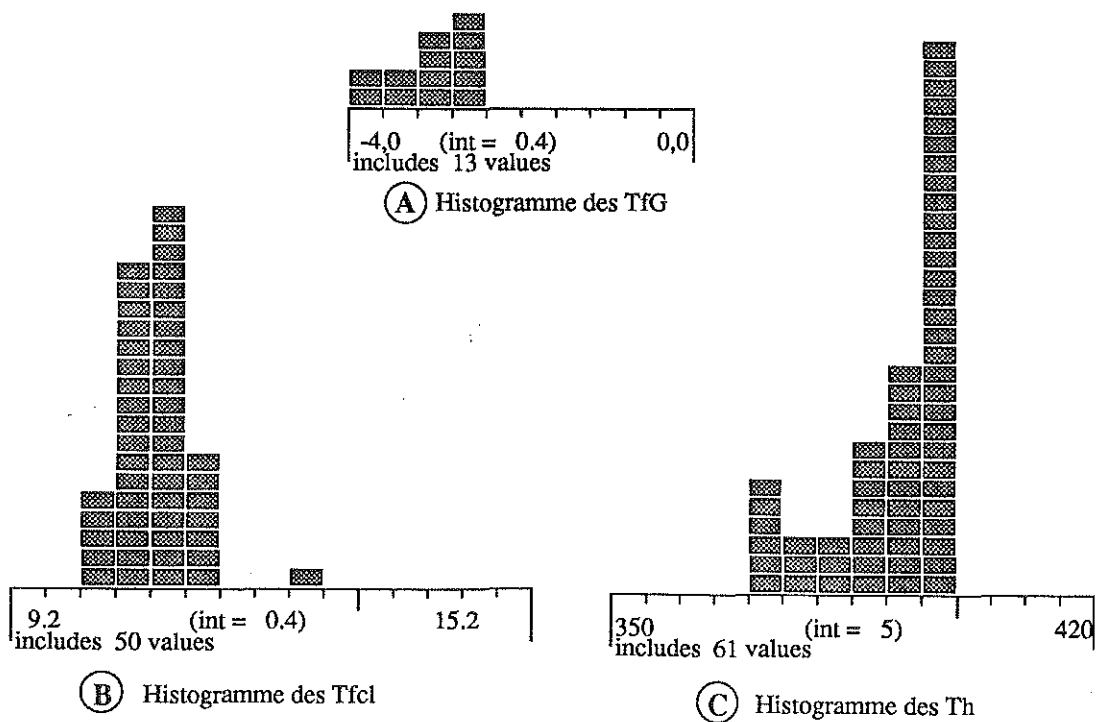


Figure 5.12 : histogrammes des inclusions Lc (Echantillon V90-20)

phénomènes de sublimation), les TfG se situent entre  $-3,5$  et  $-4,4^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.11, hist B), les clathrates fondent à des températures plus basses ( $7,2-8,0^{\circ}\text{C}$ , fig. 5.11, hist C) et les Th sont légèrement plus faibles ( $380-395^{\circ}\text{C}$ , fig. 5.11, hist D). Ces différences suggèrent que les inclusions Lc1 qui se répartissent en plans sont pseudo-secondaires par rapport à la croissance du quartz.

Dans la pegmatite V90-20, une étude longitudinale n'a révélé aucune différence entre la base, le milieu et le sommet de l'échantillon. Le  $\text{CO}_2$  mis en évidence par la présence de clathrates n'a que 2 fois cristallisé lors des manipulations de basse température : il est apparu sous forme de granules qui ont disparu à des températures non reproductibles. Par contre, la glace est bien visible et fond entre  $-2,8$  et  $-4,0^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.12, hist A), les Tfcl forment un excellent mode centré sur  $10,4^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.12, hist B). Les Th, toujours en phase liquide se situent dans l'intervalle  $370-400^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.12, hist C).

### III.2.b. Physico-chimie des fluides Lc1

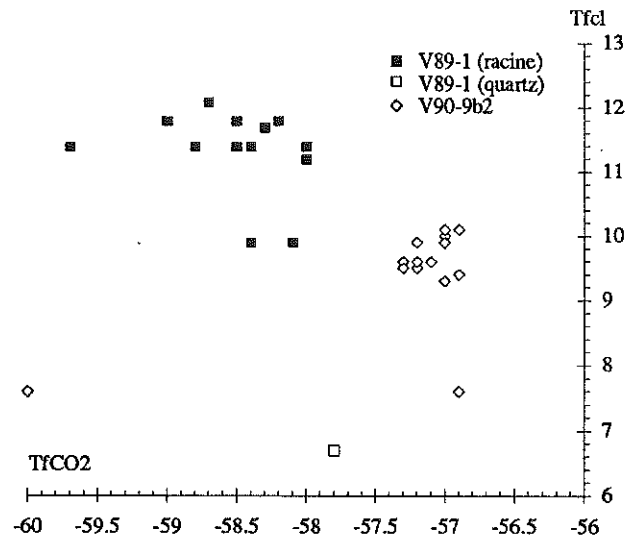
L'interprétation des diagrammes de corrélation devra tenir compte du fait que la phase  $\text{LCO}_2$  est absente à Tfcl. Lorsque la pression interne de l'inclusion à Tfcl n'est pas contrôlée par l'équilibre  $\text{VCO}_2$  et  $\text{LCO}_2$ , Tfcl dépend aussi de la densité de la phase carbonique. L'utilisation des diagrammes de corrélation impliquant Tf $\text{CO}_2$ , TfG et Tfcl est donc primordiale dans la discussion.

Compte tenu des différences de comportement microthermométrique qui ont été observées, on a distingué dans les bases les quartz des racines/socles et les quartz automorphes.

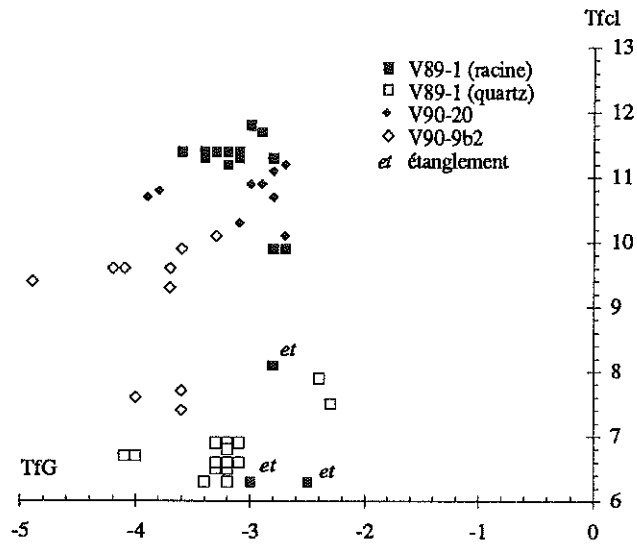
Le diagramme TfG-Tfcl (fig 5.13, diag B) montre un vaste nuage de points étiré suivant Tfcl et faiblement étiré suivant TfG ; il semble donc que la salinité dans ces inclusions soit relativement homogène. Lors d'une analyse de détail, il apparaît que la distinction entre inclusions du corps de la pegmatite et celles des quartz automorphes permet d'isoler deux nuages qui présentent une corrélation parallèle entre TfG et Tfcl : Tfcl semble donc influencé par la densité de la phase volatile. Dans les quartz de la pegmatite, certaines inclusions se situent clairement hors du nuage principal, surtout en ce qui concerne Tfcl. Une analyse optique permet de montrer qu'elles sont affectées de phénomènes post-piégeages. Ceux-ci modifient les propriétés de l'inclusion, y compris la densité de la phase carbonique, ce qui se manifeste par une diminution variable de Tfcl. De telles inclusions sont notées "et" sur les diagrammes.

Le diagramme Tf $\text{CO}_2$ -Tfcl (fig 5.13, diag A) ne regroupe que les points du petit quartz et de la pegmatite graphique étant donnés les phénomènes de sublimation observés dans les Lc2. Il existe une légère corrélation négative au sein de cette population, ce qui indique que Tfcl est

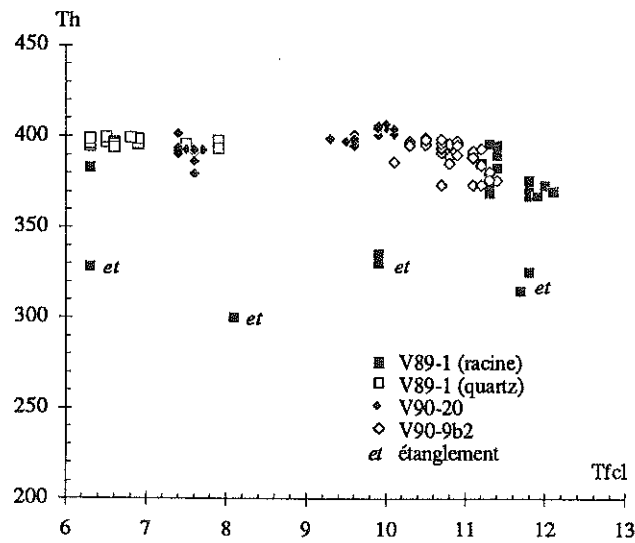
Figure 5.13 : diagrammes des inclusions Lc1



A - Diagramme TfCO2-Tfcl des inclusions Lc1



B - Diagramme TfG-Tfcl des inclusions Lc1



C - Diagramme Tfcl-Th des inclusions Lc1

légèrement influencée par la composition de la phase volatile et notamment par un constituant qui a tendance à augmenter Tfcl, vraisemblablement le CH<sub>4</sub>. Le diagramme Tfcl-Th (fig. 5.13, diag C) montre quant à lui deux populations de Th comparables : une des populations correspond aux fluides des pegmatites (Tfcl fortes), l'autre aux quartz automorphes. Des dispersions sont observables parmi les inclusions présentant des étranglements.

Les solides opaques présents dans les inclusions Lc1 de l'échantillon V89-1 ont été analysés à la microsonde Raman qui a confirmé qu'il ne s'agissait pas de carbone, sans pouvoir donner d'autres précisions. Le M.E.B. a donné des compositions riches en fer.

En conclusion de l'étude des diagrammes, c'est vraisemblablement une différence de densité de la phase volatile qui explique la différence entre les Tfcl. La variation de la composition de la phase volatile a une petite influence moindre dans les inclusions des corps des pegmatites. Mais dans les deux cas, c'est la microsonde Raman qui permet de connaître la composition de la phase carbonique (Ramboz, 1980). Le tableau 5.3 présente les résultats des analyses au Raman ; CO<sub>2</sub> est le composant majeur, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> sont présents en proportions variables, H<sub>2</sub>S est toujours présent sous forme de traces dans des proportions inférieures à 3%. La chimie des inclusions change entre le corps de la pegmatite V89-1 et le sommet du quartz par un enrichissement en CH<sub>4</sub>, à proportion d'N<sub>2</sub> à peu près constant. Cette modification est moins visible dans la pegmatite V90-9b.

Type	Inclusion	Fraction molaire			
		zCO <sub>2</sub>	zCH <sub>4</sub>	zN <sub>2</sub>	zH <sub>2</sub> S
Vcp1	11d-2-Ib-f	0,884	0,024	0,069	0,024
	11d-3-1-j	0,740	0,031	0,229	0,000
	11d-1	0,875	0,022	0,095	0,008
Vcp2	14e-I-a	0,722	0,106	0,140	0,032
	14e-III-n	0,610	0,209	0,161	0,020
Vc	6a-1-2	0,864	0,026	0,110	0,000
	6a-1-13	0,870	0,023	0,107	0,000
Vc/s	6a-1-g	0,827	0,046	0,127	0,000
Lc1	1b-1-1-b	0,625	0,217	0,136	0,021
	1b-1-1-6	0,626	0,360	0,000	0,014
	1c-2-1-b	0,793	0,168	0,032	0,007
	1d-1-1-k	0,851	0,083	0,030	0,036
	9b-2b-g	0,770	0,096	0,123	0,011
	9b-2-I-e	0,810	0,099	0,091	0,000
Lc2	6a-Lc-d	0,871	0,021	0,083	0,025

Tableau 5.3 : compositions des phases volatiles des inclusions mesurées à la microsonde Raman

En ce qui concerne la composition de la solution aqueuse, la salinité peut être estimée en utilisant la formule de Markham *et al.* (1941) qui consiste à corriger de +1.5°C les valeurs de TfG; la salinité correspondante est comprise entre 1,5 et 3,0 wt%NaCl.

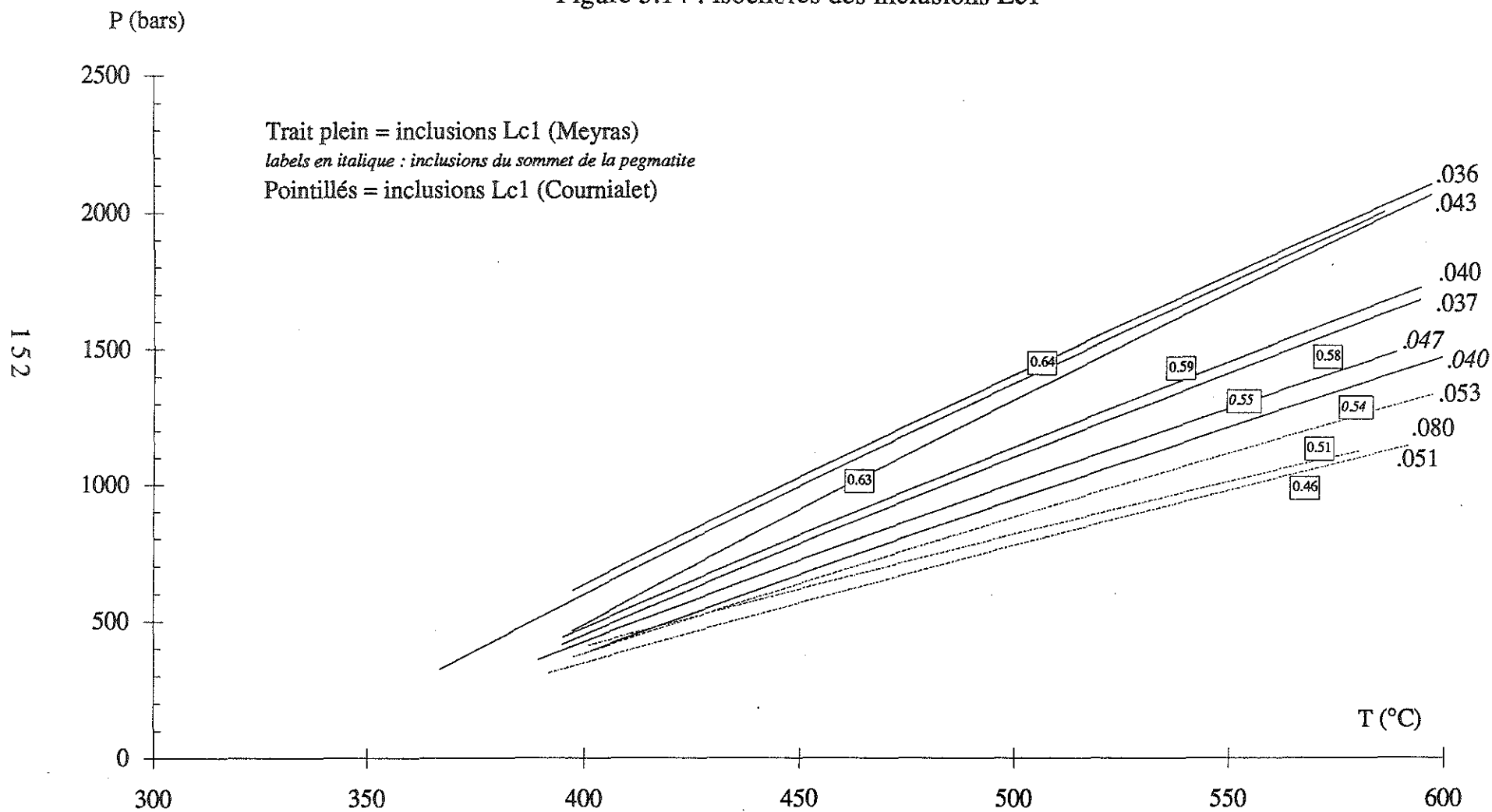
Dans le corps de la pegmatite, les valeurs de Tfcl autour de 12°C rendent l'interprétation difficile. En effet, dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl, les clathrates ne peuvent exister au-delà de 10°C en présence de VCO<sub>2</sub>. Des valeurs si hautes de Tfcl ne peuvent s'expliquer que par la contribution du CH<sub>4</sub> (Collins, 1979). Compte tenu de l'absence de diagrammes traitant l'influence quantitative de CH<sub>4</sub> sur Tfcl, on utilise alors une méthode proposée par Ramboz *et al.* (1985). La corrélation entre TfCO<sub>2</sub> et Tfcl est extrapolée jusqu'à la valeur de -56,6°C ; cette manœuvre a la signification d'une dérivée partielle de Tfcl par rapport à TfCO<sub>2</sub> et l'intersection à -56,6°C serait une valeur théorique de fusion des clathrates pour une composition purement carbonique de la phase volatile. Cette Tfcl virtuelle est de 8 à 8,5°C, et cette valeur est interprétable dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl. On calcule alors la pression partielle à Tfcl sur la courbe L<sub>aq</sub>+VCO<sub>2</sub>+LCO<sub>2</sub> dans le diagramme de Collins (1979), puis on reporte cette pression et Tfcl dans le diagramme du CO<sub>2</sub> pur (en première approximation) afin d'obtenir la densité.

Type	Inclusion	Densité g.cm <sup>-3</sup>	Fraction molaire				
			xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
Lc1	V89-1b-1-1b	0,633	0,945	0,004	0,041	0,006	0,004
	V89-1b-1-1-6	0,583	0,945	0,009	0,037	0,009	
	V89-1b-1-1-1b	0,633	0,945	0,004	0,043	0,008	
	V89-1b-2-1-e	0,538	0,940	0,009	0,043	0,009	
	V89-1b-1-1-16	0,543	0,938	0,013	0,040	0,009	
	V89-1c-2-1-b	0,638	0,952	0,008	0,036	0,004	0,001
	V89-1c-1-1-g	0,585	0,948	0,006	0,040	0,005	
	V89-1d-1-1-k	0,549	0,940	0,007	0,048	0,003	0,001
	V89-1e-1-1-i	0,551	0,934	0,009	0,047	0,010	
	V90-9b-2b-g	0,509	0,925	0,012	0,052	0,004	0,006
	V90-9b-2-I-e	0,460	0,839	0,009	0,074	0,071	0,007
	V90-9b-2-I-e	0,551	0,933	0,009	0,051	0,002	0,005

Tableau 5.4 : compositions totales des inclusions Lc1

Dans le grand quartz automorphe, la sublimation du CO<sub>2</sub> est liée à des densités très faibles. Dans le système CO<sub>2</sub> pur, la sublimation n'existe que pour des densités inférieures à 0,0140 g.cm<sup>-3</sup> (Angus *et al.*, 1976). Toutefois, dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, la nucléation des clathrates entraîne la consommation de CO<sub>2</sub> et perturbe les propriétés physico-chimiques de la phase volatile. Le même type de calcul que précédemment donne des densités de l'ordre de 0,04 g.cm<sup>-3</sup>. La ThCO<sub>2</sub> virtuelle est de -30°C environ et la nucléation des

Figure 5.14 : isochres des inclusions Lc1





clathrates vers  $-35/-40^{\circ}\text{C}$  consomme vraisemblablement le peu de  $\text{LCO}_2$  existant, si même il existe. La conséquence est que nous aboutissons à des phénomènes de sublimation à très basse température. Compte tenu du faible Rv de ces inclusions (30-40%), la densité résultante est forte (de l'ordre de  $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) (tableau 5.4). Les isochores des inclusions de ce groupe sont représentés sur la figure 5.14.

### III.3. Groupe Loubaresse-Chantor-Pei Plot

Ce groupe est caractérisé par des fluides aquo-carboniques de faible densité (inclusions à vapeur largement dominante). Trois échantillons ont fait l'objet d'une étude :

- Filon-poche de la route de Loubaresse (V89-11d) : l'affleurement se situe sur la route D24 entre Valgorge et Loubaresse, après le lieu-dit Frayssenet, sous le Col de Meyrand ( $X=737,4$  ;  $Y=3257,1$ ). L'affleurement est constitué d'un sill de vaugnérinite en partie disloqué. Un faciès à grain grossier affleure sous forme d'une grosse enclave arrondie alors que des faciès à grain plus fin présente une dislocation poussée. La vaugnérinite grossière est composée de grandes lattes de biotite à extinction roulante, d'amphibole actinolitique de petite taille, de quartz et de plagioclase et de feldspath alcalin pœcilitiques. Le sphène et surtout l'apatite sont extrêmement abondants, l'allanite est également présente. L'échantillon (V89-11d) est un filon-poche de quartz quasi-géodique avec une éponte quartzo-feldspathique, caractérisé à la fracture par le dégagement d'une forte odeur de  $\text{H}_2\text{S}$ . L'encaissant est constitué de gneiss œillés. Le quartz présente des joints de grain sous forme d'un réseau polygonal pseudo-hexagonal. Le quartz se présente tantôt sous forme de porphyroblastes à extinction presque franche, tantôt sous forme de néoblastes de recristallisation.

- Pegmatite de la crête du Chantor (V89-6a) : l'affleurement est proche du point d'échantillonnage de la vaugnérinite V89-2a ; il est localisé dans le massif du Tanargue dans le groupe d'affleurements dits du Valos (Crête du Chantor, sous le point 1209,  $X=745,5$  ;  $Y=3258,6$ ). De nombreuses masses métriques à décamétriques de vaugnérinites et de biotitites affleurent dans un encaissant constitué de gneiss très migmatisés; de vastes masses de pegmatites y sont associées. L'échantillon est une pegmatite graphique à quartz et feldspaths avec quelques lamelles automorphes de biotite; la partie la plus interne est constituée de feldspaths et de quartz automorphes de 1 à 6 cm de longueur. L'aspect pegmatite graphique traduit une contemporanéité des feldspaths par rapport au quartz. Les roches correspondent donc à la composition eutectique du système Q-Ab-Or.

- Pegmatite de Pei Plot (V89-14e) : l'affleurement est situé le long de la route N102 au lieu-dit Pei Plot, entre les villages Vieux Mayres et Astet ( $X=738,3$  ;  $Y=3265,7$ ). On y observe dans l'encaissant constitué de gneiss

œillés plusieurs enclaves vaugnéritiques auxquelles sont associées des pegmatites quartzo-feldspathiques, des filons à quartz-feldspaths et des filons de quartz fumé. L'échantillon V89-14e est une pegmatite quartzo-feldspathique à tourmaline. La partie la plus interne de la pegmatite est géodique avec des quartz automorphes de 1 à 2 cm de longueur maximum.

Le feldspath se présente sous deux formes. Il forme soit des cristaux peu altérés, finement maclés mais à macles irrégulières (biseaux, cassures, torsions des macles), soit des cristaux à macles très larges, déformées.

La tourmaline se présente macroscopiquement au coeur de la pegmatite et y forme des amas arrondis. En lame mince, elle se présente sous forme de cristaux très fracturés à section subhexagonale. Sa couleur jaune pâle et son pléochroïsme peu marqué indique une teneur en Mg forte. Elle présente une faible zonation optique, le coeur étant plus clair que la périphérie. Une analyse aux rayons X lui attribue les propriétés de la dravite mais une analyse spectroscopique en chimie donne une teneur en Mg de l'ordre de 20%. Ses fractures sont occupées par des minéraux d'altération (micas blancs, chlorite).

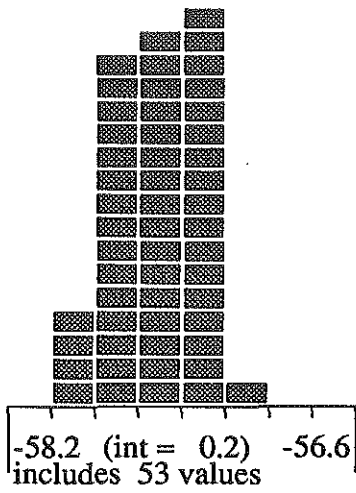
### III.3.a. Typologie des fluides des pegmatites et microthermométrie

Cette partie aborde l'étude des familles d'inclusions fluides observées dans les pegmatites vaugnéritiques. On observe, outre les fluides aquo-carboniques détaillés ici, des fluides aqueux tardifs dont la signification sera abordée dans le chapitre 7.

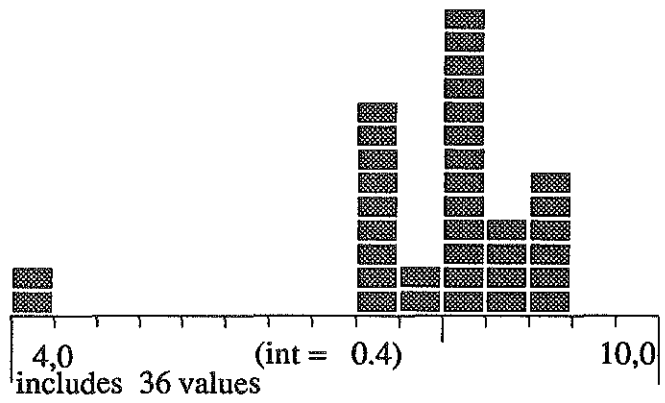
#### III.3.a.α Echantillon V89-11d (Loubaresse)

La famille Vcp1 est caractérisée par des inclusions à fort remplissage et a été observée dans l'échantillon V89-11d. Elle est représentée par des inclusions de petite taille (10  $\mu\text{m}$ ) réparties dans des plans de grande extension (fig. 5.9, i). Elles montrent le plus souvent l'équilibre  $L_{\text{aq}} + V_{\text{CO}_2} + L_{\text{CO}_2}$  à température ambiante, mais  $L_{\text{aq}}$  est difficilement visible ( $R_v > 95\%$ ).

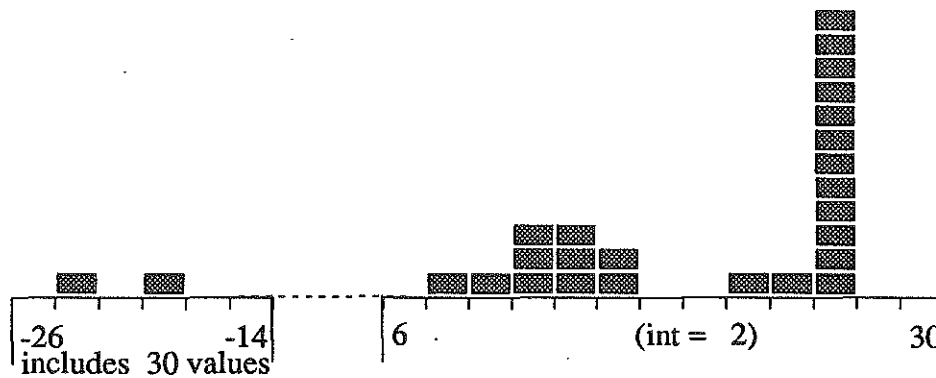
Du point de vue microthermométrique, cette famille a montré à basse température la cristallisation du  $\text{CO}_2$  solide dont la fusion a été notée entre  $-58$  et  $-57^\circ\text{C}$  (fig. 5.16, hist A). Les  $T_{\text{fcl}}$  forment un large mode autour  $8-9^\circ\text{C}$  dans les inclusions où l'équilibre  $V_{\text{CO}_2} + L_{\text{CO}_2}$  est réalisé, mais des valeurs plus basses ( $3,8^\circ\text{C}$ ) ont été notées dans des inclusions ne présentant pas cet équilibre (fig. 5.15, hist B). Les salinités calculées pour les inclusions triphasées ont été déterminées à partir du diagramme de Bozzo (1973) : elles sont comprises dans l'intervalle 2 à 4,5 wt% NaCl (fig. 5.15, hist. D). L'histogramme des  $T_{\text{hCO}_2}$  est largement étalé avec la plupart des mesures entre  $6$  et  $26^\circ\text{C}$ , mais des valeurs inférieures à  $-20^\circ\text{C}$  (en absence métastable de clathrates) ont été notées (fig. 5.15, hist C). Les  $T_{\text{h}}$  n'ont pu que rarement être mesurées à cause du très fort  $R_v$  : sur certaines inclusions présentant un film d'eau visible, quelques  $T_{\text{h}}$  très variables (entre  $330$  et  $460^\circ\text{C}$ ) ont été mesurées.



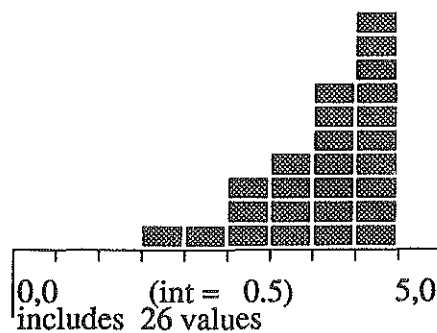
**A** Histogramme des TfCO<sub>2</sub>



**B** Histogramme des Tfcl



**C** Histogramme des ThCO<sub>2</sub>



**D** Histogramme des compositions en wt% eq. NaCl

Figure 5.15 : histogrammes des inclusions Vcp1 (Echantillon V89-11d)

### III.3.a.β Echantillon V89-6a (Chantor)

*Inclusions Lc2* : cette première famille n'a été observée que dans cet échantillon. Les inclusions sont remarquables par leur grande taille (40-50  $\mu\text{m}$ ). Leur forme est globalement subrectangulaire, mais les limites des cavités sont complexes. Elles sont biphasées avec un  $R_V$  de l'ordre de 10 à 30%. Elles contiennent souvent des solides opaques disposés en gerbe. Des indices de décrépitation ont été relevés : on observe autour d'une extrémité un nuage de micro-inclusions (fig. 5.9, h et photo 4). Elles forment des plans de très faible extension ou sont isolées à l'intérieur de l'échantillon.

Du point de vue microthermométrique, cette famille montre la présence de  $\text{CO}_2$  qui fond entre  $-57,4$  et  $-56,6^\circ\text{C}$ . L'eutectique a été mesuré entre  $-20,3$  et  $-21,1^\circ\text{C}$ . La fusion du  $\text{CO}_2$  laisse toujours autour de la bulle une auréole de clathrates. La glace fond entre  $-4,6$  et  $-2,4^\circ\text{C}$ . Les  $T_{fcl}$  sont de  $9,8$  à  $11,5^\circ\text{C}$ .

Les quelques tentatives d'homogénéisation sur des inclusions isolées n'ont pas abouti puisque les inclusions ont décrépité vers  $440^\circ\text{C}$  sans qu'il soit possible de définir une tendance dans l'évolution du volume respectif des phases liquide et vapeur en présence.

*Inclusions Vcp2* : l'essentiel de la lame est occupée la famille Vcp2 d'inclusions à fort remplissage. Elle est remarquable par son homogénéité. Les inclusions sont de forme assez régulière, losangique à polygonale, qui se répartissent dans de grands plans rectilignes très denses (fig. 5.9, j et photo 2).

Dans les inclusions Vcp2 seules, une phase carbonique a été mise en évidence par cristallisation de  $\text{CO}_2$  à basse température : les  $T_{f\text{CO}_2}$  notées sont comprises entre  $-56,8$  et  $-57,0^\circ\text{C}$  (fig. 5.17, hist A). Aucune phase carbonique liquide n'a pu être observée au cours des cycles microthermométriques. Les  $T_{fcl}$  montrent un excellent pic centré sur  $9,8^\circ\text{C}$  (fig. 5.17, hist B). Les homogénéisations totales toujours en phase vapeur se situent dans l'intervalle  $360-400^\circ\text{C}$  (fig. 5.17, hist C).

*Inclusions S* : ces inclusions, peu abondantes, se répartissent dans de petites fractures, mais d'importantes zones d'association d'inclusions Vcp2 et S ont été observées (photo 3). Les inclusions S sont de relativement petite taille, de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  (fig. 5.9, k et photo 3). Elles possèdent toujours plusieurs solides : un ou plusieurs cubes de sel, des solides en baguette biréfringents, des solides non biréfringents et parfois des grains de minéraux opaques. Le  $R_V$  est de l'ordre de 20 à 30 %.

Les eutectiques ont pu être estimés dans de rares cas favorables : les premières fusions se situent autour de  $-70/-65^\circ\text{C}$ . Les  $T_{fG}$ , rendues difficiles par la présence de nombreux solides, ont donné des valeurs comprises entre  $-42$  et  $-24,2^\circ\text{C}$  (fig. 5.18, hist A). Des hydrates sont toujours présents après la

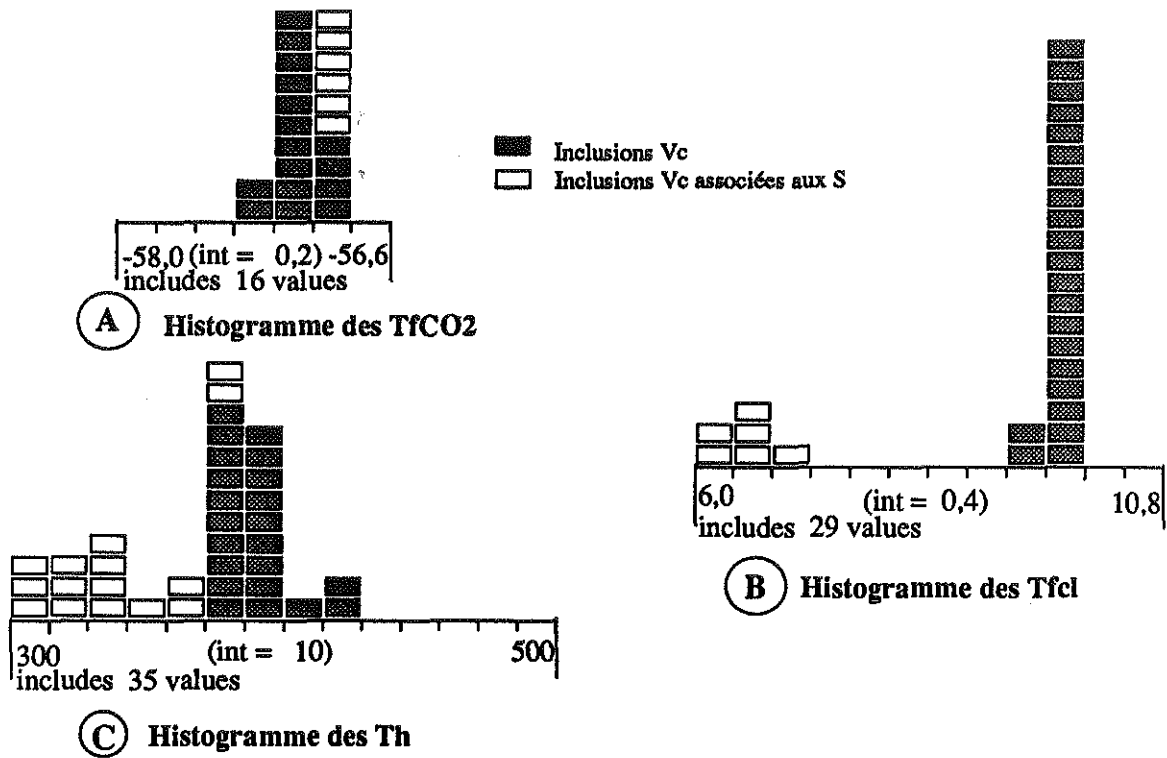


Figure 5.16 : histogrammes TfCO2, Tfcl et Th des inclusions Vcp2 (Echantillon V89-6a)

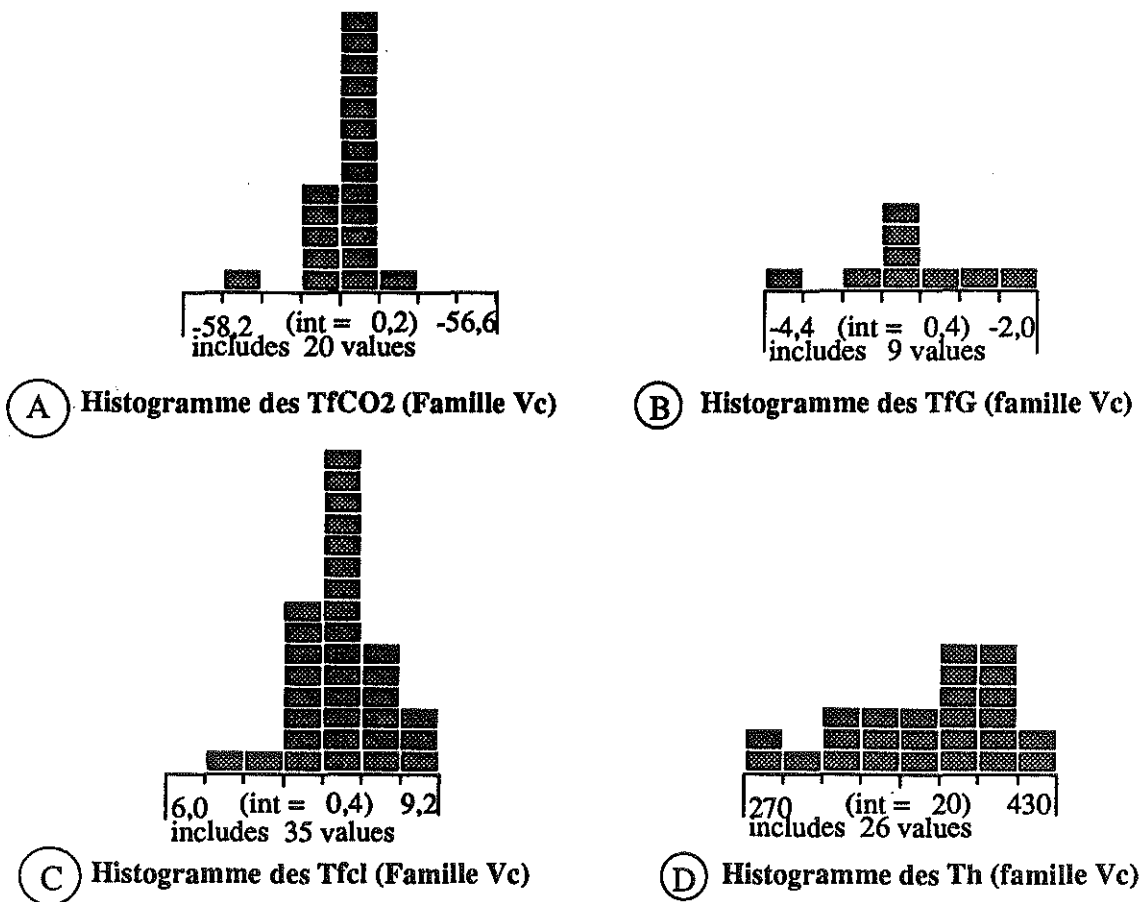


Figure 5.17 : histogrammes TfCO2, Tfcl et Th des inclusions Vcp2 (Echantillon V89-14e)

fusion de la glace et dans les cas favorables, on a pu distinguer un hydrate qui fond aux alentours de  $0,1^{\circ}\text{C}$  (2 mesures), un second qui fondrait entre  $5,8$  et  $7,2^{\circ}\text{C}$  et un troisième qui fondrait vers  $74-75^{\circ}\text{C}$ . Lors de la fusion des deux premiers types d'hydrates, le sel qui avait pris une forme arrondie à basse température retrouve sous forme cubique parfaite.

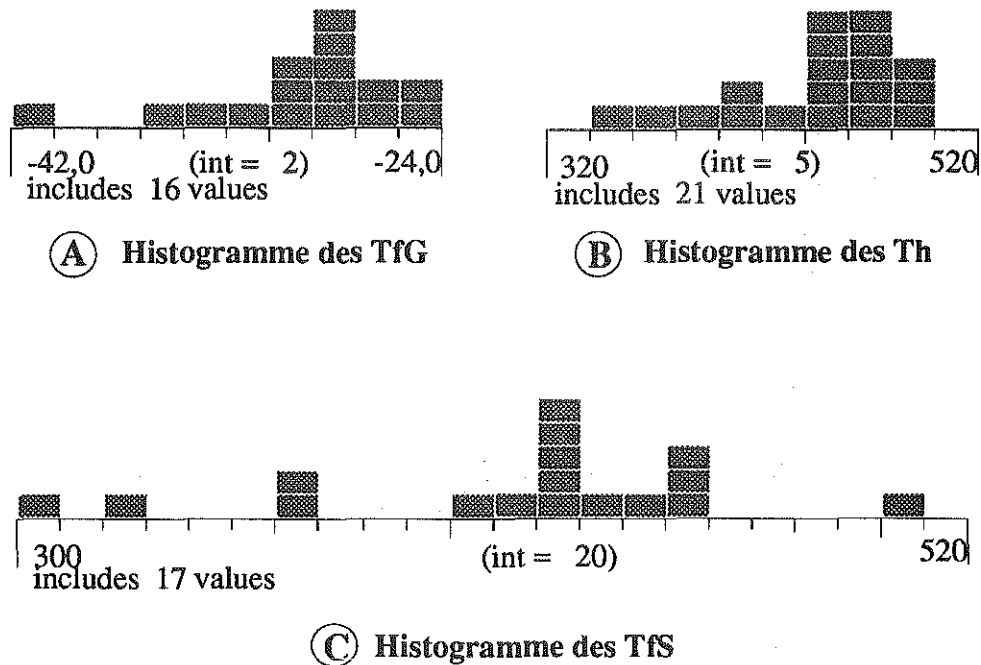


Figure 5.18 : histogrammes des TfG, Th et TfS des inclusions de type S (Echantillon V89-6a)

Les températures de fusion de sel sont extrêmement variables et il pourrait bien y en avoir deux types : le premier fondrait vers  $300-320^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.18, hist C) et le second, sous forme de gros cubes, fond entre  $360$  et  $520^{\circ}\text{C}$ . Un cas a été observé où le cube était encore présent à  $600^{\circ}\text{C}$ . Les températures d'homogénéisation sont très étalées : l'intervalle de mesure est de  $300-510^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.18, hist B). Le mode d'homogénéisation est la phase liquide. Les solides biréfringents qui se présentent sous forme de baguettes allongées sont toujours présents à  $600^{\circ}\text{C}$ .

*Inclusions Vc/s* :: ce sont les inclusions Vcp2 associées aux inclusions salées S. Quelques petites différences avec les inclusions Vcp2 seules ont été notées : le  $\text{CO}_2$  solide beaucoup moins souvent observable fond à  $-56,8^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.17, hist A), les clathrates disparaissent entre  $6,0$  et  $6,7^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.17, hist B), les homogénéisations toujours en phase vapeur ont lieu à des températures de  $300$  à  $370^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.17, hist C).

### III.3.a.γ Echantillon V89-14e (Pei Plot)

Tout l'échantillon est parcouru de grands plans d'inclusions à vapeur largement dominante : ces inclusions sont analogues aux inclusions Vcp2 de

l'échantillon V89-6a. Cette famille se caractérise par des inclusions de forme assez régulière, losangique à hexagonale, qui se répartissent dans de grands plans rectilignes très denses (fig. 5.9, j). La taille des inclusions est de l'ordre de 30 à 40  $\mu\text{m}$ . Elles sont toujours biphasées avec une bulle de vapeur très sombre; le  $R_V$  est de l'ordre de 90%. Aucun solide n'y a été observé.

Les manipulations microthermométriques ont permis de mettre en évidence du  $\text{CO}_2$ , en petite quantité toutefois : seuls deux ou trois petits granules apparaissent et fondent à des températures très basses et souvent très variables. Les mesures sur des inclusions fiables donnent des  $T_f\text{CO}_2$  entre  $-58,0$  et  $-57,0^\circ\text{C}$  (fig. 5.16, hist A). Les petits granules qui fondent à très basse température peuvent s'expliquer par des phénomènes de sublimation.

Les  $T_fG$  ont été difficiles à déterminer : quelques rares mesures ont donné des valeurs de  $-4,4$  à  $-2,0^\circ\text{C}$  (fig. 5.16, hist B). Les  $T_fcl$  forment un mode homogène autour de  $8,4^\circ\text{C}$  (fig. 5.16, hist C).

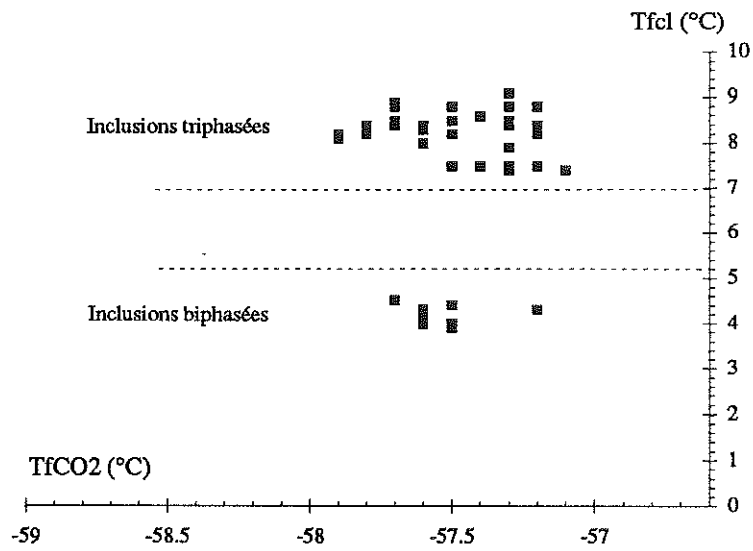
Les homogénéisations totales toujours en phase vapeur, sont assez étalées puisqu'elles se situent entre  $270$  et  $430^\circ\text{C}$  (fig. 5.16, hist D).

### III.3.b. Compositions totales des inclusions

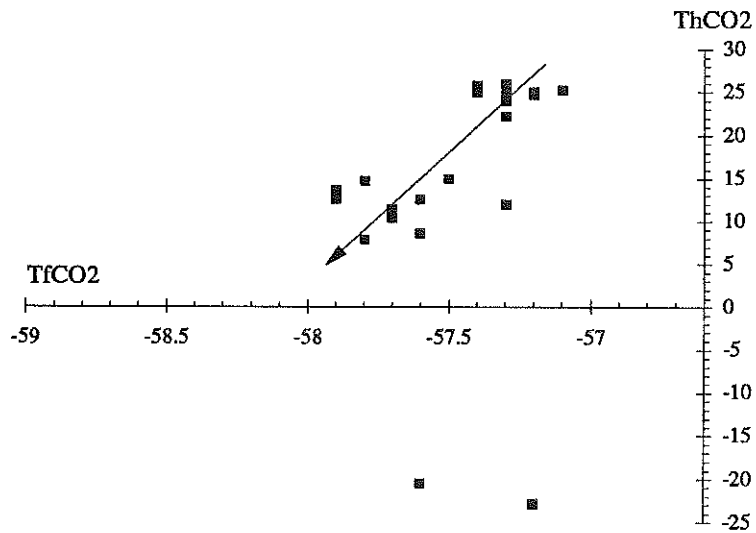
*Inclusions  $V_{cpl}$*  : le diagramme  $T_fcl\text{-ThCO}_2$  montre que la majorité des points se situent au-dessus de la droite  $T_fcl=\text{ThCO}_2$  (fig. 5.19, diag C), ce qui signifie que la pression interne à  $T_fcl$  est tamponnée par l'équilibre  $V_{\text{CO}_2}+L_{\text{CO}_2}$ . On observe que les points à  $T_fcl$  faibles ( $4,5^\circ\text{C}$ ) présentent aussi des très faibles  $\text{ThCO}_2$ , ce qui suggère que la chute de  $T_fcl$  est liée à une chute de densité. Le diagramme  $T_fcl\text{-}T_f\text{CO}_2$  (fig. 5.19, diag A) montre deux nuages de points : le premier ( $T_fcl$  entre  $7$  et  $9^\circ\text{C}$ ) correspond aux inclusions triphasées  $L_{aq}+V_{\text{CO}_2}+L_{\text{CO}_2}$ , le second aux biphasées  $L_{aq}+V_{\text{CO}_2}$ . On a vu que la différence de  $T_fcl$  est liée à une différence de densité. A l'intérieur de chaque nuage, on observe une légère corrélation positive entre  $T_f\text{CO}_2$  et  $T_fcl$ ; la signification en est la contribution d'un composé qui déprime  $T_f\text{CO}_2$  en même temps que  $T_fcl$ , et  $\text{N}_2$  est un bon candidat pour une telle tendance. Mais la meilleure corrélation est visible dans le diagramme  $T_f\text{CO}_2\text{-ThCO}_2$  (fig. 5.19, diag B). Une corrélation positive est nette entre ces deux paramètres. Les variations de  $T_f\text{CO}_2$  dans un intervalle de  $1^\circ\text{C}$  sont donc liées à des variations de densité de la phase carbonique.

D'un point de vue quantitatif, la phase volatile de ces inclusions a été analysée à la microsonde Raman (tableau 5.3). L'azote est le second constituant en importance après  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{S}$  se trouvant sous forme de traces. Considérant le système  $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2\text{-NaCl}$ , la salinité peut-être estimée en considérant l'équilibre  $L_{aq}+V_{\text{CO}_2}+L_{\text{CO}_2}\text{-clathrate}$  (Collins, 1979). L'histogramme des salinités est donnée sur la figure 5.15. Il apparaît que les

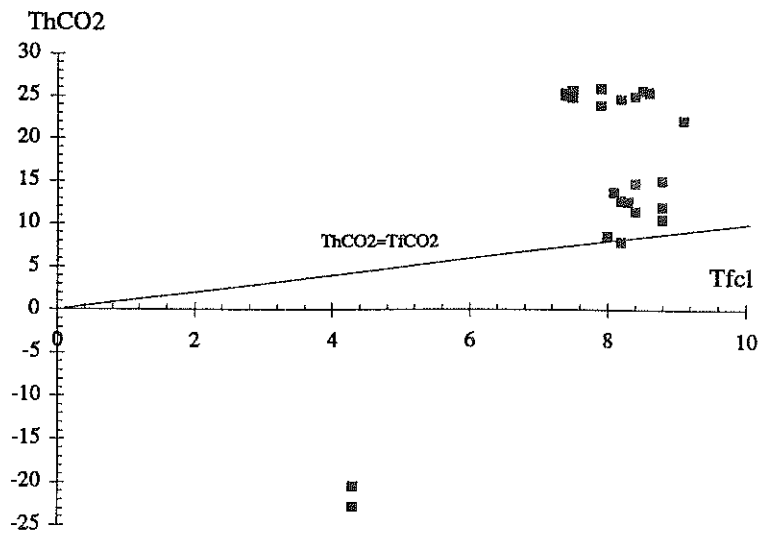
Figure 5.19 : diagrammes de corrélation des inclusions Vcp1 (V89-11d)



A - Diagramme TfCO2-Tfcl des inclusions Vcp1



B - Diagramme TfCO2-ThCO2 des inclusions Vcp1



C - Diagramme ThCO2-Tfcl des inclusions Vcp1



L'histogramme des salinités est donnée sur la figure 5.15. Il apparaît que les salinités ne dépassent pas 4,5%. Pour les quelques inclusions dépourvues de phase  $\text{LCO}_2$  présente à  $T_{fcl}$ , on peut estimer la salinité à partir de  $T_{fcl}$  et  $\text{ThCO}_2$ , prise en absence métastable de clathrates (Diamond, 1992) : cette salinité est de l'ordre de 4-5%. On voit donc que la salinité ne varie pas beaucoup au sein du groupe des inclusions  $V_{cp1}$ .

Les  $\text{ThCO}_2$  comprises entre 8 et 26°C indiquent dans le système  $\text{CO}_2$  pur des densités comprises entre 0,12 et 0,22  $\text{g.cm}^{-3}$ . Les valeurs de  $\text{ThCO}_2$  de l'ordre de -20°C (en absence de clathrates) correspondent quant à elles à des densités beaucoup plus faibles (0,05  $\text{g.cm}^{-3}$ ). L'existence d'inclusions sans  $\text{ThCO}_2$  mesurable indique des densités encore plus faibles. La densité de la phase carbonique est donc extrêmement variable.

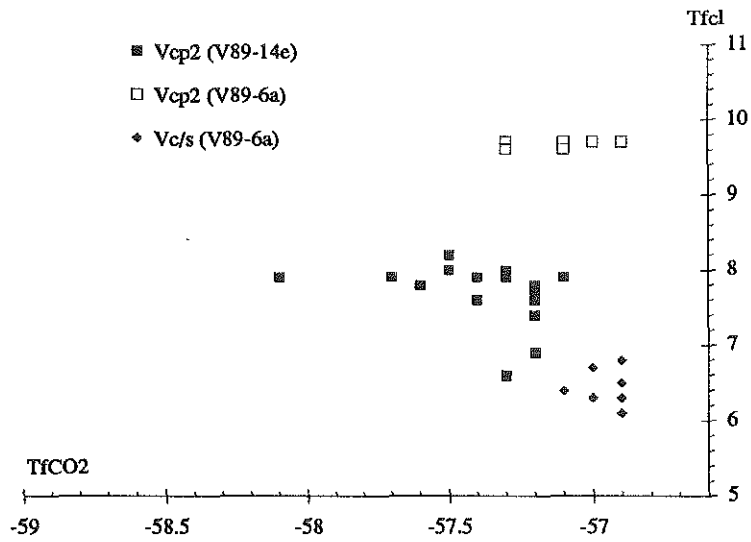
*Inclusions  $Lc2$*  : comme il a été remarqué lors de l'observation optique de ces inclusions, elles résultent vraisemblablement de la décrépitation d'un autre type d'inclusions et le nuage de micro-inclusions à la périphérie est là pour en témoigner. Toutes ces inclusions ont décrépité lors du chauffage, mais l'analyse à la microsonde Raman effectuée avant les manipulations de chauffage ont donné une composition riche en  $\text{CO}_2$  (87,1%) (tableau 5.3),  $\text{N}_2$  étant le second constituant en importance de la phase volatile.

*Inclusions  $V_{cp2}$*  : les diagrammes de la figure 5.20 présentent les résultats sur les échantillons V89-6a et V89-14e. Le diagramme  $T_{fG}$ - $T_{fcl}$  (fig. 5.20, diag B) montre une nette corrélation entre ces deux paramètres, ce qui suggère que  $T_{fcl}$  est seulement dépendante de la salinité. Les  $T_{fG}$  comprises entre -1,7°C et -3,3°C pour les  $V_{cp2}$  de l'échantillon V89-14e donne, si on s'en tient à la correction de Marckham *et al.* (1941) des salinités comprises entre 0,2 et 2,0 wt% NaCl. En négligeant les effets des volatils sur  $T_{fcl}$ , on peut donner une gamme de salinité des inclusions  $V_{cp2}$  de l'échantillon V89-6a en utilisant les données de Collins (1979) sur le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ . L'absence de phase  $\text{LCO}_2$  à  $T_{fcl}$  situe les données dans un champ divariant, ce qui nous empêche de donner directement la salinité et la densité du  $\text{CO}_2$ . Pour des  $T_{fcl}$  de l'ordre de 9,7°C la salinité est inférieure à 0,5wt% NaCl.

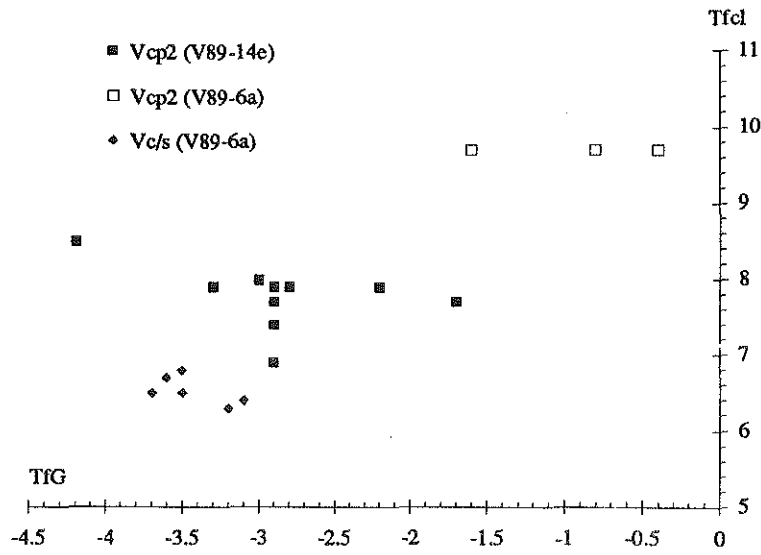
L'étude du diagramme  $T_{fCO_2}$ - $T_{fcl}$  (fig. 5.20, diag A) montre la contribution d'un constituant volatil qui déprime  $T_{fCO_2}$  et induit au sein de chaque nuage une faible augmentation de  $T_{fcl}$  : ceci est compatible avec la présence de  $\text{CH}_4$ .

Le diagramme  $T_{fcl}$ - $\text{Th}$  (fig. 5.20, diag C) montre un vaste nuage étalé suivant  $\text{Th}$ , résultant de phénomènes de post-piégeages (étranglements) et des incertitudes sur les mesures de  $\text{Th}$  (en phase vapeur). Les analyses Raman de deux inclusions indiquent une teneur en  $\text{CH}_4$  variable (comme prédit par les diagrammes de corrélation) et une teneur en  $\text{N}_2$  de l'ordre de 12%. Des traces d' $\text{H}_2\text{S}$  sont présentes (tableau 5.3).

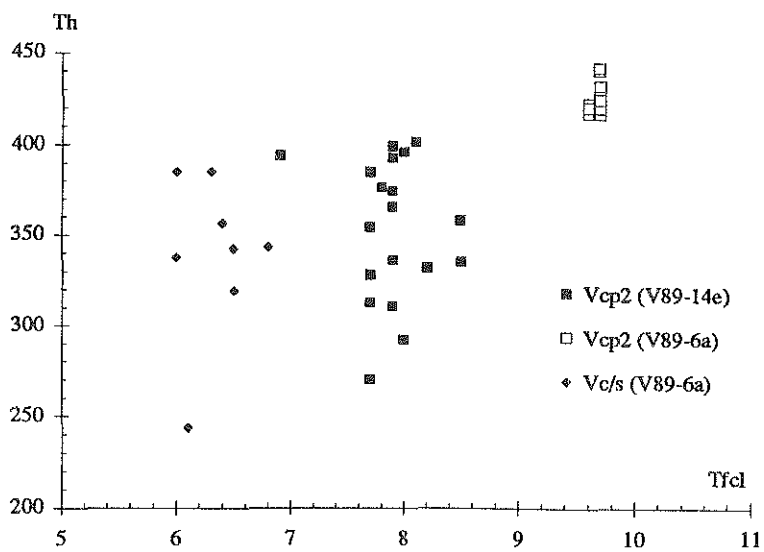
Figure 5.20 : diagrammes des Inclusions Vcp2



A - Diagramme TFCO2-Tfcl



B - Diagramme TfG-Tfcl



C - Diagramme Tfcl-Th

Les densités de la phase volatile, calculées en utilisant soit le diagramme CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de Heyen *et al.* (1982), soit des données de Collins (1979) sur H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl convergent vers des valeurs de l'ordre de 0,09 à 0,14 g.cm<sup>-3</sup>. L'estimation de P<sub>interne</sub> à Tfcl indique une densité de la phase carbonique de 0,11 à 0,12 g.cm<sup>-3</sup>. Considérant un Rv moyen de 80%, la densité moyenne des inclusions Vcp2 est de l'ordre de 0,28 g.cm<sup>-3</sup>.

*Inclusions Vc/s* : les inclusions Vc/s ont une salinité plus forte que les Vcp2 marquée par des TfG et des Tfcl plus basses (fig. 5.20, diag B). L'analyse Raman a donné N<sub>2</sub> comme second constituant volatil en importance (tableau 5.3). On a donc utilisé le diagramme N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> de Darimont et Heyen (1986). En combinant TfCO<sub>2</sub> à -56,9 et Z<sub>N<sub>2</sub></sub> à 15%, on obtient une densité de 0,08 g.cm<sup>-3</sup>. La pression interne vaut environ 30 bars à Tfcl, ce qui correspond dans Collins (1979) à 8 wt% NaCl. On assiste donc à une augmentation de salinité de 0 à 8 wt% NaCl et une légère chute de densité de la phase carbonique entre les inclusions Vcp2 et Vc/s.

*Inclusions S* : les valeurs des eutectiques, les valeurs des fusions de glace et la présence d'hydrates de sels indiquent que la saumure contenue dans les inclusions de type S est complexe. Les eutectiques très bas sont compatibles avec la présence en quantité non négligeable de CaCl<sub>2</sub> ; quoique l'eutectique théorique du système H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> soit de -52°C, des phénomènes de fusion peuvent commencer à partir de -73°C (Vanko *et al.*, 1988). Les hydrates qui fondent vers 0,1°C pourraient être de l'hydrohalite. La nature des hydrates qui fondent entre 5 et 10°C est difficile à établir : s'agit-il d'hydrohalite métastable (Vanko *et al.*, 1988) ou de clathrates ? Les autres types d'hydrates qui fondent vers 70°C sont peut-être une indication d'autres sels présents en solution, tels que des hydrochlorures de fer ou de fer et potassium.

Le diagramme Th-TfS (fig. 5.21) montre que dans la majorité des cas, les cubes ne se situent pas dans le domaine du piégeage hétérogène situé sous la froite TfS=Th. Ils proviennent donc de la précipitation de sel dûe à la sursaturation de la solution lors du retour aux conditions ambiantes et non d'un piégeage initial de cubes de sel "baignant" dans un fluide hétérogène.

L'étude au M.E.B. des cubes de sel a montré que les cubes de sel étaient de la halite (solides cubiques isotropes, à angles bien marqués, seule la raie du chlore sort au spectromètre, le sodium n'étant pas analysable). Des solides plus petits de CaCl<sub>2</sub> ont pu être mis en évidence, de même que des compositions de KCl et de MgCl<sub>2</sub> (chlorobrucite) ont été analysés sur les saumures entourant les cavités ouvertes (précipitat lors de l'ouverture des cavités). Considérant que l'on se trouve dans le système H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>, un calcul de la concentration a été fait avec 6 inclusions sur lesquelles toutes les mesures indispensables étaient réalisées.

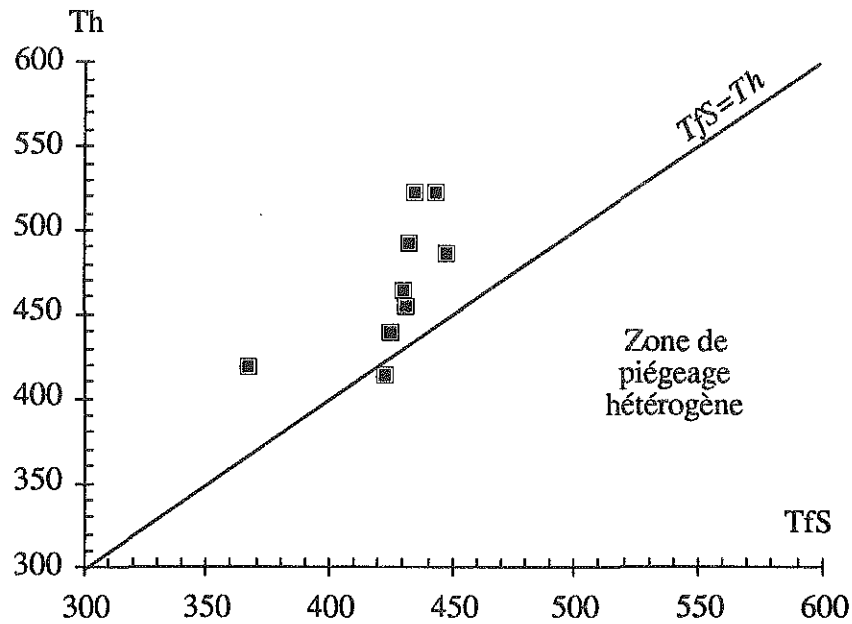


Figure 5.21 : diagramme TfS-Th des inclusions S

Les mesures TfG et Th ont été reportées dans le diagramme H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> de Vanko *et al.* (1988) (fig. 5.22). Les reports aboutissent à un groupe de points de composition moyenne H<sub>2</sub>O:NaCl:CaCl<sub>2</sub> = 40:50:10%.

Des essais d'analyses de la phase volatile des inclusions S ont été réalisés mais chaque fois des phénomènes de fluorescence ont perturbé les analyses.

Des baguettes ou plaquettes hexagonales de solides biréfringents ont été analysées au M.E.B. sur des fragments d'échantillons fracturés. Les spectres des éléments Al, Si et K sont sortis de façon systématique : on peut conclure qu'il s'agit de muscovite.

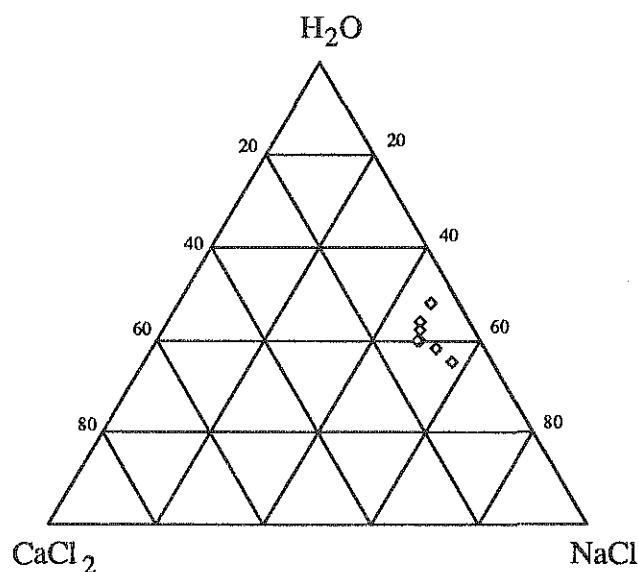


Figure 5.22 : composition des inclusions S

Les familles Vcp2 et S d'inclusions semblent donc liées par un processus d'ébullition dans l'échantillon V89-6a. L'ébullition consiste en une séparation mécanique d'un fluide de faible salinité et de faible densité et d'un fluide salé et dense. Les contraintes à remplir pour diagnostiquer une ébullition naturelle ont été données par Pichavant *et al.* (1982) et Ramboz *et al.* (1982). Il s'agit de confirmer :

(1) que les deux familles d'inclusions sont contemporaines. On fait appel ici à des critères optiques : l'étude a montré que inclusions Vc et S sont intimement associées dans des fractures,

(2) que la température d'homogénéisation totale de chaque pôle pur de la démixtion doit être égale à la température d'ébullition (Pichavant *et al.*, 1982). On a montré qu'inclusions Vcp2 et S homogénéisaient autour de 450-500°C,

(3) qu'il existe des inclusions de propriétés intermédiaires entre les deux pôles purs, résultant du piégeage hétérogène dans des proportions variables de chaque fluide. C'est ici que les inclusions Vc/s prennent leur signification.

Dans le cas d'une ébullition, l'étude des inclusions fluides constitue un excellent géothermobaromètre, à la réserve près que le système impliqué soit parfaitement connu. Dans notre cas, notre système comprend de l'eau, des sels (NaCl majoritaire) et des volatils (CO<sub>2</sub> majoritaire). L'ébullition va avoir comme conséquence de séparer de façon discriminatoire les constituants : les sels vont se concentrer dans le fluide dense et les volatils dans le fluide peu dense. En réalité, les conditions de température et de pression du système peuvent être abordées de plusieurs façons :

(1) utilisation directe du couple des inclusions Vcp2 et S (+Vc/s), conduisant aux valeurs données ci-dessus (200 à 300 bars, 400 à 500°C). La figure 5.23 est une représentation salinité-Th des inclusions Vcp2 et S projetée sur un diagramme x-T du système H<sub>2</sub>O-NaCl afin d'étudier le comportement des sels. Les trois groupes de points dessinent la forme d'un solvus qui correspond aux isobares 200-300 bars pour des températures comprises entre 400 et 500°C.

(2) intersection des courbes L+V=V (0,1 wt% NaCl) et L+V=L (50 wt% NaCl). La figure 5.24 présente les courbes univariantes correspondantes : l'intersection donne un point à 475°C pour une pression d'environ 400 bars.

Toutefois, il ne s'agit là que d'estimations très libres. En effet, l'ébullition affecte un fluide comprenant des constituants volatils que l'on néglige. D'autre part, l'analyse au M.E.B. ainsi que les analyses de Weisbrod et Poty (1975) ont montré la présence de KCl et de CaCl<sub>2</sub> en solution. Comme l'a montré la partie expérimentale de cet ouvrage, la présence de KCl tend à élargir le domaine d'immiscibilité tandis que la présence de CaCl<sub>2</sub> augmente la pression critique du système (Zhang et Frantz, 1989). Bien que l'influence du

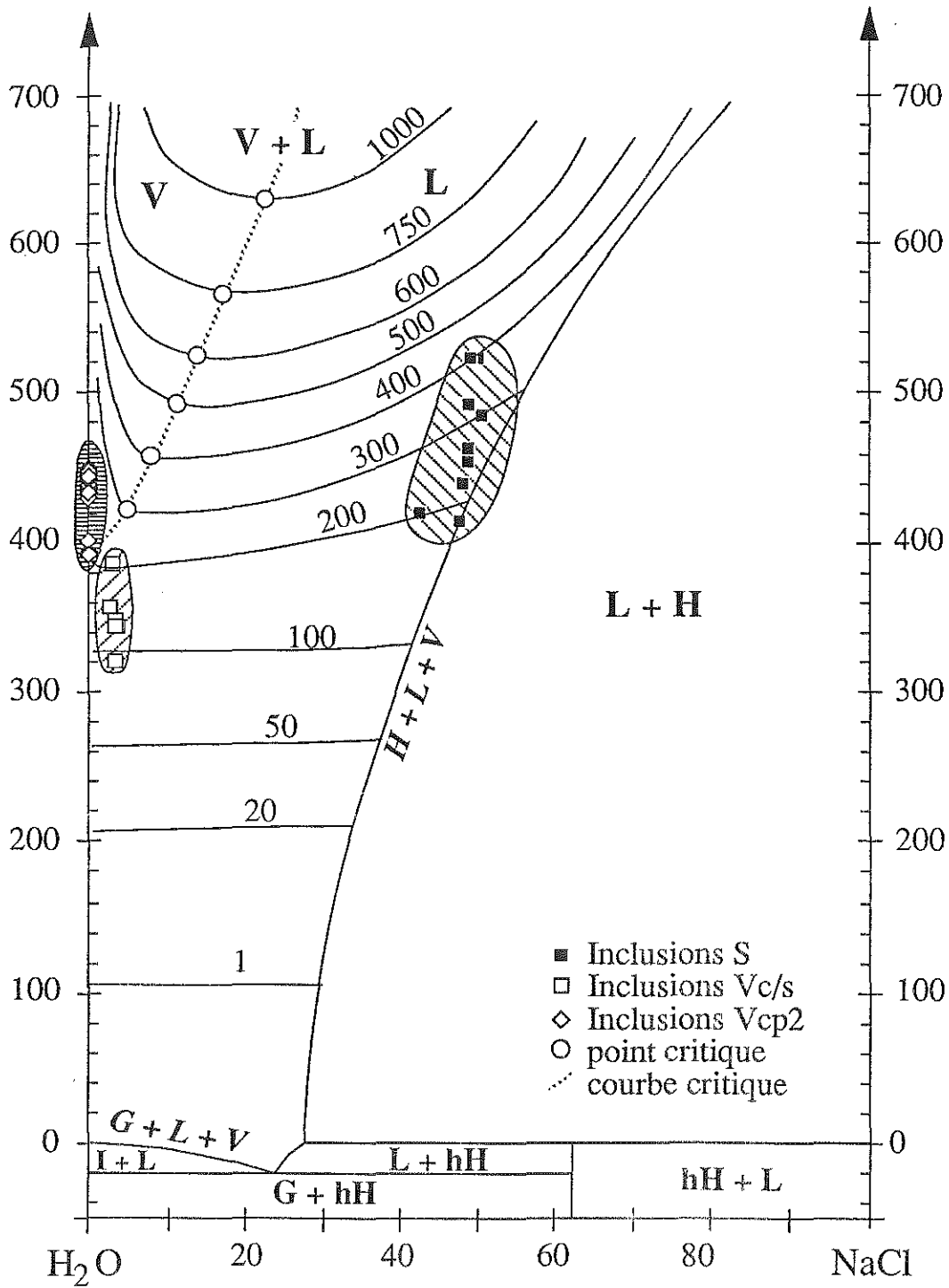


Figure 5.23 : diagramme wt%NaCl-Th projeté dans le diagramme x-T du système H<sub>2</sub>O-NaCl - L = liquide - V = vapeur - H = halite - hH = hydrohalite - G = glace

CaCl<sub>2</sub> ne soit pas quantitativement connue, il est vraisemblable qu'il contribue à hausser les pressions de piégeage et on considèrera les 300 bars estimés comme une valeur très minimale.

(2) intersection des isochores S et Vcp2, avec des pressions sensiblement plus fortes, et des températures un peu supérieures (400 à 700 bars, 440 à 520°C, rectangle, fig. 5.24). Cette méthode est la plus fiable puisque les isochores tiennent compte des volatils présents.

Le tableau 5.5 présente les compositions des inclusions Lc2, Vcp1 et Vcp2. En ce qui concerne les Lc2, un parallèle semble pouvoir être fait avec les Lc1 en ce qui concerne la composition totale et la densité. Compte tenu du fait que des figures de décrépitation ont été observées, l'idée vient donc que les Lc2 pourrait être des Lc1 décrépitées.

Type	Inclusion	densité g.cm <sup>-3</sup>	Fraction molaire				
			xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
Vcp1	11d-1-I-k	0,329	0,504	0,008	0,440	0,024	0,024
	11d-1-1-p	0,292	0,541	0,003	0,412	0,022	0,022
	11d-2-Ib-f	0,274	0,727	0,006	0,243	0,006	0,018
	11d-2-I-d	0,262	0,746	0,009	0,221	0,012	0,012
	11d-1-1-e	0,310	0,524	0,007	0,423	0,023	0,023
	11d-1-1-a	0,326	0,503	0,005	0,444	0,024	0,024
	11d-3-1-j	0,197	0,866	0,014	0,110	0,003	0,007
Vcp2	V89-14e-2-1-5	0,312	0,876	0,007	0,092	0,011	0,014
	V89-14e-1-1-9	0,249	0,878	0,006	0,097	0,010	0,010
	V89-14e-1-2-1	0,359	0,897	0,007	0,081	0,008	0,008
	V89-6a-2-a-2	0,286	0,820		0,158	0,004	0,017
	V89-6a-1-1-13	0,262	0,857		0,127	0,003	0,013
Vc/s	V89-6a-1b-d	0,446	0,929	0,008	0,059	0,004	
	V89-6a-2-g	0,353	0,908	0,010	0,072	0,002	0,008
Lc2	V89-6a-x-I-a'	0,682	0,953	0,001	0,043	0,000	0,002
	V89-6a-x-I-a	0,654	0,936	0,014	0,048	0,001	0,002
	V89-6a-x-I-b	0,654	0,936	0,014	0,048	0,001	0,002
	V89-6a-x-I-c	0,688	0,949	0,006	0,043	0,000	0,002
	V89-6a-x-I-e	0,643	0,943	0,006	0,049	0,001	0,002
	V89-6a-x-I-f	0,598	0,935	0,006	0,056	0,001	0,003
	V89-6a-x-I-g	0,643	0,943	0,006	0,049	0,001	0,002

Tableau 5.5 : compositions totales des inclusions des pegmatites

Les densités des Vcp1 et Vcp2 sont de l'ordre de 0,25 à 0,32 g.cm<sup>-3</sup>. La composition de la phase volatile est donnée sur la figure 5.22. La dispersion des points est forte. En ce qui concerne les inclusions Lc1, au sein de la pegmatite V89-1, une évolution se manifeste clairement le long du joint CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ; entre la pegmatite graphique et le sommet du quartz automorphe, la

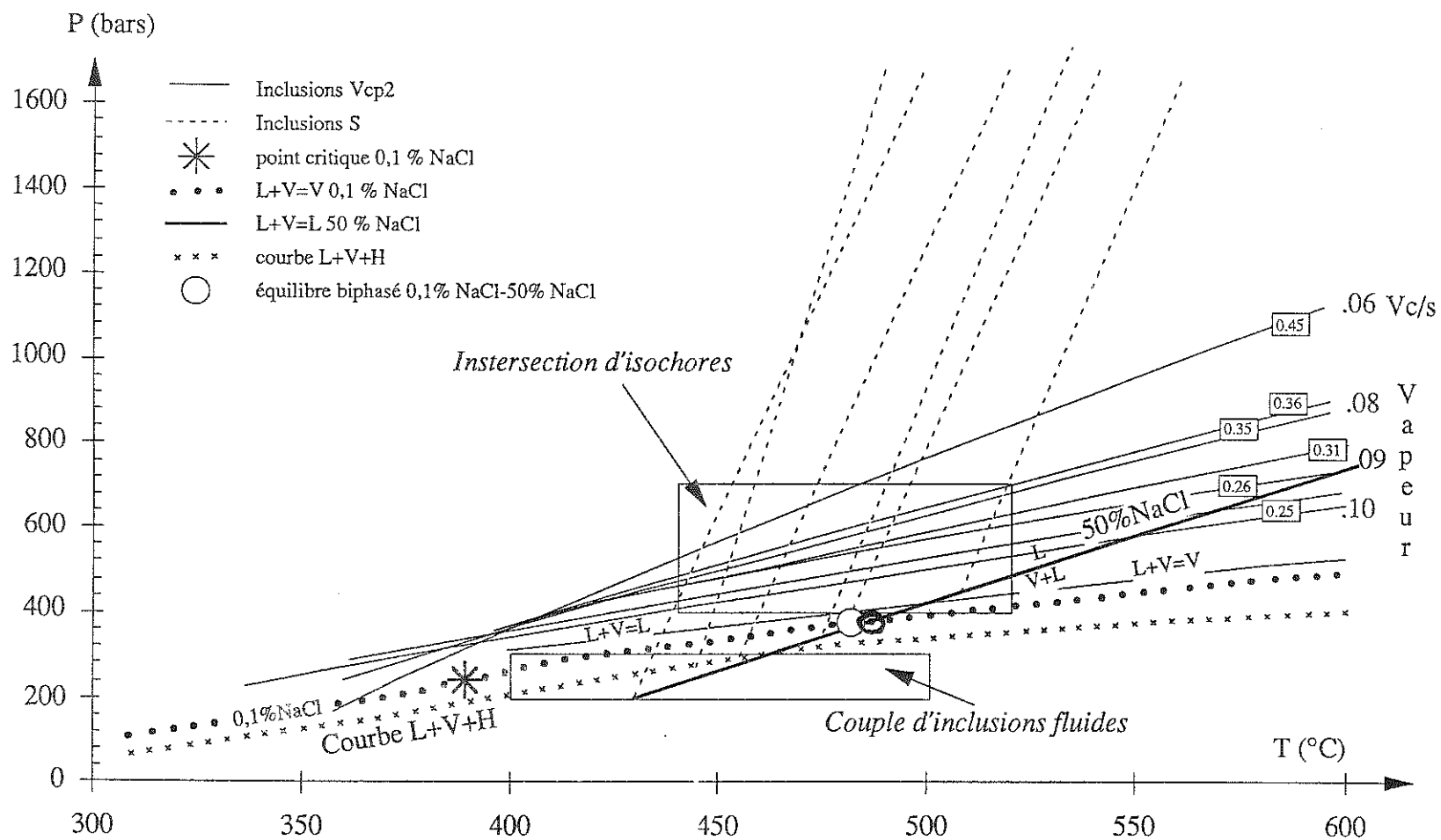


Figure 5.24 : isochores des inclusions vcp1 et Vcp2, Vc/s et S



composition s'enrichit en CH<sub>4</sub>. Une évolution parallèle s'observe au sein des pegmatites V90-9b2 et V90-20. Entre les Vcp1 et les Vcp2, la teneur en CO<sub>2</sub> augmente légèrement. En ce qui concerne les inclusions S, les densités calculées sont comprises entre 1,35 et 1,40 g.cm<sup>-3</sup>.

### III.4. Conclusions sur les pegmatites

Les figures 5.25 et 5.26 sont des représentations triangulaires des compositions des inclusions des pegmatites.

Dans le diagramme 5.25, on observe des compositions en volatils largement dominée par le CO<sub>2</sub>, quoique les autres constituants peuvent représenter jusqu'à 20 mol% des constituants volatils. Il est toutefois impossible de mettre en évidence une évolution de la chimie des volatils

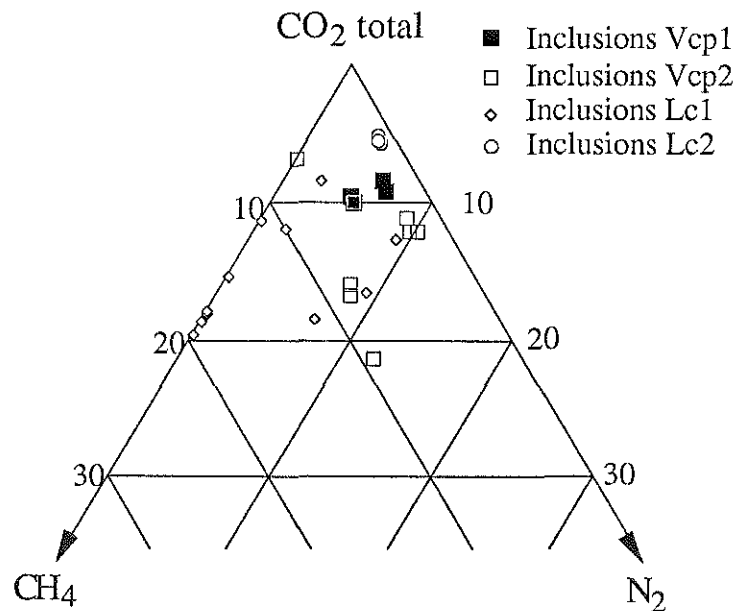


Figure 5.25 : composition de la phase volatile

Une tendance nette se dessine par contre dans le diagramme 5.25 : l'ensemble des inclusions Vcp1, Vcp2 et Lc se situe le long du joint CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Les Vcp1 de l'échantillon V89-11d forment un nuage largement étendu sur le joint CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. L'évolution est marquée enfin par un processus d'ébullition donnant naissance à des inclusions S représentée en équivalent NaCl sur le joint H<sub>2</sub>O-NaCl.

Les types de fluides observés par Weisbrod et Poty (1975) ont été retrouvés. Ainsi dans le travail de ces auteurs sur la pegmatite de Mayres (pegmatite vaugnéritique), quatre générations de quartz ont été mis en

évidence et une chronologie des fluides a été établie. Le type A défini par

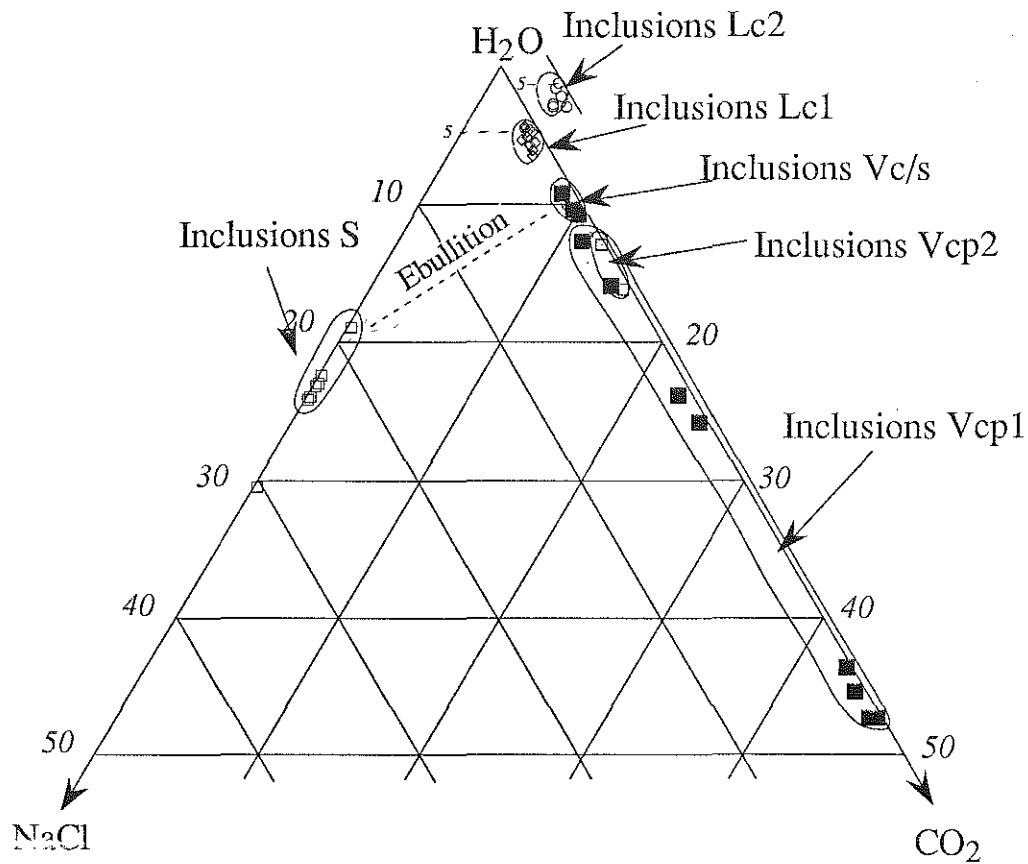


Figure 5.26 : composition totale des fluides des pegmatites

Weisbrod et Poty (1975) est caractérisé par des inclusions à vapeur dominante présents dans les quartz I et II, alors que le type B présente des inclusions à remplissage plus faible et est présent également dans les quartz I et II. Les deux types coïncident avec les types Vcp2 et Lc1 de notre étude ; les propriétés microthermo-métriques sont les mêmes en ce qui concerne  $T_{fcl}$  et  $T_h$ . Les  $T_{fCO_2}$  n'ont pas été mesurées dans le cas de la pegmatite de Mayres, mais la présence de  $CO_2 \pm N_2 \pm CH_4$  a été confirmée par des analyses sur des gaz récupérés par écrasement. L'analyse des solutions récupérées par écrasement a révélé la présence de NaCl et KCl, ainsi que du  $CaCl_2$ .

#### IV. Conclusions sur les fluides associés aux intrusions vaugnéritiques

Les vaugnérites sont des roches très particulières qui se sont mises en place lors de la phase 3 de formation du dôme. Elles sont apparentées du point de vue pétrographique et minéralogique aux lamprophyres dont on trouve traces dans les terrains mésozonaux et épizonaux. Leur origine magmatique profonde est incontestable, mais leur signification géodynamique est encore

sujette à débats. Les données d'Albarède et Weisbrod (1982) indiquent une contamination crustale importante.

Plusieurs familles d'inclusions fluides carboniques ont été mises en évidence dans les vaugnérites comme dans les pegmatites qui résultent de la différenciation ultime du magma vaugnéritique. Des fluides de composition aquo-carbonique avec un peu de sel, des traces d'H<sub>2</sub>S, de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub> ont été observés, confirmant les données de Weisbrod et Poty (1975) et Baroudi (1988).

Dans les vaugnérites, les densités faibles semblent difficilement compatibles avec les pressions de mise en place des intrusions vaugnéritiques. Il faut imaginer deux possibilités pour rendre compte de cette observation. Des phénomènes post-piégeages peuvent être responsables de la perte d'une partie du matériel (eau) par diffusion intracristalline (Bakker et Jansen, 1991b). D'autre part, les propriétés des fluides associés aux vaugnérites (densités, voire compositions) sont voisines de celles des fluides métamorphiques. Toutefois, le constituant H<sub>2</sub>S est présent en traces dans tous les fluides étudiés, contrairement au cas observé dans les faciès métamorphiques. Ce soufre est certainement en relation avec les inclusions de pyrrhotite dans les pyroxènes des vaugnérites (Weisbrod, comm. pers.), donc lié aux vaugnérites. Les faibles densités peuvent résulter d'un mélange des deux types de fluides (primaire dans les vaugnérites et métamorphiques).

Dans un seul échantillon (Coste-Longe), des fluides à CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>±H<sub>2</sub>O, observables ont été mis en évidence, mais leur signification n'est pas connue. L'association d'inclusions à R<sub>v</sub> variable suggère une ébullition dans un système complexe.

En ce qui concerne les pegmatites, des fluides aquo-carboniques ont été également mis en évidence, mais on peut distinguer deux grands groupes relativement au mode d'occurrence et à la densité. Le premier groupe (type Lc1) est constitué d'inclusions formant des structures hexagonales laches (photo 1). Une origine primaire (selon les critères de Roedder, 1984) a été envisagée. Les densités de ces fluides sont fortes (de l'ordre de 0,6 g.cm<sup>-3</sup>). Ces premiers fluides indiqueraient des pressions de mise en place des vaugnéritiques.

Le second groupe (types Vcp1 et Vcp2) est constitué d'inclusions à caractère incontestablement pseudo-secondaire, réparties dans des plans serrés. Les densités sont faibles (de l'ordre de 0,3 g.cm<sup>-3</sup>).

Au second type d'inclusions sont associés deux familles d'inclusions particulières. D'abord, des inclusions qui évoquent les inclusions Lc1, mais avec des traces de décrépitation. Ensuite, des inclusions à cubes de sel de type S en petits plans contenant également des inclusions mixtes Vc/s. Le caractère secondaire de ces inclusions et leur faible densité suggère que ces inclusions ne

correspondent pas au pic des phénomènes de mise en place des intrusions vaugnéritiques, mais plutôt à l'évolution post-pic. Les phénomènes rétro-morphiques sont très importants dans le dôme du Velay et sont marqués par la présence de minéraux tels que la sillimanite tardive, la muscovite, la tourmaline, voire des montmorillonite (Weisbrod et Poty, 1975). Ces processus post-pic seront abordés en détail dans le chapitre 7.

Une ébullition marquerait l'évolution finale des fluides Vcp2 et les estimations P-T de ce phénomène se serait produite entre 400 et 500°C, pour une pression fluide de 300 à 500 bars ; elle peut résulter d'une chute de pression à la faveur d'un nouvel épisode de fracturation. Cette ébullition a été mise en évidence également dans le sommet de la pegmatite de Meyras (V89-1) où de micro-inclusions à cubes de sel sont observées. De même, dans la pegmatite de Mayres (Weisbrod et Poty, 1975), ces inclusions ont été mises en évidence. Cette ébullition a eu lieu dans la zone à muscovite.

Enfin, pour compléter cet inventaire des fluides liés aux intrusions vaugnéritiques, notons l'existence de deux familles tardives de fluides aqueux qui n'ont été qu'évoquées dans ce chapitre et seront développées dans le chapitre 7. D'abord, des fluides aqueux à faible salinité (<5 wt% NaCl et souvent < 2 wt% NaCl) ont circulé dans tout le dôme. En second point, un fluide tardif à H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> a été mis en évidence dans certains échantillons. Ce fluide de très basse température est vraisemblablement lié aux minéralisations tardives à fluorite qui ont affecté le domaine au Trias.

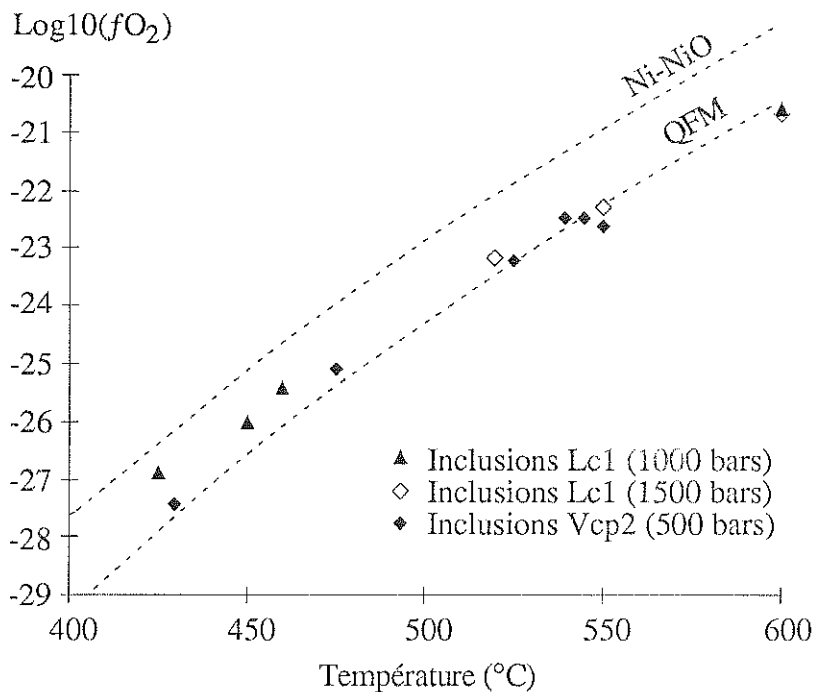


Figure 5.27 : diagramme T-fO<sub>2</sub> dans les pegmatites vaugnéritiques. Pour les inclusions Lc1 (losanges) une simulation a été faite à 1000 bars (losanges pleins) et à 1500 bars (losanges vides). Tampons Ni-NiO et QFM (Robie *et al.*, 1978 ; Huebner, 1971)

Les fugacités d'oxygène ont été calculées de la même façon que dans les contextes métamorphiques. Une simulation a été réalisée sur les inclusions Lc1 à 1000 et 1500 bars compte tenu du fait que les conditions de pression exactes de mise en place des vaugnérites ne sont pas parfaitement établies. Il apparaît que les conditions de fugacité d'oxygène sont très proches du tampon QFM. Dans le cas des inclusions Vcp2 qui correspondraient à des conditions post-pic de mise en place des vaugnérites (rétromorphose), on obtient un résultat similaire.



## Chapitre 6

### Fluides des granites tardifs

#### I. Introduction

Les granites circonscrits sont présents dans toutes les Cévennes Médiannes. Plusieurs générations de granites affleurent (figure 6.1) :

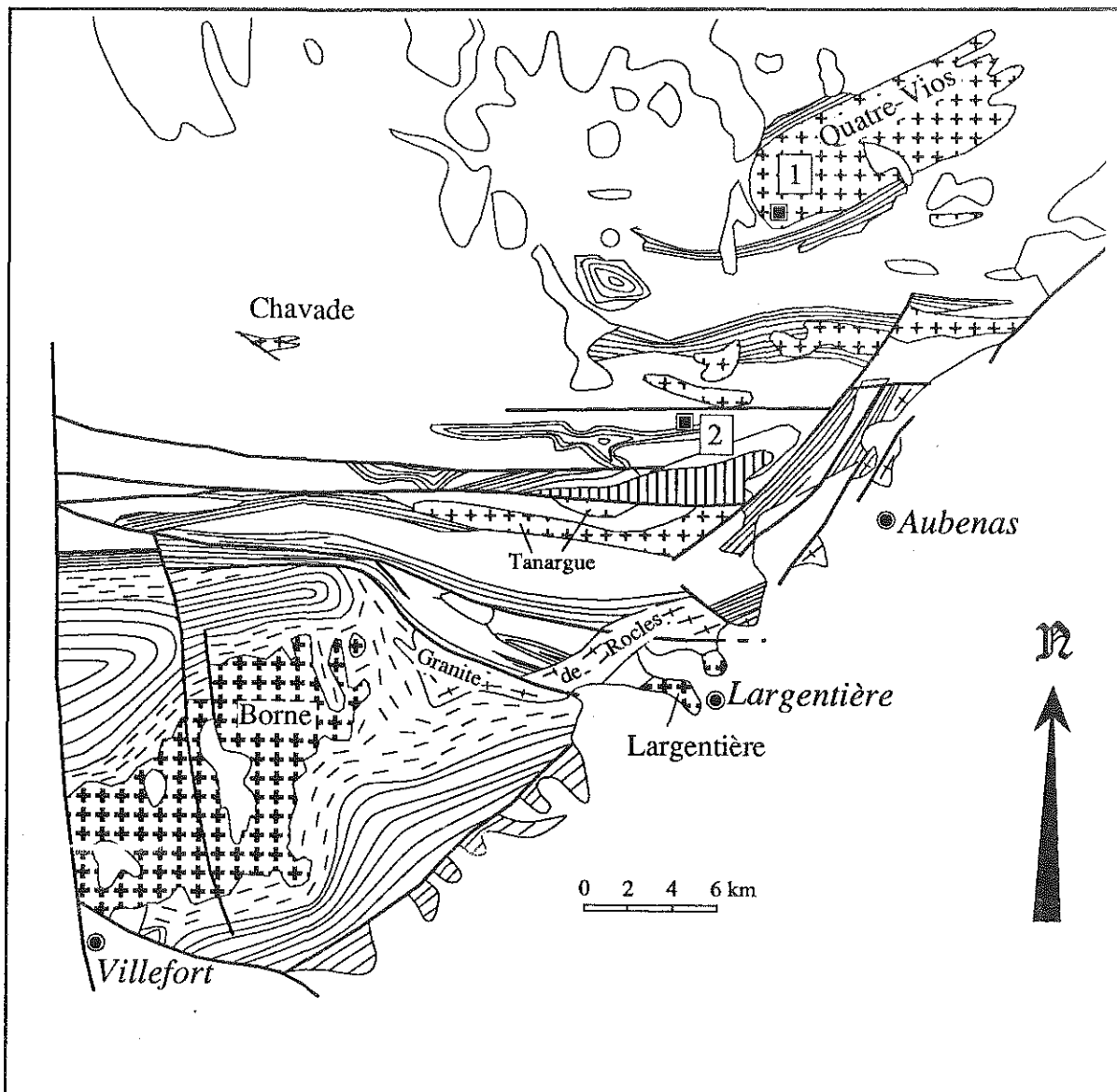
- les granites antérieurs à la mise en place du dôme (Margeride, granite porphyroïde),
- les granites syntectoniques (Rocles),
- les granites tardifs (Tanargue, Quatre-Vios, Borne).

#### I.1. Description pétrologique et minéralogie

Le granite porphyroïde affleure en nombreuses enclaves de taille variable, parfois décamétriques. Des enclaves basiques y sont associées. Les seules traces de son existence sont des enclaves, particulièrement nombreuses dans la partie Est de Burzet. Il semble qu'il s'agisse d'un massif granitique qui aurait été disloqué lors de la mise en place du granite du Velay. Des similitudes existent avec le granite de la Margeride.

Une attention particulière a été portée sur les granites tardi-migmatitiques. Ces granites tardifs marquent la fin des événements hercyniens dans le Massif Central ; selon l'échelle chronologique couramment admise, ils se seraient mis en place en profondeur au Stéphaniens pendant que les bassins houillers (Saint-Etienne, Jaujac) se développaient en surface (Autran et Peterlongo, 1980). Caen-Vachette *et al.* (1982) ont daté de  $274 \pm 7$  Ma le granite du Pont de Chervil sur une isochrone Rb-Sr. Les granites tardifs sont particulièrement abondants dans les Cévennes Médiannes où ils recoupent toutes les structures des migmatites.

Les granites alumineux tardi-migmatitiques sont des roches équi-granulaires de grain moyen à fin, parfois porphyroïdes qui forment des petites intrusions à bord franc. La cordiérite prismatique y est fréquente, notamment dans les granites des Quatre-Vios et du Tanargue. Les granites tardi-migmatitiques sont très riches en enclaves de toutes sortes (Caen-Vachette *et al.*, 1982 ; Pichavant *et al.*, 1991). Outre les xénolites des roches encaissantes et les enclaves microgranulaires, on trouve de nombreuses petites enclaves schisteuses en forme de lentilles allongées. Ces enclaves comprennent essentiellement des minéraux ferro-magnésiens, des biotites alumineuses, de la cordiérite, de la sillimanite, du grenat et du spinelle. Elles sont considérées comme les produits de fusion de gneiss d'origine pélitique.



1 Granite des Quatre-Vios (V89-49)

2 Quatre du Tanargue (V89-13)

Figure 6.1 : carte d'échantillonnage



Le granite du Tanargue affleure en de nombreux endroits en grands massifs (massifs du Tanargue, Valgorge et de Chirols-Antraigues) ou par de très nombreux petits massifs. Le granite du Tanargue est relativement homogène : c'est un granite porphyroïde dont les phénoblastes tabulaires (orthoses maclées Carlsbad à faciès sanidine), parfois orientés formant une fluidalité magmatique magmatique. Le fond de la roche est constitué de quartz, orthose, anorthite, cordiérite automorphe pinnitisée, muscovite tardive. Les enclaves surmicacées fusiformes sont extrêmement abondantes (Pichavant *et al.*, 1991). Le granite du Tanargue est intrusif dans les migmatites consolidées (Weisbrod et Samama, 1984).

Le granite des Quatre-Vios (ou granite du Pont-de-Chervil) est un leucogranite qui affleure (30 x 6 km) dans la partie Nord-Est des Cévennes Médiannes (Briand et Chenevoy, 1979). C'est un granite sub-alcalin présentant une structure concentrique marquée par la succession, du cœur vers la bordure, d'une zone à grain grossier, d'une zone à grain moyen, puis d'une zone à grain fin (Weisbrod, 1967). De petits pointements sont visibles autour de l'affleurement majeur. Le feldspath alcalin est présent en cristaux parfois pluricentimétriques. Le quartz est intersticiel, le plagioclase est une andésine. Biotite et cordiérite prismatique sont des minéraux communs (Briand et Chenevoy, 1979).

## I.2. Conditions de mise en place

Les conditions de genèse des granites tardimigmatitiques ont été déterminées sur les enclaves peralumineuses, de nature granulitique, dans le granite du Tanargue et dans le granite des Quatre-Vios. Ces enclaves, de nature granulitique, sont considérées comme des résidus de fusion partielle. Les conditions P-T déterminées à partir des équilibres minéralogiques donnent P=4,8-5,2 kb et T=790-830°C pour le Tanargue et P=4,4-4,8 kb et T=740-820°C (fig. 6.2) pour les Quatre-Vios (Montel *et al.*, 1986).

## II. Description des échantillons

L'échantillon du granite des Quatre-Vios (Echantillon V89-49) est une enclave polycristalline avec des grains de taille variable. Les phénomènes de recristallisation sont très faiblement développés et toujours limités aux joints de grain. L'extinction des quartz est toujours faiblement ondulante. On observe à l'intérieur de l'enclave des amas de biotite chloritisée.

L'échantillon du granite du Tanargue (V89-13) est constitué d'une enclave de quartz dans le granite du Tanargue. Il provient de l'affleurement situé au confluent de l'Ardèche et de la Fontaulière, au point noté Eperon du Ventadour.

L'enclave présente une structure polycristalline équante dans laquelle les

phénomènes de recristallisation sont peu importants. Les zones de recristallisation sont localisées aux joints de grain. Les blastes à contours polygonaux présentent des extinctions franches. L'enclave a vraisemblablement subi des phénomènes de recuit à haute température et des déformations de matière par migration sans intervention de phase fluide).

### III. Typologie des inclusions fluides et microthermométrie

Une famille d'inclusions remplissage fort à moyen a été observée dans les deux granites. Leur taille est de l'ordre de 6 à 10  $\mu\text{m}$ . Elles sont remarquables par leur aspect général homogène : les formes sont régulières, proches du cristal négatif, les tailles sont comparables (5 à 15  $\mu\text{m}$ ). Ces inclusions se répartissent suivant des fractures d'extension variable mais ne semblent pas traverser les joints de grain. Dans le granite du Tanargue, le Rv des inclusions Vc est plus faible (50-60 %) que dans le cas du granite des Quatre-Vios (60-80%).

Dans le granite du Tanargue, les inclusions Vc sont relativement rares. Elles sont extrêmement abondantes dans le granite des Quatre-Vios. Elles sont disposées dans de vastes plans denses qui hachurent les cristaux et laissent vides les plages intersticielles. Les inclusions semblent de concentrer autour des cristaux de biotite en inclusions dans les quartz. Toutefois, dans le détail, des inclusions de plus grande taille avec des remplissages variables présentent des formes beaucoup plus contournées (digitations, invaginations, microinclusions vides réparties autour) suggérant des décrépitations partielles. Certaines sont d'ailleurs complètement noires.

L'analyse microthermométrique de ces inclusions s'est révélée relativement facile. A basse température, les inclusions ont montré dans la grande majorité des cas vers  $-100/-110^{\circ}\text{C}$  la cristallisation d'une phase carbonique solide. L'histogramme des températures de fusion (fig. 6.2, hist. A) montre un mode unique entre  $-58,4^{\circ}\text{C}$  et  $-57,4^{\circ}\text{C}$ . Toutefois, la phase carbonique solide, importante en volume, se localise toujours en bordure de la bulle de vapeur ce qui suggère que la phase carbonique liquide, même si elle n'est pas visible, existe pourtant.

Les fusions de glace ont rarement pu être mesurées : des valeurs de l'ordre de  $-5,0$  à  $-4,0^{\circ}\text{C}$  ont toutefois été mesurées. Les clathrates toujours présents fondent dans un intervalle réduit de  $9,2$  à  $10,2^{\circ}\text{C}$  (fig. 6.2, hist. B). Dans le granite du Tanargue, quelques valeurs plus basses ( $7,3^{\circ}\text{C}$ ) ont été notées.

Une seule inclusion (dans le granite des Quatre-Vios) a montré une  $\text{ThCO}_2$  à  $11,4^{\circ}\text{C}$ . Remarquons que cette inclusion présente une forme complexe, une taille plus grande et un Rv plus faible que les inclusions Vc de type hexagonale.

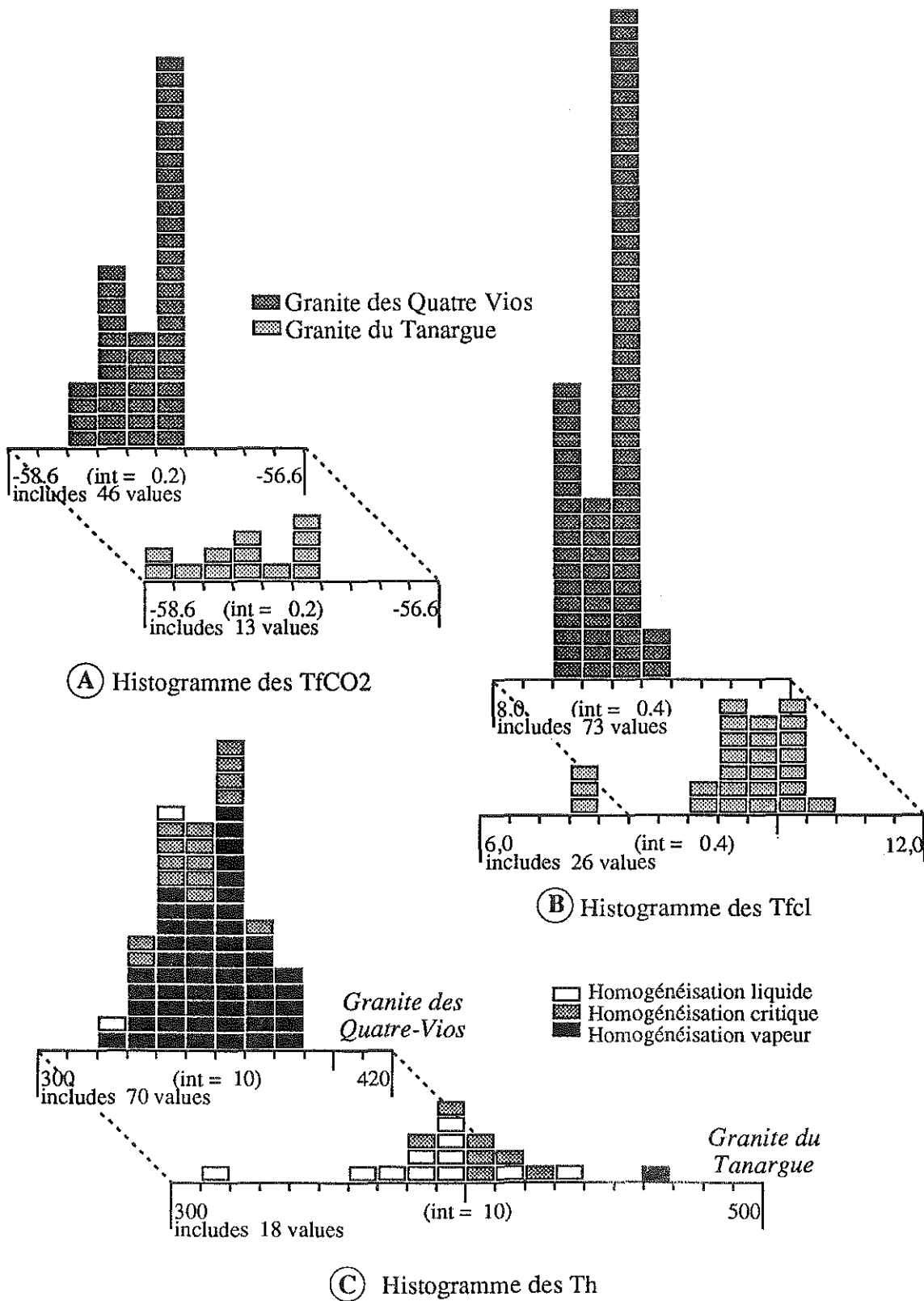


Figure 6.2 : histogrammes des mesures microthermométriques dans les granites tardifs

L'intervalle des Th est de 320 à 470°C (fig. 6.2, hist C). Les homogénéisations totales ont le plus souvent lieu en phase vapeur dans le cas du granite des Quatre-Vios, mais dans le cas du granite du Tanargue les homogénéisations ont lieu en phase critique et même liquide.

#### IV. Compositions des fluides

Le diagramme TfCO<sub>2</sub>-TfCl (fig. 6.3, diagr. A) montre un vaste groupe de points avec une faible corrélation négative entre TfCO<sub>2</sub> et Tfcl. Cette corrélation est bien nette pour le granite du Tanargue, beaucoup moins pour le granite des Quatre-Vios. Une telle corrélation est compatible avec la présence du constituant N<sub>2</sub>.

Par contre, le diagramme Tfcl-Th (fig. 6.3, diagr. B) montre deux nuages distincts, l'un (points noirs) correspondant au granite du Tanargue, de plus haute température, l'autre (carrés blancs) correspondant au granite des Quatre-Vios de plus basse température. Au sein de chaque nuage de points, on observe une faible corrélation négative, les plus fortes Tfcl se corrélant avec les plus faibles Th.

Les températures de fusion de la phase volatile de l'ordre de -57,6°C suggère la présence d'autres composés que le CO<sub>2</sub> seul. Ceci a été confirmé par des analyses d'inclusions ponctuelles à la microsonde Raman. L'analyse à la microsonde Raman des inclusions Vc a donné les résultats suivants :

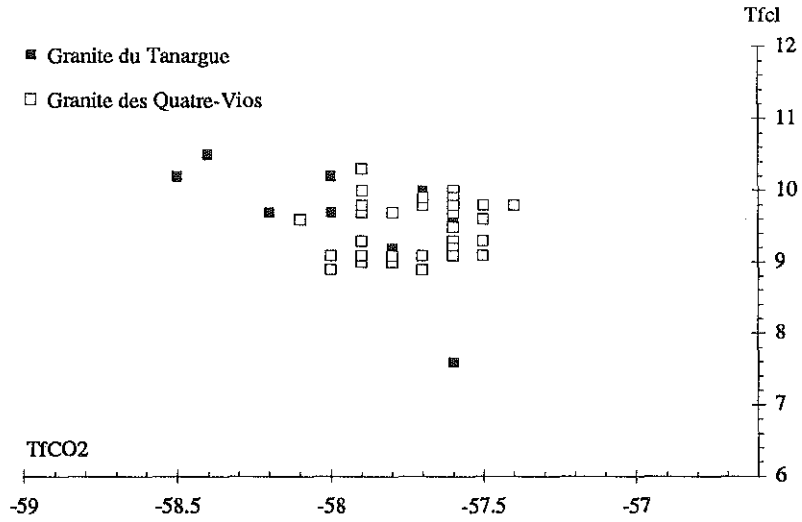
Echantillon	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
V89-13	0,504	0,203	0,292	0,000
V89-49	0,820	0,173	0,007	0,000

Tableau 6.1 : composition des inclusions à la microsonde à effet Raman

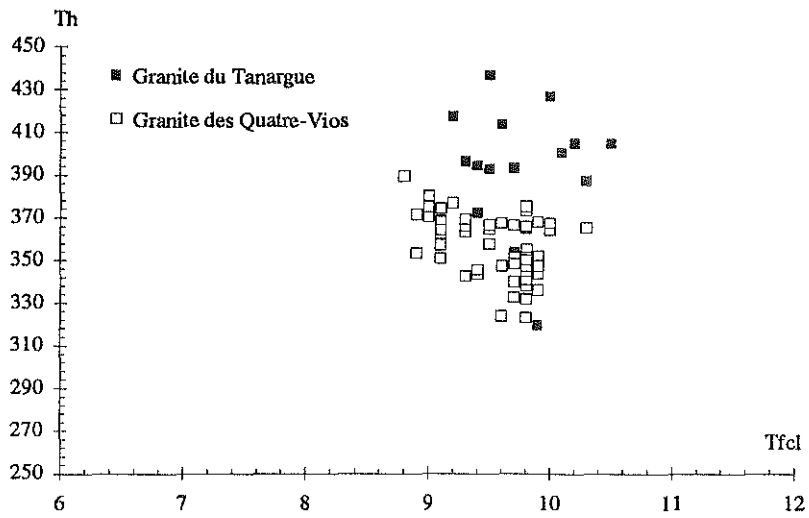
Ces analyses ponctuelles montrent une richesse beaucoup plus grande des inclusions Vc du granite des Quatre-Vios en N<sub>2</sub> que dans le cas du Tanargue.

Le problème de l'estimation de la phase volatile s'est posé. Dans un seul cas, la phase CO<sub>2</sub> liquide a été observée et la ThCO<sub>2</sub> mesurée à 11,1°C (en phase vapeur), qui correspond à une densité (système CO<sub>2</sub> pur [Angus *et al.*, 1976]) de 0,12 g.cm<sup>-3</sup>. Dans un système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, en combinant ThCO<sub>2</sub> et TfCO<sub>2</sub> (-57,6°C) dans cette inclusion, la densité estimée est de 230 cm<sup>3</sup>/mol (0,18 g.cm<sup>-3</sup>) avec une fraction molaire de CH<sub>4</sub> de l'ordre de 13% (Heyen *et al.*, 1982). Cette estimation est tout à fait comparable avec les résultats de l'analyse Raman (17,3%).

Figure 6.3 : diagrammes des inclusions Vc des granites



A - Diagramme TfCO2-Tfcl des inclusions Vc



B - Diagramme Tfcl-Th des inclusions Vc

Compte tenu de la taille des bulles de vapeur (en moyenne 8  $\mu\text{m}$ ), il apparaît sur l'abaque de la figure 1.7 qu'il est possible d'avoir des densités totales jusqu'à 0,5  $\text{g.cm}^{-3}$  sans qu'il soit possible de voir le ménisque de  $\text{CO}_2$  liquide. Une valeur de la densité de la phase volatile de l'ordre de 0,10 à 0,15  $\text{g.cm}^{-3}$  sera prise dans les calculs.

Plusieurs problèmes se sont posés dans l'estimation de la salinité. D'abord, l'eutectique n'a jamais pu être observé; la nature des sels en solution ne peut donc pas être déterminée. On considèrera qu'il s'agit du système  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ . D'autre part, peu de mesures de fusion de la glace ont pu être faites. Troisièmement, la présence de volatils autres que le  $\text{CO}_2$  dans les inclusions amène la formation de clathrates complexes dont l'interprétation dans le seuls système  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  constitue une approximation. Enfin, compte tenu du fait que nous ignorons si les clathrates sont en équilibre ou non avec une phase liquide carbonique, il est difficile de savoir s'il est possible d'utiliser la courbe  $L_{\text{aq-clt}}-\text{VCO}_2-\text{LCO}_2$  (Bozzo *et al.*, 1973) ou non. L'estimation de la salinité ne pourra être qu'une approximation.

Les  $T_{\text{fcl}}$  autour de 9°C suggèrent des salinités faibles, environ 1wt%  $\text{NaCl}$  si les clathrates sont en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  liquide mais moins dans le cas contraire (champ divariant  $L_{\text{aq-clt}}-\text{VCO}_2$ ). Toutefois, la présence de  $\text{CH}_4$  influence dans le sens positif  $T_{\text{fcl}}$ , jouant ainsi en sens inverse de la salinité.

Echant.	Inclusion	densité $\text{g.cm}^{-3}$	Fraction molaire				
			$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{NaCl}}$	$x_{\text{CO}_2}$	$x_{\text{CH}_4}$	$x_{\text{N}_2}$
V89-49	2/I-c	0.364	0,895	0,014	0,077	0,013	0,001
	4/I-e	0.553	0,936	0,015	0,042	0,006	0,000
	4/I-f	0.350	0,913	0,015	0,062	0,010	0,000
	4/II-e	0.398	0,924	0,015	0,053	0,008	0,000
	4/II-g	0.459	0,921	0,015	0,056	0,009	0,000
	5/I-a	0.253	0,877	0,014	0,092	0,016	0,001
	5/I-n	0.350	0,913	0,015	0,062	0,010	0,000
	4/III-m	0.317	0,877	0,014	0,092	0,016	0,001
	4/III-u	0.411	0,910	0,015	0,065	0,011	0,000
V89-13	1/I-a	0.553	0,931	0,015	0,034	0,008	0,011
	1/I-b	0.600	0,938	0,015	0,031	0,007	0,009
	1/II-a	0.553	0,929	0,015	0,037	0,008	0,011
	1/II-e	0.506	0,923	0,015	0,039	0,010	0,014
	1/II-f	0.459	0,913	0,015	0,043	0,012	0,017
	2/III-e	0.553	0,931	0,015	0,035	0,008	0,011
	2/III-g	0.506	0,923	0,015	0,038	0,010	0,014
	2/III-h	0.600	0,938	0,015	0,031	0,006	0,009

Tableau 6.2 : composition des inclusions des granites

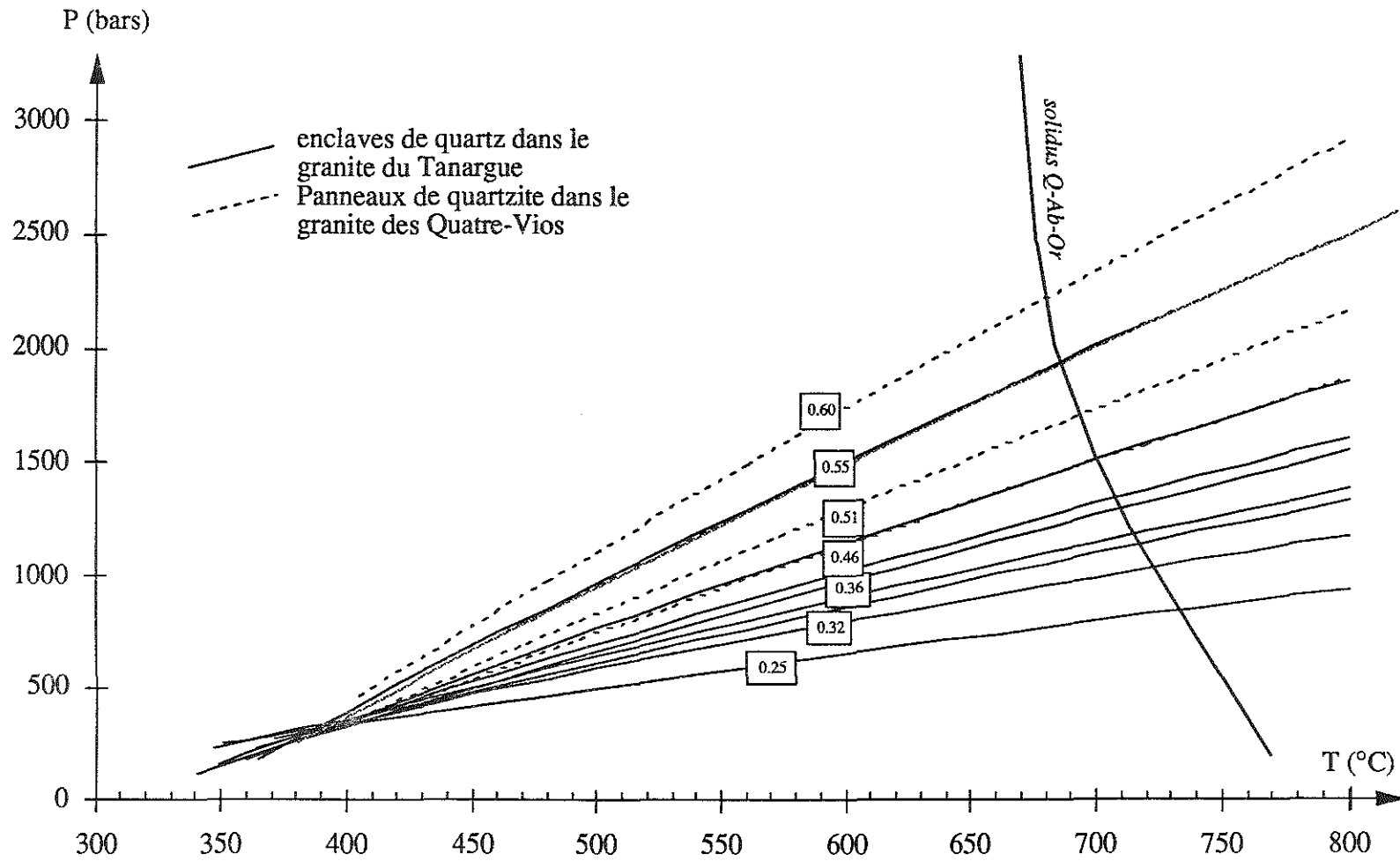


Figure 6.4 : isochores des fluides des granites tardifs

Cette dernière doit donc être plus forte que dans un système avec CO<sub>2</sub> comme seul volatil, de l'ordre de 2 à 5 wt% NaCl.

L'autre méthode d'estimation de la salinité dans un système sans présence de CO<sub>2</sub> liquide est de corriger de +1,48°C la température de fusion de la glace (Marckam *et al.*, 1941). Les rares TFG mesurées sont de -4,2 à -4,5°C, ce qui correspondrait, avec la correction proposée ci-dessus, à des salinités de l'ordre de 8wt%NaCl. Pour les raisons données dans la discussion sur les clathrates, nous considérons cette valeur comme trop forte. Une salinité de 5 wt% sera choisie.

## V. Conclusions

Les granites tardifs constituent un épisode tardif de l'évolution du Dôme. Ils forment des masses nettement intrusives par rapport à l'encaissant et se sont donc mises en place dans des roches déjà en grande partie consolidées.

Les propriétés des fluides des deux granites étudiés dans cette partie (Quatre-Vios et Tanargue) présentent globalement des analogies évidentes. Toutefois, on remarque que :

1) la teneur en CO<sub>2</sub> du granite du Tanargue est pratiquement moitié de celle du granite des Quatre-Vios,

2) la teneur en azote du granite du Tanargue n'est pas négligeable ( $\approx 1$  à 2 mol%), alors que celle des Quatre-Vios est nulle,

3) la pente des isochores (fig. 6.4) est plus faible dans le Tanargue que dans le Quatre-Vios.

Il est difficile d'estimer les conditions de mise en place de ces granites. En fait, deux hypothèses peuvent être suggérées :

1) les fluides sont associés aux granites (ce sont des fluides magmatiques). Compte tenu des températures envisagées pour la cristallisation finale de ces granites (700 à 800 °C), on aboutit à des pressions relativement raisonnables (1000 à 3000 bars) (fig. 6.4). L'éventail des isochores enregistre vraisemblablement l'évolution rétrograde, depuis les pentes les plus fortes jusqu'aux pentes les plus faibles,

(2) Les fluides sont tardifs et circulent dans des conditions de type épizonal, avec des températures et des pressions faibles. Il est malheureusement impossible de quantifier cette évolution.



## Chapitre 7

### Fluides de la rétro-morphose et fluides tardifs

#### I. Généralités sur la rétro-morphose

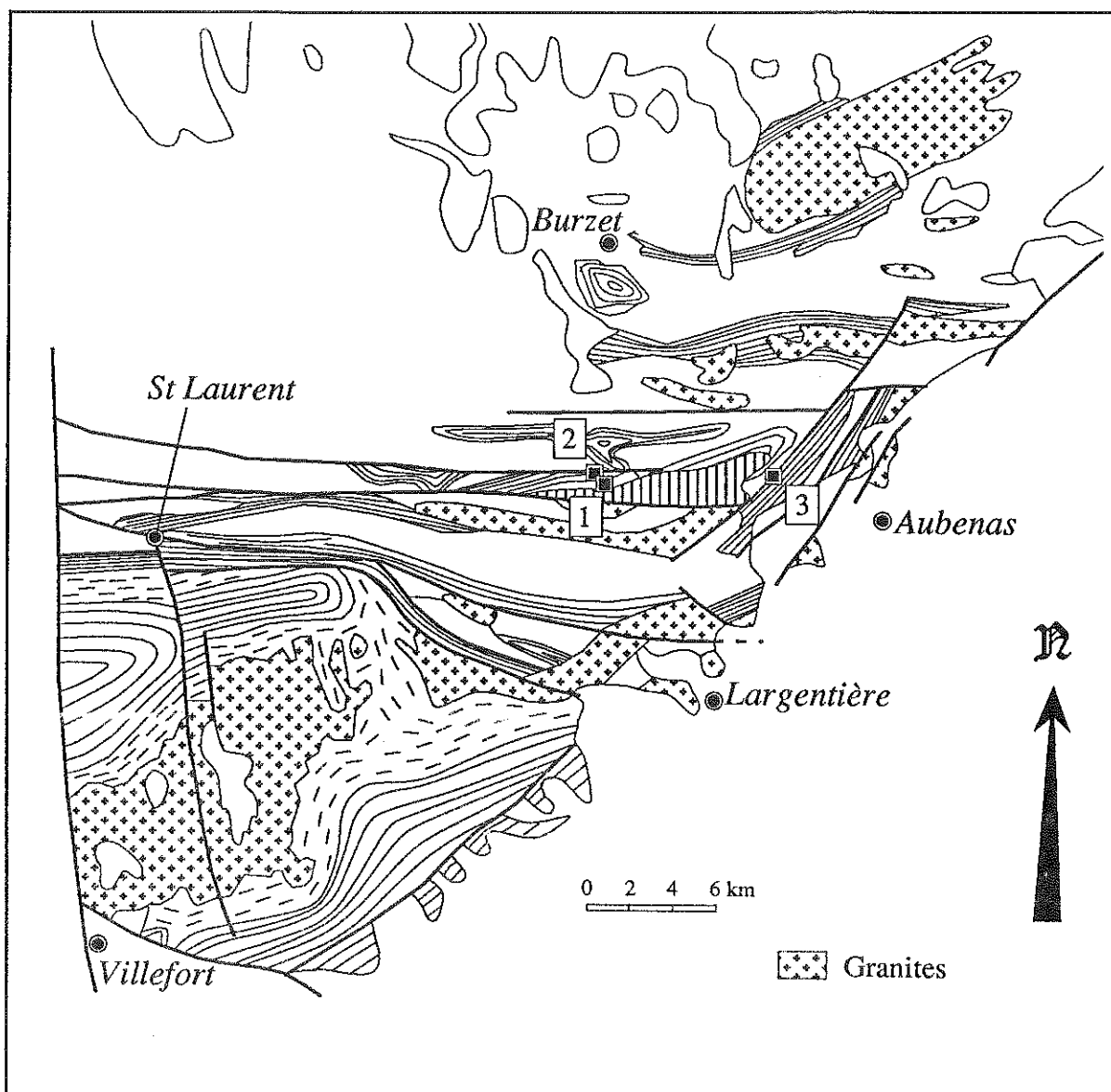
La rétro-morphose a affecté le Dôme du Velay après le pic du métamorphisme. Le but de ce chapitre est de tracer le chemin P-T du Dôme à partir des données des inclusions fluides.

Plusieurs types de paragenèses sont apparues lors de cet épisode. Ainsi, lors de la première étape, la sillimanite associée au quartz est réapparue dans des zones de cisaillement (Macaudière *et al.*, 1987). Une seconde étape est marquée par la réapparition de la muscovite dans des pegmatites tardives à orthose ; la tourmaline est souvent présente dans ce type de contexte. L'étude de Weisbrod et Poty (1975) sur la pegmatite de Mayres a mis en évidence des phénomènes d'intercroissance avec développement de muscovite, albite, andalousite et quartz à partir d'orthose et de sillimanite.

Les fluides rétro-morphiques affectent bien évidemment tous les contextes du Dôme et un certain nombre de familles déjà rencontrées dans les vagnérites et les pegmatites vagnéritiques, et qui, compte tenu des densités enregistrées ou des paragenèses minéralogiques correspondent à la phase post-pic du métamorphisme, donc à la rétro-morphose. Ainsi les inclusions Vcp2 des pegmatites indiquent déjà des conditions de rétro-morphose. L'ébullition enregistrée par Weisbrod et Poty (1975) a été également mise en évidence dans des pegmatites soit sous forme de petites ébullitions très locales (échantillon V89-1, pegmatite de Meyras), soit dans le développement de grands plans à inclusions à cubes de sel en association avec des inclusions à vapeur dominante.

Enfin des fluides aqueux tardifs ont été observés dans tous les échantillons étudiés, avec des densités variables et des salinités ne dépassant que rarement 5 wt% NaCl. Des fluides à NaCl et CaCl<sub>2</sub> ont également circulé à des époques vraisemblablement tardives du système.

La rétro-morphose dans le Dôme du Velay est un phénomène important dont on va essayer de préciser l'évolution. Trois échantillons ont été étudiés. L'échantillon V89-65b est un cisaillement à quartz-sillimanite correspondant au début de la rétro-morphose. Deux pegmatites à muscovite (V89-56a et V89-60b) complètent l'étude.



- |   |                                |   |               |
|---|--------------------------------|---|---------------|
| 1 | Route de Chambelasse (V89-60b) | } | Rétromorphose |
| 2 | Crête de Coste-Rouge (V89-65b) |   |               |
| 3 | Route de Malpas (V89-56)       |   |               |

Figure 7.1 : carte d'échantillonnage

## II. Fluides associés aux cisaillements à quartz-sillimanite

### II.1. Echantillonnage

L'échantillon V89-65b est un cisaillement à quartz-sillimanite provenant de la crête de Coste Rouge, au-dessus du village d'Antraigues. Cet échantillon a été le seul de ce type présentant des inclusions de taille étudiable. Un autre échantillon de placage à quartz-sillimanite provenant du Lادنne (échantillonnage C. Marignac) n'a montré aucune inclusion étudiable.

Dans cet échantillon, les minéraux rencontrés sont le quartz, le feldspath, la sillimanite et la biotite plus ou moins chloritisée. Le quartz, souvent en amande fusiforme enrobée de sillimanite, est relativement limpide. La sillimanite se présente soit sous forme de longues aiguilles tronçonnées transversalement ou sous la forme de fibres fibrolites (elle se développe en association avec la biotite).

### II.2. Typologie des inclusions fluides et microthermométrie

L'échantillon V89-65b s'est révélé difficile d'étude. Les seules inclusions observables ont des tailles minuscules (souvent inférieures à 5  $\mu\text{m}$ ) et d'autres échantillons prélevés dans des contextes analogues n'ont révélé aucune inclusion étudiable. Les inclusions observables sont de deux types : une famille composée d'inclusions à remplissage très fort (>90%), et des inclusions à faible remplissage qui se sont révélées aqueuses à faible salinité (type L1). Ces familles se présentent dans les cristaux de quartz et aucune inclusion n'a été mise en évidence dans la sillimanite.

Les travaux de microthermométrie ont permis de mettre en évidence une phase carbonique solide dont la température de fusion se situe dans l'intervalle -58,4 à -57,2 °C (fig. 7.2, hist A). Ces mesures suggèrent la présence d'autres volatils que  $\text{CO}_2$  dans la phase volatile (Swanenberg, 1979). La phase carbonique  $\text{LCO}_2$  n'a jamais été observée, mais compte tenu de la petite taille des inclusions, l'absence d'observation ne signifie pas absence de phase.

Des clathrates ont été observés et le mode des températures de fusion est bien net à 8,1 °C (fig. 7.2, hist B). Toutefois, dans certaines inclusions, les clathrates sont absents, ce qui suggère que dans ces inclusions, il n'existe pas de phase aqueuse. Quelques températures d'homogénéisation totale (en phase vapeur) ont pu être mesurées dans des inclusions présentant des digitations à l'intérieur desquelles le ménisque séparant la phase aqueuse de la phase vapeur est visible : les valeurs sont comprises entre 340 et 380 °C (fig. 7.2, hist C).

### II.3. Physico-chimie des fluides

Les diagrammes de corrélation donnés sur la figure 7.3 ne montrent aucune corrélation nette dans cet échantillon. La  $T_{\text{fcl}}$  est constante (fig. 7.3, diagr A et B), ce qui tendrait à penser que la composition de la phase

carbonique et la salinité varient relativement peu. Les variations de  $TfCO_2$  observables sont vraisemblablement liées à des variations de densité de la phase carbonique. En effet, il apparaît clairement dans les simulations des équilibres de phase dans les systèmes à deux volatiles (Heyen *et al.*, 1982 ; Darimont et Heyen, 1986) que  $TfCO_2$  peut se déprimer par simple variation de la densité de la phase volatile. Ces variations de densité volatile se corrèlent avec les températures d'homogénéisation totale (fig. 7.3, diag B). L'estimation de la salinité pose encore un problème dans les calculs de composition totale. Pour l'échantillon V89-65b, on ignore si la phase  $LCO_2$  est présente ou non à  $Tfcl$ . Toutefois, l'homogénéité des  $Tfcl$  permet de supposer que la pression interne est contrôlée par l'équilibre  $LCO_2-VCO_2$ . La salinité serait alors d'environ 4 wt% NaCl (Bozzo *et al.*, 1973).

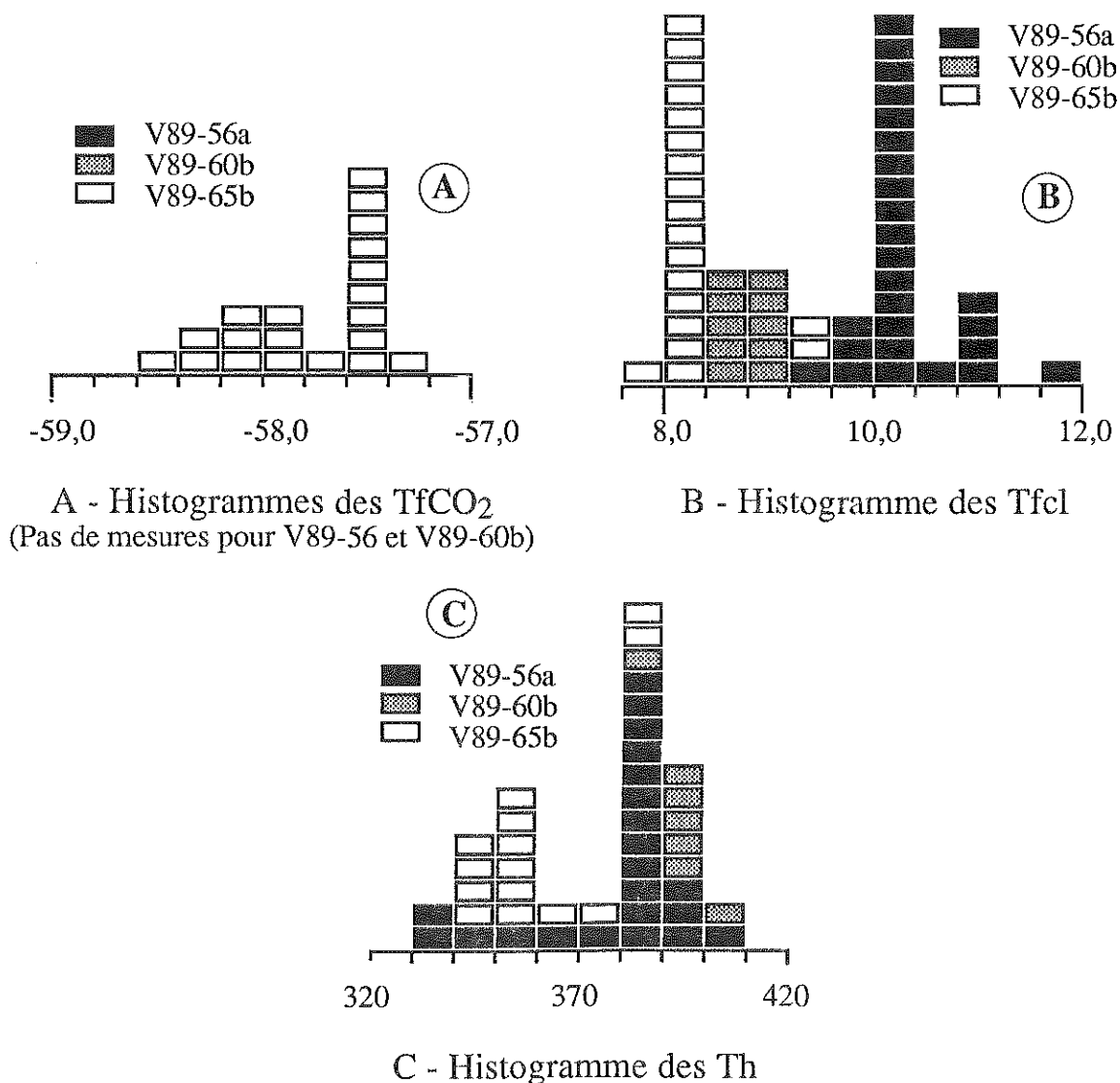
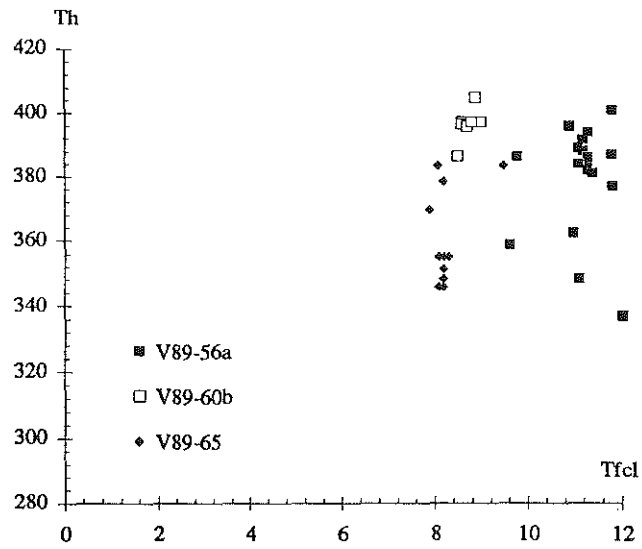


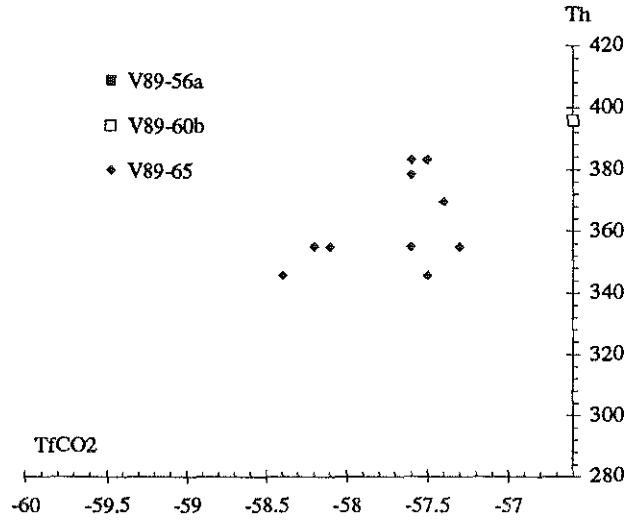
Figure 7.2 : histogrammes des inclusions de la rétromorphose

La phase volatile a fait l'objet d'un essai d'analyse Raman, mais la trop petite taille des inclusions n'a pas permis d'obtenir de signal perceptible. La

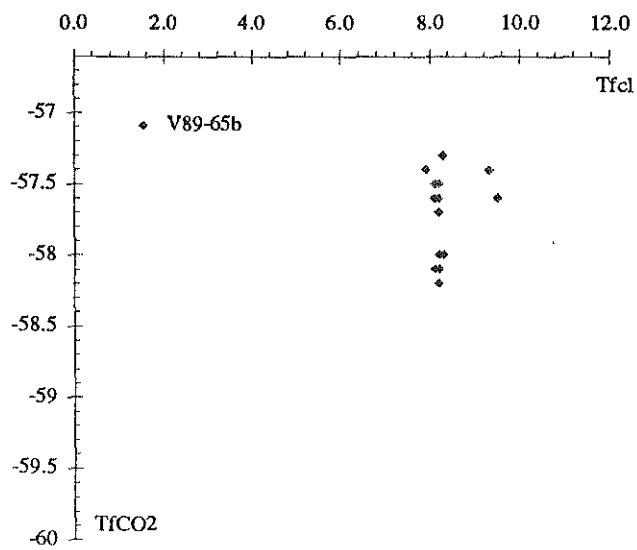
Figure 7.3 : diagrammes de corrélation des inclusions de la rétomorphose



A - Diagramme Tfcl-Th des inclusions Vc



B - Diagramme TfCO2-Th



C - Diagramme TfCO2-Tfcl

phase volatile sera donc assimilée à du CO<sub>2</sub> pur. En ce qui concerne la densité de la phase carbonique, l'imprécision est grande : en effet, l'homogénéisation de la phase volatile, si on persiste dans l'hypothèse que l'équilibre LCO<sub>2</sub>-VCO<sub>2</sub> est réalisé à T<sub>f1</sub>, on est amené à donner une fourchette de ThCO<sub>2</sub> comprise entre T<sub>f1</sub> et 31°C, ce qui correspond à des densités volatiles comprises entre 0,12 et 0,46 g.cm<sup>-3</sup>. Compte tenu de cet intervalle d'erreur, des intervalles de composition ont été calculés et sont donnés dans le tableau 7.1.

Echantillon	Inclusion	dt	Fractions molaires		
			xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>
V89-65b	1/II-a	0,216	0,680	0,008	0,312
		0,521	0,371	0,004	0,625
	2/II-a	0,216	0,679	0,008	0,313
		0,521	0,370	0,004	0,625
	4-II-c	0,215	0,681	0,009	0,310
		0,521	0,371	0,005	0,624
	4-II-e	0,216	0,680	0,008	0,312
		0,521	0,371	0,004	0,625
	4-II-h	0,216	0,679	0,007	0,314
		0,521	0,370	0,004	0,626

Tableau 7.1 : compositions totales des inclusions de l'échantillon V89-65b

Les fractions molaires de CO<sub>2</sub> sont comprises entre 31 et 62% selon les calculs. D'autre part, les estimations faites à partir de l'épaisseur minimale du filet de LCO<sub>2</sub> n'apportent pas d'informations, étant donnée la très petite taille des inclusions. Les incertitudes étant trop grandes, on ne peut raisonnablement calculer des isochores pour ce type d'inclusions et on ne retiendra dans la discussion que des informations sur le chimisme.

La réaction rétrograde essentielle est :



Elle s'effectue obligatoirement dans le domaine catazonal, tout de suite après le pic du métamorphisme (associations à orthose-sillimanite-biotite-albite). Cet épisode a certainement été très bref.

### III. Fluides associées aux pegmatites à quartz-muscovite

L'échantillon V89-56a provient de la route forestière située au-dessus de Malpas, près de Lalevade. Il s'agit d'une pegmatite à quartz, feldspath, tourmaline et muscovite associée à des leptynites.

L'échantillon V89-60b est également une pegmatite à quartz et

feldspaths, mais avec du grenat en plus. Elle a été échantillonnée sur la route de Jaujac à Chambelasse.

Dans les échantillons de pegmatite (V89-56a et V89-60b), deux familles d'inclusions ont été observées : une famille d'inclusions à remplissage relativement fort (50-60%) et une famille d'inclusions de type L1, trouvée dans tous les contextes du Dôme. Des inclusions vidées sont également présentes dans l'échantillon.

La famille à fort remplissage comprend des inclusions d'environ 10-15  $\mu\text{m}$  réparties dans des plans. Les remplissages sont variables dans un même plan. Lors des analyses microthermométriques, une phase carbonique a été mise en évidence indirectement par la présence de clathrates : ceux-ci ont des températures de fusion comprises entre 8,5 et 11,9 °C avec deux modes distincts correspondant à chaque échantillon (fig. 7.2, hist B). La phase carbonique solide n'a jamais été clairement observée ; seuls quelques granules sont apparus à très basse température ( $< -120^\circ\text{C}$ ), mais d'une manière non systématique, et leur température de disparition n'est jamais reproductible. Il s'agit vraisemblablement de phénomènes de sublimation, ce qui suggère une densité de la phase volatile très faible.

L'homogénéisation totale se produit dans la majorité des cas en phase vapeur, mais de rares cas d'homogénéisations en phase liquide ont été observés. L'intervalle de mesure présente un excellent mode à 385°C, indistinctement pour les deux échantillons (fig. 7.2, hist C).

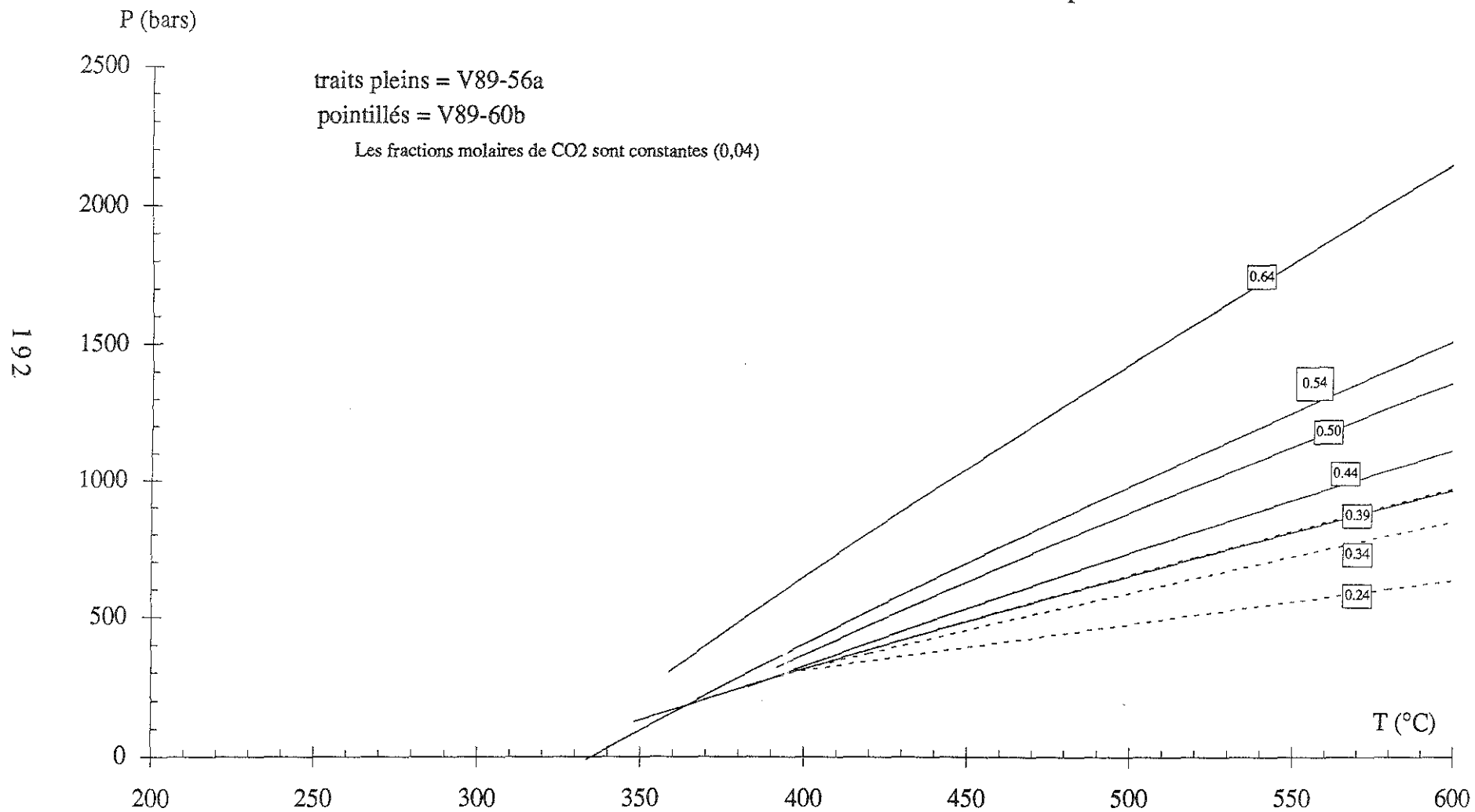
Le diagramme A de la figure 7.3 montre deux nuages de points ne différant que par Tfcl, les Th étant tout à fait comparables. Les inclusions ont indiqué des densités volatiles très faibles, vraisemblablement inférieures à 0,04  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (phénomène de sublimation, Angus *et al.*, 1979). Les compositions calculées donnent H<sub>2</sub>O comme constituant majoritaire (>95%), les autres constituants étant très minoritaires.

L'analyse de l'échantillon V89-56a à la microsonde Raman est donnée dans le tableau 7.2. Elle montre que le CO<sub>2</sub> est le constituant principal et que N<sub>2</sub> a des teneurs de l'ordre de 28 mol% est le second constituant en importance. CH<sub>4</sub> est présent dans des proportions moindres (environ 6 mol%) et des traces de H<sub>2</sub>S (3 mol%) ont été mises en évidence.

Inclusion	Fraction molaire			
	zCO <sub>2</sub>	zCH <sub>4</sub>	zN <sub>2</sub>	zH <sub>2</sub> S
56a-2-1-n	62,780	5,902	28,265	3,053
56a-4-2-d	61,412	6,625	28,605	3,358

Tableau 7.2 : compositions des phases volatiles analysées à la microsonde Raman

Figure 7.4 : isochores des inclusions de la rétro-morphose





La présence d'H<sub>2</sub>S dans un tel contexte est tout à fait surprenante. Les teneurs en N<sub>2</sub> sont d'autre part extrêmement fortes et anormales dans un contexte rétromorphique. On ne peut qu'imaginer la contamination par d'autres sources de fluides (peut-être profondes, marquées par la présence du constituant H<sub>2</sub>S) pour expliquer une telle chimie.

Le problème de l'estimation de la salinité s'est posé. Si on estime la salinité à partir de la courbe V<sub>CO<sub>2</sub>-clathrate-L<sub>aq</sub> de Bozzo *et al.* (1973), on est amené à estimer la salinité autour de 2 wt% NaCl. Par ailleurs, les molalités mesurées par Weisbrod et Poty (1975) sur les inclusions de type III (fluides clairement rétromorphiques selon ces auteurs) sont de l'ordre de 0,6 mol.kg<sup>-1</sup>, ce qui correspond à des salinités d'environ 3 wt% NaCl. La composition totale de toutes les inclusions étudiées sont identiques aux erreurs de remplissage près ; la composition moyenne est donnée dans le tableau 7.3.</sub>

Ech-Zone	densité moyenne g.cm <sup>-3</sup>	fractions molaires				
		xH <sub>2</sub> O	xNaCl	xCO <sub>2</sub>	xCH <sub>4</sub>	xN <sub>2</sub>
V89-56a V89-60b	0.25 à 0.6	0,944	0,004	0,043	0,006	0,004

Tableau 7.3 : composition totale moyenne des inclusions des pegmatites à muscovite

On voit que la composition totale est largement dominée par la constituant H<sub>2</sub>O. En ce qui concerne la densité totale de ces inclusions, la faible densité de la phase carbonique nous conduit à la négliger en première approximation. En effet, le calcul réalisé à partir du programme IsokorC (voir annexe) avec les compositions ci-dessus et le calcul exécuté sur un système H<sub>2</sub>O-sel (sans constituant volatil) avec le programme IsokorAq (annexe 2) donne des isochores pratiquement confondues dans la gamme de température déduite des assemblages minéralogiques (zone à muscovite). La figure 7.4 est une représentation des isochores des fluides des pegmatites à muscovite.

#### IV. Fluides associés à la rétromorphose dans les pegmatites

L'aspect le plus spectaculaire de la rétromorphose dans le Dôme du Velay concerne les pegmatites associées aux vaugnérites.

A de nombreuses reprises, il a été fait mention, dans ces roches particulières, de fluides aquo-carbonés qui avaient la particularité d'être associés localement à des fluides extrêmement chargés en sels (essentiellement en NaCl). En d'autres termes, ces fluides subissent une démixtion.

Les premières informations que l'on peut tirer de cette situation

concerne les conditions thermodynamiques du processus : les valeurs obtenues dans l'ensemble sont de 300 à 500 bar de pression fluide pour une température de 400 à 500°C.

Les conditions sont donc celles de l'épizone. Les réactions rétrogrades sont :

1) apparition d'andalousite aux dépens de la dumortière et de la sillimanite (Weisbrod et Poty, 1975),

2) destruction des feldspaths alcalins (pôle orthose essentiellement) et apparition de la paragenèse quartz-muscovite-albite

3) apparition très fréquente de la tourmaline.

L'observation des inclusions fluides (inclusions S) est tout aussi intéressante : ces inclusions contiennent des cubes de NaCl, éventuellement de KCl, mais aussi des solides variés : tourmaline, chlorobrucite, hydrochlorures de fer ou de fer-potassium et CaCl<sub>2</sub> (Weisbrod et Poty, 1975). Mais le minéral le plus souvent représenté est la muscovite. Compte tenu du volume des inclusions et de la taille des minéraux inclus (muscovite et tourmaline), il est exclu qu'il puisse s'agir de minéraux "fils". On est donc amené à considérer que, lors de cette rétrogenèse, des fractures se sont ouvertes - et même largement ouvertes - puisque les minéraux, dont certains présentent des tailles importantes, pouvaient circuler à l'intérieur de ces fractures. Il est malheureusement impossible de dater cet événement tectonique.

On peut donc résumer cet épisode intéressant des Cévennes Médiannes et Velay :

1) fracturation importante, permettant l'ouverture de larges fissures

2) utilisation de ces fractures pour le transport des fluides et des minéraux. Il est vraisemblable que ces minéraux ont précipité par dilution d'eau "froide"

3) introduction d'éléments chimiques nouveaux (bore essentiellement), dont la source nous est pour l'instant inconnue.

## V. Fluides aqueux tardifs

Ils se regroupent en deux grands groupes, une famille de très faible salinité (<5 wt% NaCl), de température d'homogénéisation de l'ordre de 150 à 200°C et un fluide de "basse température", chimiquement plus complexe (NaCl, CaCl<sub>2</sub>), beaucoup plus salé (20 wt% sels).

Les inclusions sont disposées selon des plans qui recoupent toutes les structures, y compris les joints de grain. Les formes sont globalement

régulières, en majorité elliptiques. Les tailles sont relativement petites, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Le remplissage présente également une grande homogénéité, il est estimé autour de 20-25%. Ces fluides sont pratiquement présents dans tous les contextes étudiés.

## V.1. Fluides tardifs L1

### V.1.a. Généralités

Les inclusions L1 sont présentes dans tous les contextes et leur postériorité par rapport aux inclusions carboniques est démontré partout : les plans bien nets de L1 recoupent tous les plans. Ces inclusions doivent correspondre à des circulations de fluides aqueux qui ont affecté tout le domaine vellave, soit dans une phase tardive de la mise en place de la structure, soit lors d'évènements ultérieurs sans relation avec l'anatexie vellave.

### V.1.b. Microthermométrie

A aucun moment du cycle microthermométrique n'est apparue une phase carbonique ( $\text{CO}_2$  solide ou des hydrates de gaz). Les fusions de glace toujours bien visibles, se font entre  $-2,6$  et  $-0,2^\circ\text{C}$ , correspondant à une salinité eq. NaCl inférieures 5 wt%. Les eutectiques ne sont pas mesurables avec précision compte tenu de la faible salinité mais l'observation des premiers glaçons se fait autour de  $-15^\circ\text{C}$  ; le système  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl est un bon système pour modéliser ces fluides. Les homogénéisations totales toujours en phase liquide, se produisent entre 170 et  $250^\circ\text{C}$  (fig. 7.5, a et b). Le phénomène de necking-down bien visible au microscope est responsable de la dispersion des Th. Il s'agit donc d'inclusions aqueuses peu salées que l'on retrouve dans tous les contextes métamorphiques et même dans les vaugnérites et les granites tardifs (voir chapitres 4 et 6).

Dans les diagrammes de la figure 7.6, elles forment de vastes nuages tantôt allongés suivant Th, traduisant des phénomènes post-piégeages (étranglements), tantôt montrant une corrélation négative entre TfG et Th, se traduisant par une tendance à la dilution. La densité moyenne des fluides aqueux est de l'ordre de 0,80 à 0,90. La figure 7.6 est une représentation wt%NaCl-Th des ces inclusions par contexte. Il apparaît une corrélation positive entre ces deux paramètres, quoique le phénomène soit un peu masqué par la dispersion verticale des Th, liée au phénomène d'étranglement. Cette corrélation est compatible avec un phénomène de dilution à température décroissante.

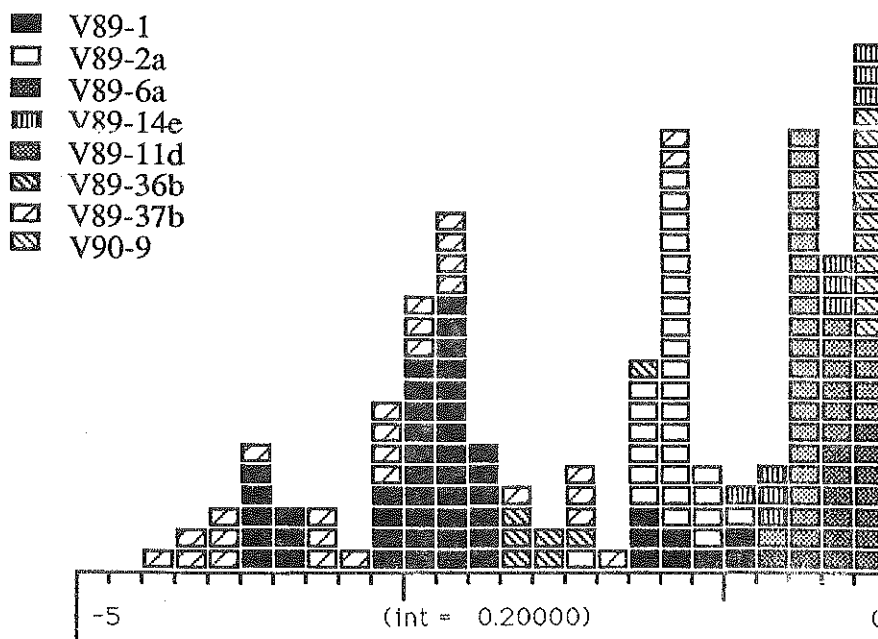
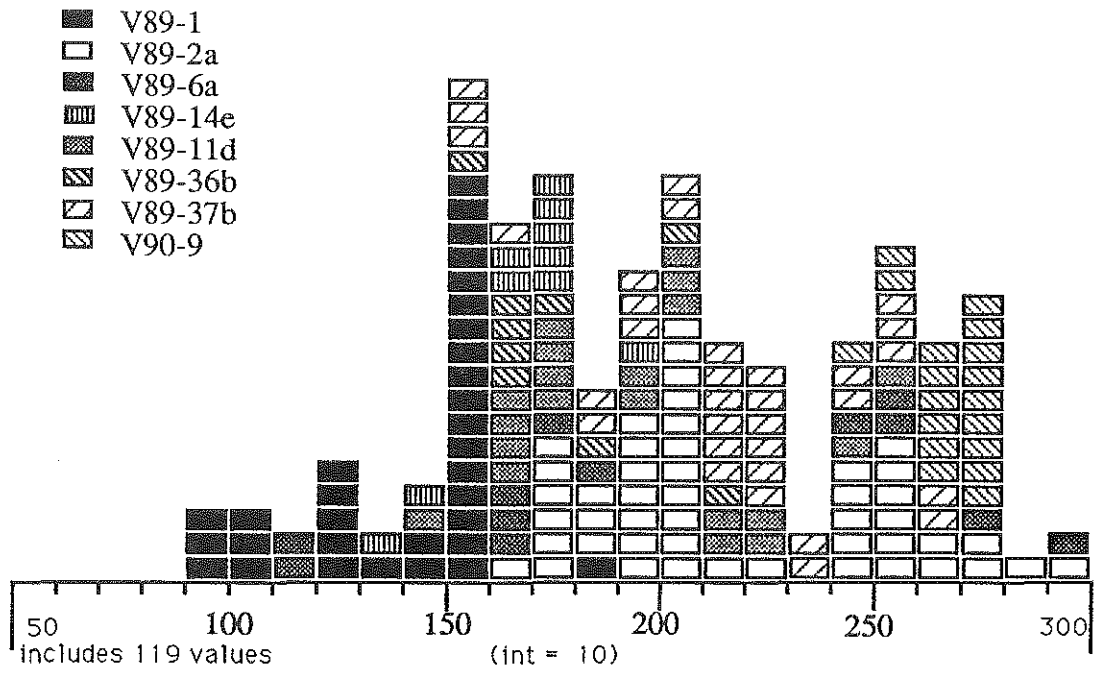


Figure 7.5a : histogrammes des inclusions L1 dans les vaugnérites et les pegmatites

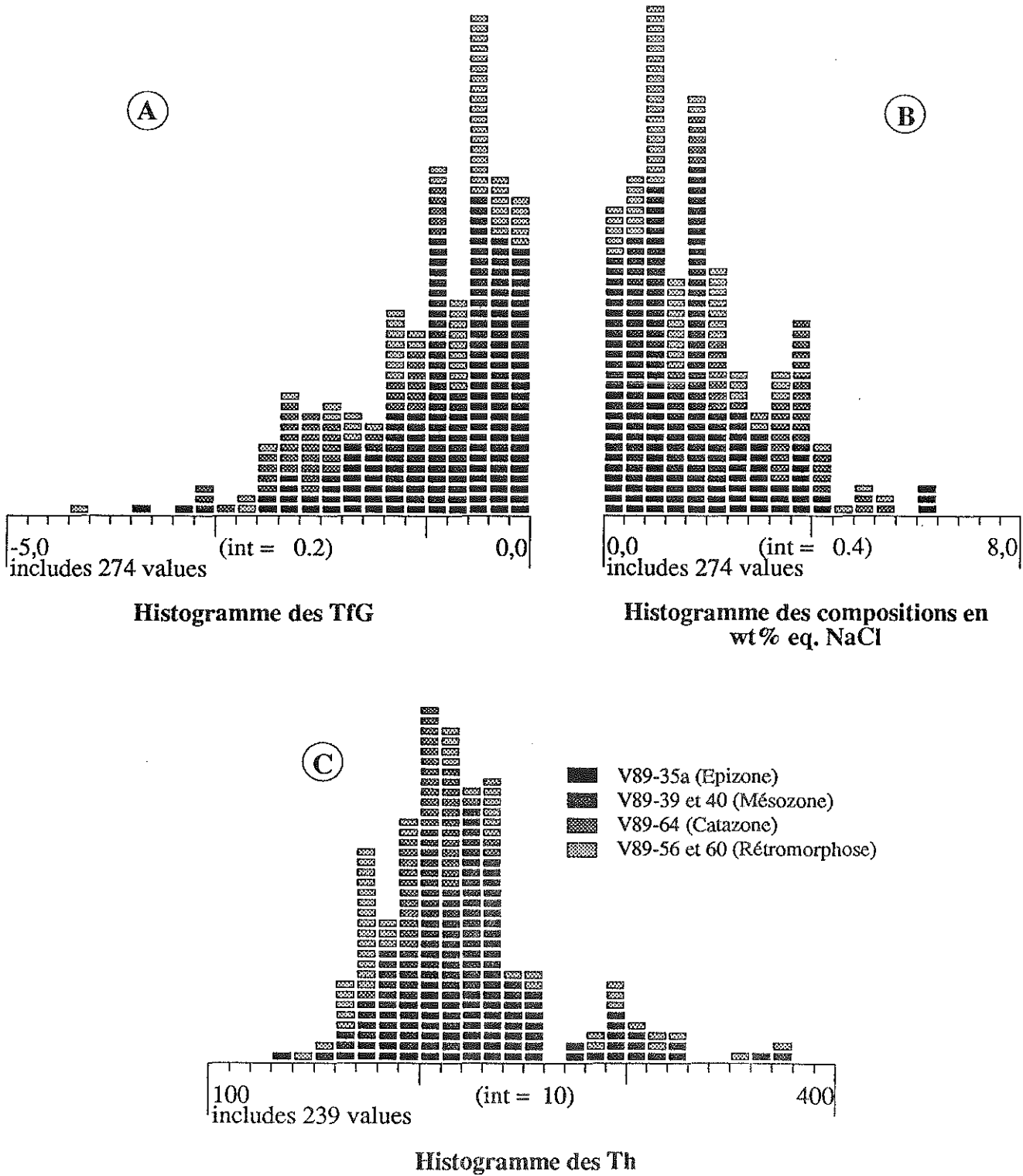
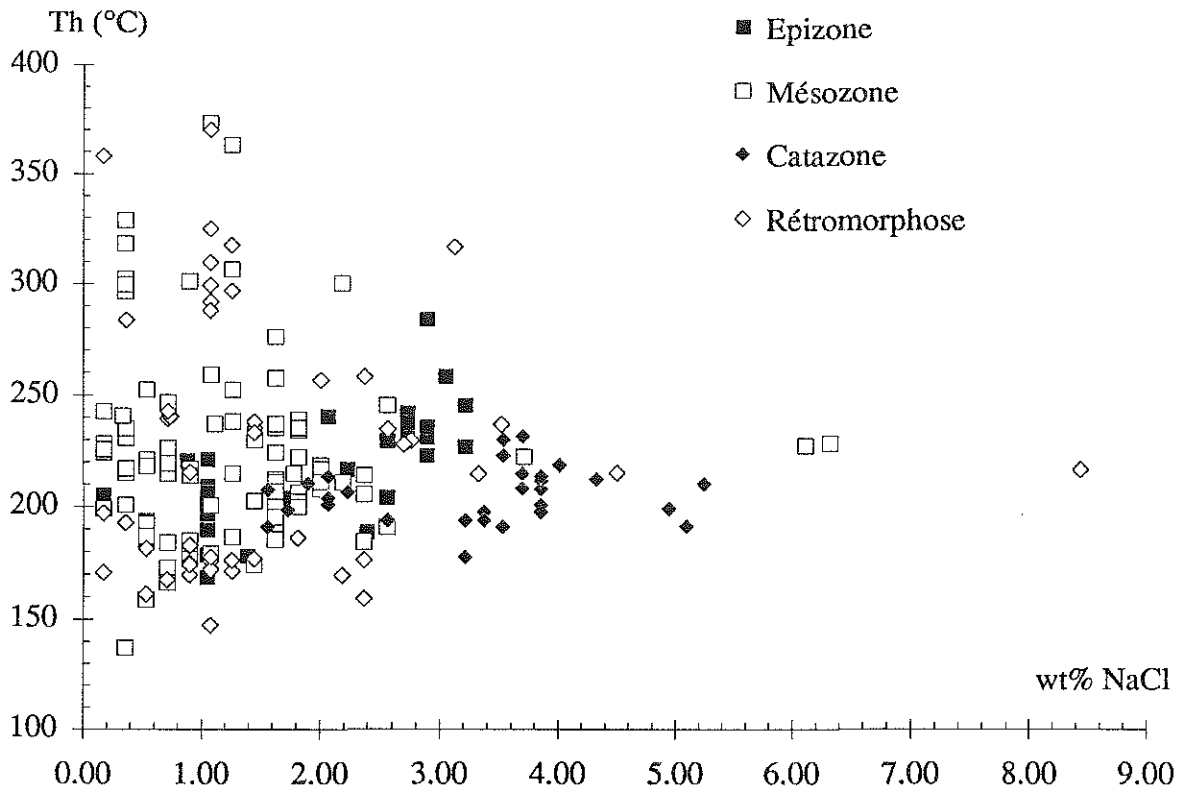
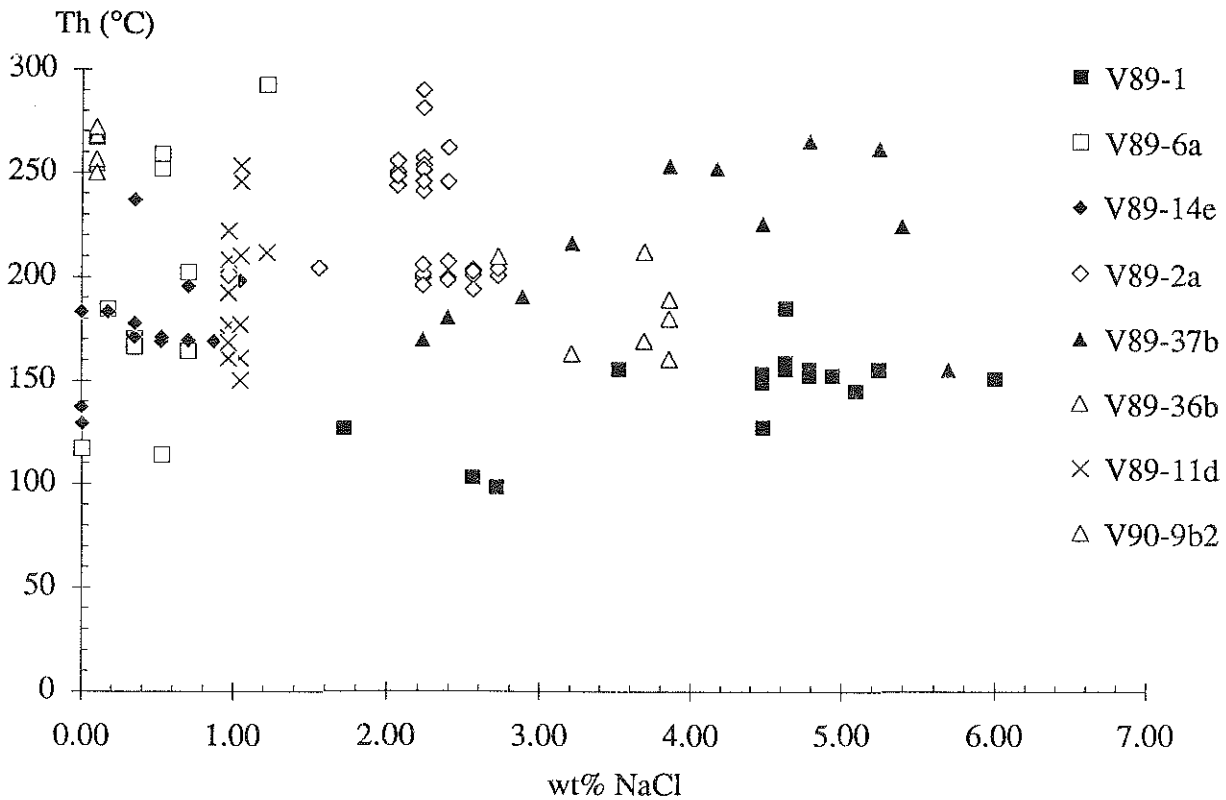


Figure 7.5b : histogramme des paramètres microthermométriques des inclusions L1 dans le contexte métamorphique

Figure 7.6 : diagramme wt%NaCl des inclusions L1



A - Diagramme wt%NaCl-Th des inclusions aqueuses (faciès métamorphiques)



B- Diagramme wt%NaCl-Th des inclusions L1 (vaugnérites et pegmatites)

## V.2. Famille L2

Les inclusions, disposées en amas diffus, se superposent à tous les fluides antérieurs, y compris les L1. Comme pour les L1, aucune trace de volatils n'a été détectée. Cette famille est marquée par des eutectiques très bas (jusqu'à  $-50^{\circ}\text{C}$ ) indiquant des systèmes salins complexes,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ -Fluor... Des hydrates à fort relief et à teinte jaunâtre ont été observés (varisemblablement hydrohalite). Les TfG sont également basses ( $-21^{\circ}\text{C}$  à  $-8^{\circ}\text{C}$ , fig. 7.7, hist A). Les Températures d'homogénéisations sont faibles entre  $70$  et  $180^{\circ}\text{C}$ , fig. 7.7 hist. B

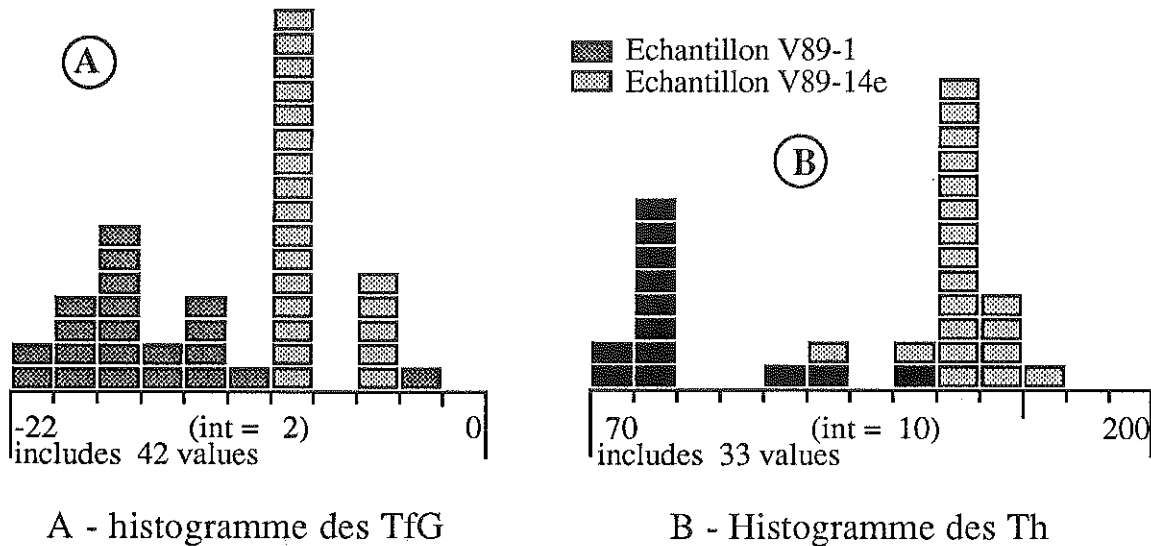


Figure 7.7 : histogrammes des inclusions L2

Le report dans le diagramme ternaire des salinités en utilisant TfhH (quand elle est disponible) et TfG donne une composition donne  $\text{H}_2\text{O}:\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$  de 80:10:10 (fig. 7.8).

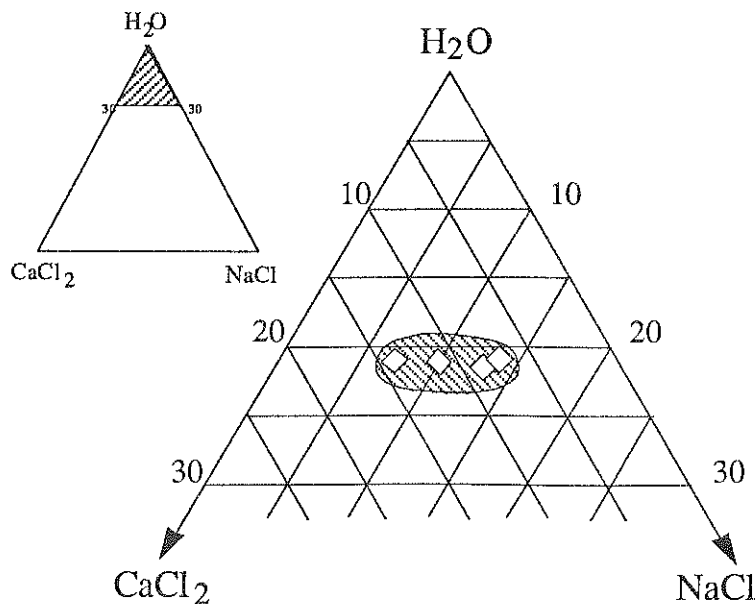


Figure 7.8 : composition des fluides L2

## VI. Conclusions sur les phénomènes rétromorphiques et les fluides tardifs

La rétromorphose est un phénomène très important dans le Dôme du Velay ; elle correspond à un retour des conditions migmatitiques aux paragenèses de plus faible degré de métamorphisme marquées par la réapparition de la sillimanite dans des cisaillements tardifs, de la muscovite, voire de minéraux argileux et de minéraux borés, tels que la tourmaline.

Les cisaillements à sillimanite n'ont montré que peu d'inclusions exploitables, sûrement du fait du contexte cisailant qui a empêché la circulation facile des fluides. Dans les pegmatites à muscovite, des fluides  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$  à densité de l'ordre de 0,3 à 0,6  $\text{g.cm}^{-3}$ . Du point de vue de la composition et de la densité, ces fluides montrent un certain nombre de points communs avec les fluides de type Vcp2 rencontrés dans les vagnérites. Ces fluides qui comme il a été vu dans le chapitre V indiquent des densités trop faibles pour correspondre au pic de la mise en place des vagnérites, sont vraisemblablement des fluides rétromorphiques. Dans les pegmatites, l'évolution finale est marquée par une ébullition à très faible pression fluide (400 bars) correspondant à une phase de fracturation ultime.

Les pegmatites à muscovite ont révélé la présence de fluides comparables aux inclusions Vcp2. Le problème de l'estimation de la pression a été posé. Les pressions déterminées dans les inclusions Vcp2 sont de l'ordre de 500 bars. Une simulation des  $f\text{O}_2$  a été réalisée à 500 bars (fig. 7.9) correspondant à des températures de 360 à 450°C. Une simulation à pression plus probable de 1000 bars (phase moins tardive de la rétromorphose) donne des résultats comparables aux inclusions Vcp2. Les  $f\text{O}_2$  sont très proches du tampon QFM.

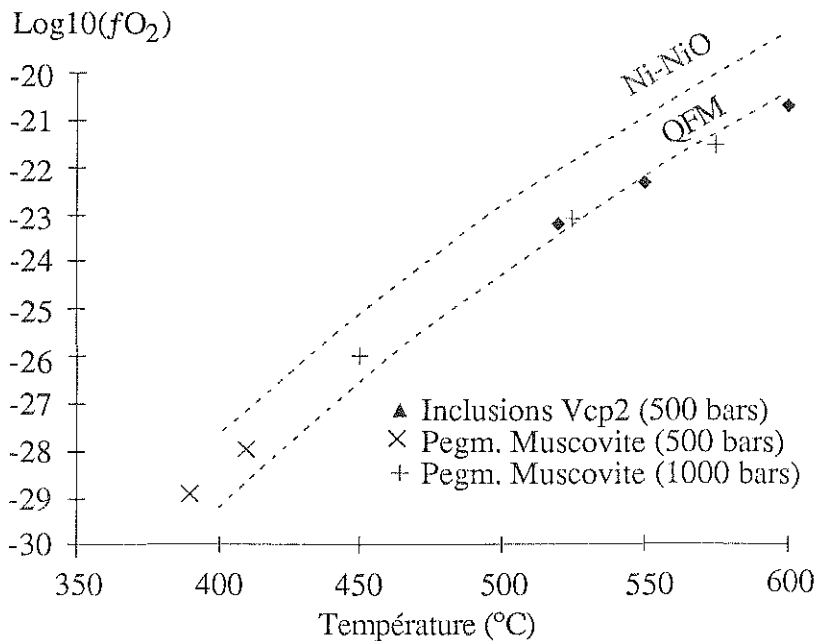


Figure 7.9 : diagramme T- $f\text{O}_2$  dans la rétromorphose. Tampons Ni-NiO et QFM (Robie *et al.*, 1978 ; Huebner, 1971)



# Conclusions générales



## Conclusions

Cette étude d'inclusions fluides présente deux aspects, une étude expérimentale et une étude réalisée sur du matériel géologique. L'approche expérimentale est complémentaire des études d'inclusions naturelles et l'avenir verra incontestablement la réalisation d'inclusions dans des systèmes de plus en plus complexes.

L'étude expérimentale a été réalisée sur une solution aqueuse placée dans des conditions d'immiscibilité, c'est-à-dire sur un système hétérogène comportant deux phases. Les deux fluides en équilibre ont été clairement observés, l'un caractérisé par la présence de cubes de sel, l'autre par des remplissages vapeur élevés. Ce cas de figure a été mis en évidence dans de nombreux contextes naturels et l'approche expérimentale apporte de nouvelles contraintes sur la diagnose des phénomènes d'ébullition, notamment en ce qui concerne l'importance du phénomène de piégeage hétérogène et sur les conditions de température et de pression du phénomène en vue de l'utilisation des géothermobaromètres fluides. L'étude de l'ébullition (équilibre liquide=vapeur) dans les systèmes eau-chlorure alcalin (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) à 500 et 600°C a montré un élargissement constant du solvus en fonction du rayon ionique du cation en solution. Cet aspect contraste avec les équilibres solide=liquide qui montrent des tendances plus complexes et sont compliqués par la présence de composés intermédiaires (hydrates).

Les données sur les domaines d'ébullition pourront être complétées avec profit par l'étude du système H<sub>2</sub>O-RbCl, dont le diagramme de phase a été reconstruit dans le cadre de cette étude. Compte tenu du rayon ionique du cation, on s'attend à ce que le solvus de ce système soit intermédiaire entre celui du KCl et du CsCl. Une étude comparable est envisageable sur les alcalino-terreux (CaCl<sub>2</sub> déjà partiellement connu [Zhang et Frantz, 1989] et MgCl<sub>2</sub>).

La seconde partie de ce travail apporte des contraintes sur la formation des dômes anatectiques caractérisés par un métamorphisme de haute température et de basse pression. Le Dôme du Velay s'est révélé un excellent objet pour ce genre d'étude.

Un certain nombre de problèmes est apparu lors de l'étude. D'abord, la faible densité des fluides impliqués dans cet édifice s'est révélée être un obstacle dans l'interprétation des données microthermométriques, en ce qui concerne d'une part l'estimation des densités de la phase volatile, et d'autre part, les erreurs sur les densités totales liées aux erreurs sur la mesure de la température d'homogénéisation et l'estimation du remplissage vapeur des

inclusions. Les faibles densités ont également parfois rendu difficiles les analyses à la microsonde Raman, surtout pour de petites inclusions.

L'attention a été portée sur les vaugnérites, ces roches basiques riches en phlogopite, avec du quartz, des feldspaths, de l'amphibole et du pyroxènes. L'origine magmatique profonde de ces roches est clairement établie (Montel et Weisbrod, 1986) et leur influence dans l'anomalie thermique à l'origine du Dôme est de plus en plus envisagée (Gardien *et al.*, 1992). Les pegmatites qui correspondent à l'étape ultime de l'évolution des magmas vaugnéritiques ont également fait l'objet d'une étude soignée.

L'analyse a révélé la présence de fluides à  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2\pm\text{H}_2\text{S}$  ayant subi une évolution complexe. Dans les amandes vaugnéritiques, ces fluides montrent une évolution inverse entre la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  ; d'autre part, ces fluides ne reflètent pas les conditions de température et de pression que les données thermobarométriques laissent présumer. Il est vraisemblable que des phénomènes post-piégeages ont affecté les inclusions, tels que des fuites de matériel ou des décrépitations partielles. Dans les pegmatites, des inclusions primaires ou pseudo-secondaires à forte densité (famille Lc1) indiquent des pressions compatibles avec les données thermobarométriques dans la catazone migmatitique. Ces fluides ont leur équivalent dans la catazone non migmatitique exprimé sous forme de fluides moins denses de type Vcp2. Une étape ultime de l'évolution de ces fluides, sans doute liée à la rétrogenèse (marquée par la présence de lames de muscovite dans les inclusions), a été mise en évidence avec l'expression de fluides de faible densité associés avec des fluides à cubes de sel, marquant par là une ébullition.

Les fluides métamorphiques épi- à catazonaux sont des fluides essentiellement aquo-carboniques sauf dans l'épizone où  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$  sont présents en proportions non négligeables. La densité de ces fluides augmente clairement de l'épizone à la catazone, ce qui correspond bien aux conditions croissantes de métamorphisme.

Les fluides des granites tardi-migmatitiques sont des fluides aquo-carboniques. On remarque des différences significatives entre les deux granites (Tanargue et Quatre-Vios). En estimant à 700-800 °C les températures de fin de cristallisation des granites, on aboutit à des pressions maximales de 2500 à 3000 bars. La fin du processus montre une évolution rétrograde.

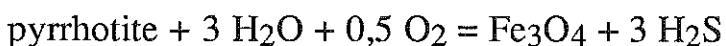
Les phénomènes rétrogenésiques dans les Cévennes Médiannes sont spectaculaires. Le début de la rétrogenèse, peu après le pic du métamorphisme, montre des fluides associés aux cisaillements à sillimanite. Sans que l'on puisse le dater, l'évènement suivant affecte en priorité les roches à gros cristaux (pegmatites surtout), d'autant plus qu'une importante fracturation se manifeste alors : fluides circulant dans les fissures, minéraux précipités dans ces fissures ou bien piégés dans les inclusions fluides, démixtion

des fluides. C'est aussi à ce stade que les fluides borés font leur apparition dans le système (précipitation de la tourmaline) (Wesibrod, comm. pers.).

L'évolution finale du Dôme est marquée par des fluides aqueux faiblement salés (H<sub>2</sub>O-NaCl) qui s'expriment dans toutes les lithologies et correspondent vraisemblablement à une époque d'équilibration de la structure avec son encaissant. Enfin, des fluides à CaCl<sub>2</sub> indiquent des circulations hydrothermales tardives (post-hercyniennes ?).

Parmi les espèces volatiles rencontrées dans cette étude, il en est trois qui méritent quelques développements. Il est nécessaire de s'attarder sur l'origine et la dynamique de ces constituants.

Dans un premier lieu, le constituant H<sub>2</sub>S a été rencontré en très faibles quantités, tout particulièrement dans les environnements de vaugnérites et les pegmatites associées. On ne le rencontre pratiquement jamais dans les formations pélitiques métamorphisées. Cette observation confirme le fait que les fluides dans les vaugnérites sont donc liés à la genèse de ces roches, et non purement au métamorphisme régional. L'origine de ce gaz se situe très vraisemblablement dans l'oxydation de globules de sulfures inclus dans les clinopyroxènes des vaugnérites. Lors des fracturations permettant un passage des fluides, ces phases réagissent selon des réactions du type :



Les teneurs en H<sub>2</sub>S ne dépassent pas des teneurs de 3 mol%.

Deuxièmement, le CO<sub>2</sub> est présent dans tous les cas, sauf en ce qui concerne les fluides "froids" tardifs. Le problème du CO<sub>2</sub> est extrêmement complexe dans la mesure où il est présent dans les vaugnérites et dans les formations silico-alumineuses. Les vaugnérites sont des roches basiques alcalines, d'origine profonde et elles peuvent constituer une source de CO<sub>2</sub> (mantellique). Dans les roches métamorphiques, l'oxydation des importantes quantités de graphite conduit à la formation de CO<sub>2</sub> forcément organique. L'intrusion de grandes masses vaugnéritiques très chaudes dans son encaissant, avec les fluides associés, risque d'aboutir à des mélanges de grande ampleur.

Enfin, le problème de l'origine de l'azote s'est posé. L'azote est un constituant ubiquiste : il a clairement été mis en évidence dans les fluides vaugnéritiques, de même que dans les fluides épizonaux, alors que dans les fluides mésozonaux et les fluides catazonaux, il est plus discret.

Des analyses préliminaires en roche totale par catharométrie ont été faites sur un certain nombre d'échantillons par catharométrie (méthode décrite par Guillot, 1989) au Service Central d'Analyse de Lyon. Des teneurs de 300 à 700 ppm ont été mises en évidence (Annexe 3). Une étude ponctuelle sur un cristal de biotite a été menée en utilisant la sonde ionique IMS-3f du C.R.P.G.

Le spectre de  $^{14}\text{N}$  a pu être observé, de même que le spectre de  $^{15}\text{N}$  quoique très faible. Les teneurs exactes et éventuellement le rapport isotopique ne peuvent être déterminés qu'en utilisant les étalons adéquats. Pour une description méthodologique et une discussion détaillée, voir Bastoul *et al.* (sous presse).

On ne peut discuter son origine au seul vu des données des inclusions fluides, mais on peut imaginer deux sources possibles : dans l'épizone, il pourrait être d'origine sédimentaire  $\text{NH}_4^+$  et dans les niveaux profonds, on peut imaginer une origine primaire de l'azote qui interviendrait comme composé inerte  $\text{N}_2$  dans les fluides.

L'origine probable de l'azote dans les contextes faiblement métamorphiques est la libération de  $\text{NH}_4^+$  des minéraux ammoniés. La destruction de la matière organique des sédiments libère l'azote organique sous forme  $\text{NH}_4^+$  : l'azote sous cette forme est alors piégé dans certains minéraux (micas, argiles, feldspaths) (Dubessy *et al.*, 1989 ; Moine et Guillot, sous presse). Dans les minéraux phylliteux, l'ion ammonium occupe les positions interfoliaires en remplacement de  $\text{K}^+$ . Les teneurs en ammonium peuvent être très élevées : dans la bastonite (mica déficitaire en potassium), des teneurs de l'ordre de 2000 à 3000 ppm ont été mesurées (Darimont *et al.*, 1988). Le métamorphisme des schistes contenant de la matière organique produit donc des fluides appartenant au système C-H-O-N-(S).

La chimie de fluide final dépend du lieu de l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Ainsi, selon Dubessy *et al.* (1989), dans le système C-H-O, l'oxydation de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  libère de l'hydrogène dont la conséquence est que  $\text{CH}_4$  devient l'espèce majoritaire. Aussi, dans ce contexte, devrait-on s'attendre à des fluides appartenant au système  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  comme dans le cas du Dôme de Montredon (Guillot, 1989) ou dans le Dôme de l'Agout (Kreulen et Schuiling, 1982). Des fluides de ce système ont été observés dans certains échantillons, de même que des inclusions à  $\text{H}_2\text{O-CH}_4\text{-N}_2$ . Dans ces dernières, la fraction molaire d'eau et la densité totale sont variables et la densité de la phase volatile est très faible. Une telle association suggère un phénomène d'ébullition dans un système  $\text{H}_2\text{O-CH}_4\text{-N}_2\pm\text{CO}_2(?)$  tel que celui observé dans la zone de Cuiabá (Mato Grosso, De Alvarenga *et al.*, 1990).

L'autre modèle prévoit une oxydation de  $\text{NH}_3$  hors du système. L'azote arriverait dans le système C-H-O sous forme déjà oxydée et interviendrait comme un contaminant inerte (Hollister, 1981 ; Dubessy *et al.*, 1989). C'est une contamination de ce type qu'ont proposé Darimont *et al.* (1988) pour expliquer l'apparition subite de  $\text{N}_2$  au cours du métamorphisme de schistes dévoniens de Belgique.

L'azote apparaît souvent en fortes concentrations dans les fluides à l'approche des vaugnérites et des lamprophyres (Noyé, 1985). Une origine

profonde de l'azote avait d'abord été proposée. L'origine des fluides azotés du Dôme de l'Agout est magmatique ou sédimentaire, mais ne peut être prouvée au seul vu des données de Kreulen et Schuiling (1982). Dans le Dôme de Montredon, Guillot (1989) penche plutôt pour une origine sédimentaire de l'azote. En réalité, dans le Velay, la structuration en plis couchés de l'évènement 2 fait alterner nappes de Cévenol paradérivé et d'Ardéchois orthodérivé lors de l'évènement 2 (Macaudière *et al.*, 1987). Les intrusions vagnéritiques qui se mettent en place lors de l'évènement 3 recoupent en profondeur plusieurs niveaux de matériel pélitique, libérant  $\text{NH}_4^+$  des micas sous l'effet des fortes températures. L'azote ainsi libéré peut se mélanger aux fluides vagnéritiques et se retrouver en proportions aléatoires dans tous les contextes.

Il est vraisemblable que dans le Dôme du Velay, des mélanges à toutes les échelles se sont produits. Pour une étude précise de la dynamique des fluides, il serait nécessaire de faire des études ponctuelles parfaitement ciblées sur des enclaves vagnéritiques en fonction de leur faciès (cœur, périphérie), leurs pegmatites et l'encaissant immédiat à différents degré d'éloignement.





Références  
bibliographiques



# BIBLIOGRAPHIE

---

## A

- Albarède, F., Weisbrod, A. (1982) Les lamprophyres du S-E du Massif Central : rééquilibration isotopique du Rb et Nd en environnement métamorphique, Coll. Int. Géoch. et Pétrologie des granitoïdes, Clermont-Ferrand, C.N.R.S., p.2
- Alikouss, S. (1993) Contribution à l'étude des fluides crustaux : approche expérimentale et analytique. Mise au point d'étalons par la méthode des inclusions fluides synthétiques. Le bore dans les fluides crustaux en environnement silico-alumineux : étude expérimentale. Les circulations fluides tardi-hercyniennes en Limousin (Massif Central Français) : étude des études à Sn-W du dôme de Saint-Goussaud et du gisement de Puy-les-Vignes, thèse I.N.P.L., Nancy, 255 p.
- Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M., Altunin, V.V., Gadetskii, O.G., Chapela, G.A., Rowlinson, J.S. (1976) International thermodynamic tables of the fluid state, vol. 3, Carbon dioxide, Pergamon Press
- Anthoiz, P.M. (1984) Les gneiss œillés du socle cristallin ardéchois (Cévennes Médiannes, Massif Central Français) : granites porphyroïdes métamorphisés, C.R. Acad. Sci. 299, série II, 5, 199-201
- Autran, A., Peterlongo, J-M. (1980) Introduction à la géologie du Massif Central, 26<sup>e</sup> Congrès Géologique International, B.R.G.M.

## B

- Bachinski et Müller (1971) Experimental determination of the microcline low albite solvus, J. Petrol. 12, 329-356
- Bakker, R.J., Jansen, J.B.H. (1991a) Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations, Nature 345, 58-60
- Bakker, R.J., Jansen, J.B.H. (1991b) Stability of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> rich fluid inclusions, Plinius (ECROFI XI), 11-13
- Bakker, R.J., Jansen, J.B.H. (1992) Microstructural comparison of quartz adjacent to natural fluid inclusions and experimentally healed fractures, 4th Internat. Symp. Exp. Miner. Petrol. Geochem., Clermont-Ferrand
- Baroudi, Z. (1988) Caractérisation des fluides carbo-azotés liés aux intrusions basiques du dôme du Velay (Ardèche, France), Mém. C.E.S.E.V., I.N.P.L., Nancy, 52 p.
- Bastoul, A., Pironon, J., Mosbah, M., Dubois, M., Cuney, M. (1993) In-situ analysis of nitrogen in minerals, Eur. J. Mineral., 5, 423-433
- Bellanger, D. (1980) Vaugnérites et roches associées des Cévennes Médiannes : quelques aspects pétrologiques et géochimiques, thèse université Lyon, 184 p.

- Berkeley, Earl of (1904) : On some Physical constants of saturated solutions, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 203, A, 189-215
- Bernard-Griffiths, J., Cantagrel J-M., Duthou, J-L. (1977) Radiometric evidence for an Acadian tectonometamorphic event in Western Massif Central Français, Contrib. Mineral. Petrol. 61, 199-212
- Bischoff, J.L., Pitzer, K.S. (1989) Liquid-vapor relations for the system NaCl-H<sub>2</sub>O: summary of the P-T-x surface from 300° to 500°C, Am. J. Sci. 289, 217-248
- Bodnar, R.J., Sterner, S.M. (1987) Synthetic fluid inclusions, *in* Ulmer, G.C. et Barnes, H.L. (éditeurs) *Hydrothermal Experimental Techniques*, Wiley Interscience, pp. 423-457
- Bowers, T.S., Helgeson, H.C (1983) Calculation of the thermodynamics and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl on phase relations in geological systems : Equation of state for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluids at high pressures and temperatures, Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1247-1275
- Bozzo, A.T., Chen, H-S., Kass, J.R., Barduhn, A.J. (1973) The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide, 4th Internat. Symp. on Fresh Water from the Sea 3, 437-451
- Briand, B. Chenevoy, M. (1979) Carte et notice explicative de la carte géologique de la France au 1/50000°, feuille de Lamastre, B.R.G.M.

## C

- Caen-Vachette, M., Couturié, J-P., Fernandez, A. (1981) Age westphalien du granite de Rocles (Cévennes, MASSIF Central Français), C.R. Acad. Sci. 293, série D, 13, 957-960
- Chenevoy, M., Durand, G., de Montravrel, C. (1974) Enclaves de granite prophyroïde dans les migmatites de la série crystallophyllienne du Vivarais occidental : importance et signification, C.R. somm. S.G.F., 127-129
- Collins, P.L.F. (1979) Gas hydrates in CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity, Econ. Geol. 74, 1435-1444
- Couturié, J-P., Caen-Vachette, M., Vialette, Y. (1979) Age namurien d'un laccolite granitique différencié par gravité : le granite de La Margeride (Massif Central Français), C.R. Acad. Sci. 289, série D, 5, 449-452

## D

- Darimont, A., Heyen, G. (1986) Simulation des équilibres de phases dans le système CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Application aux inclusions fluides, Bull. Minéral. 111, 179-182
- Darimont, A., Burke, E., Touret J. (1988) Nitrogen-rich metamorphic fluids in devonian metasediments from Bastogne, Belgium, Bull. Mineral. 111, 321-330
- Day, H.W. (1973) The high temperature stability of muscovite plus quartz, Am. Mineral. 58, 255-262

- De Alvarenga, C.G.S., Cathelineau, M., Dubessy, J. (1990) Chronology and orientation of  $N_2$ - $CH_4$ ,  $CO_2$ - $H_2O$  and  $H_2O$ -rich fluid inclusions trails in metamorphic quartz veins from the Guiba gold district, Brazil, *Mineral. Magazine* 54, 245-255
- De Santis, R., Breedveld, G.J.F., Prausnitz, J.M. (1974) Thermo-dynamical properties of aqueous gas mixtures and advanced pressures, *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Devel.* 13, 374-377
- Dhamelincourt, P., Beny, J.-M., Dubessy, J., Poty, B. (1979) Analyse d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman, *Bull. Minéral.* 102, 600-10
- Diamond, L.W. (1992) Stability of  $CO_2$  hydrate +  $CO_2$  liquid +  $CO_2$  vapour + aqueous KCl-NaCl solutions : Experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 273-280
- Didier, J. (1964) Etude pétrographique des enclaves de quelques granites du Massif Central français, *Ann. Fac. Sc. Clermont-Ferrand*, n° 23
- Didier, J., Lameyre J. (1969) Association de granites et de diorites quartziques au Peyron, près de Burzet (Ardèche, Massif Central Français), *C.R. Acad. Sci.* 268, 1368-1371
- Didier, J., El Mouraouah, A., Fernandez, A. (1987) Microtextures de refusion dans le granite migmatitique du Velay autour de la diorite du Peyron près de Burzet (Ardèche, Massif Central Français), *C.R. Acad. Sci.* 304, série II, 20, 1227-1230
- Drummond, S.E. (1981) Boiling and mixing of hydrothermal fluids : chemical effects on mineral precipitation, thèse Ph. D., Université de Pennsylvanie, 380 p.
- Duan, Z., Møller, N., Weare, H. (1992a) An equation of state for the  $CH_4$ - $CO_2$ - $H_2O$  system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2605-2617
- Duan, Z., Møller, N., Weare, H. (1992b) An equation of state for the  $CH_4$ - $CO_2$ - $H_2O$  system: II. Mixtures from 50 to 1000°C and 0 to 1000 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2619-2631
- Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C. (1989) Advances in C-H-O-N-S fluid geochemistry based on micro Raman spectroscopic analyses on fluid inclusions, *Europ. J. Mineral.* 4, 517-534
- Dubessy, J., Thiery, R., Canals, M. (1992) Modelling of phase equilibria involving mixed gas clathrates: Application to the determination of molar volume of the vapour phase and salinity of the aqueous solution in fluid inclusions, *Eur. J. Mineral.* 4, 885-894
- Dubois, M. (1989) Détermination expérimentale des solvi liquide-vapeur dans les systèmes  $H_2O$ -LiCl,  $H_2O$ -KCl et  $H_2O$ -CsCl et des isochores dans le système  $H_2O$ -RbCl par la méthode des inclusions fluides synthétiques, *Mém. D.E.A., I.N.P.L. Nancy*
- Dupraz, J. (1986) Le batholithe du Velay et son encaissant métamorphique et plutonique (Massif Central Français), *C.R. Acad. Sci.* 302, série II, 7, 461-486
- Dupraz, J., Didier, J. (1988) Le complexe anatectique du Velay (Massif Central Français) : structure d'ensemble et évolution géologique, *Géol. France* n°4, 73-78

## E-F

- Ellis, A.J., Golding, R.M. (1963) The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions, *Amer. J. Sci.* 261, 47-60
- Eugster, H.P., Albee, A.L., Bence, A.E., Thompson, J.B. Jr, Walbaum, D.R. (1972) The Two-phase Region and Excess Mixing Properties of Paragonite-Muscovite Crystalline Solutions, *J. Petrol.* 13, I, 147-179
- Frantz, J.F., Popp, R.K., Hoering, T.C. (1992) The compositional limits of fluid immiscibility in the system H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> as determined with the use of synthetic fluid inclusions in conjunction with mass spectrometry, *Chem. Geol.* 98, 237-255

## G

- Ganguly, J. (1973) Activity-composition relation of jadeite in omphacite pyroxene : theoretical deductions, *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 145-153
- Gardien, V., Lardeaux, J-M., Ledru, P. (1992) Evolutions "P-T" des migmatites et mobilité des dômes granito-migmatitiques : l'exemple du Velay", 14<sup>ème</sup> Réunion Ann. Sc. Terre, Toulouse
- Gehrig, M., Lentz, H., Franck, E.U. (1979) Thermodynamic properties of water-carbon dioxide-sodium chloride mixtures at high temperatures and pressures, *in* Timmerhaus, K.D., Barber, M.S. (éditeurs) *High-Pressure Science and Technology*, vol. 1, Plenum Press
- Green, E.J. (1970) Predictive thermodynamical models for mineral systems I. Quasi-chemical analysis of the halite-sylvite subsolidus, *Amer. Mineral.* 55, 1692
- Guillot, C. (1989) Origine et comportement de l'azote dans les formations métamorphiques : étude des inclusions fluides et géochimie de l'ammonium dans le dôme de Montredon (Montagne Noire, France), thèse Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 239 pages.

## H

- Haar, L., Gallagher, J.S., Kell, G. (1984) NBS/NRC. Steam tables : Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units, Hemisphere, Washington, 320 p.
- Heyen, G., Ramboz, C., Dubessy, J. (1982) Simulation des équilibres de phase dans le système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> au-dessous de 50°C et de 100 bars. Applications aux inclusions fluides, *C.R. Acad. Sci. Paris* 294, série II, 3, 203-206
- Hollister, L.S. (1981) Information intrinsically available from fluid inclusions, *in* Hollister, L.S., Crawford, M.L. (éditeurs) *Short Course on fluid inclusions : application to petrology*, Mineral. Assoc. Canada 6, pp. 1-12
- Holloway, J.R. (1977) Fugacities and activity of molecular species in supercritical fluids, *in* Fraser, D.G. (éditeur) *Thermodynamics in geology*, pp. 161-181
- Holloway, J.R. (1981) Compositions and volumes of supercritical fluids in the Earth's Crust,

in Hollister, L.S., Crawford, M.L. (éditeurs) *Short Course on fluid inclusions : application to petrology*, Mineral. Assoc. Canada 6, pp. 13-18

Hoschek, G. (1969) The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks, *Contr. Mineral. Petrol.* 22, 208-232

Huebner, J.S. (1971) Buffering techniques of hydrostatic systems at elevated pressures, in Ulmer, G.C. (Editeur) *Research Techniques for High Pressure and Temperature*, Springer Verlag, pp. 123-177

## J-K

Jabbori, J. (1991) Les migmatites du Dôme anatectique du Velay (Massif Central Français). Les mécanismes de collectage. Signification de la cordiérite et de la composition des leucosomes sur les conditions de la fusion, D.E.A. Univ. Nancy I

Jacobs, G.K., Kerrick, D.M. (1981a) Methane : an equation of state with application to the ternary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 607-614

Jacobs, G.K., Kerrick, D.M. (1981b) APL and Fortran programs for a new equation of state for H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and their mixtures at supercritical conditions, *Computers & Geosciences* 7, 131-143

Johnson, E.L. (1991) Experimentally determined limits for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl immiscibility in granulites, *Geology* 19, 925-928

Kerrick, D.M. (1968) Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1.0 kilobars and 3.9 kilobars water pressure, *Am. J. Sci.* 266, 204-214

Kerrick, D.M., Jacobs, G.K. (1981) A modified Redlich-Kwong equation for H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixtures at elevated pressures and temperatures, *Am. J. Sci.* 281, 735-767

King, M.B. (1969) The fugacities of carbon dioxide and propylene shown as functions of the temperature and pressure, in *Phase equilibrium in mixtures*, Pergamon Press

Kreulen, R., Schuiling, R.D. (1982) N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluids during formation of the Dôme de l'Agout, France, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 193-203

## L

Lacroix, A. (1917) LA composition chimique de la vaugnérite et la position de cette roche dans la systématique, *Bull. Soc. fr. Minéral.* 40, 158-162

Lapique, F., Champenois, M., Cheilletz, A. (1988) Un analyseur vidéographique interactif : description et applications, *Bull. Mineral.* 111, 679-687

Laumonier, B., Marignac, C., Cheilletz, A., Macaudière, J. (1991) Relations entre tectoniques superposées, migmatisations et mise en place des granites sur l'exemple de la bordure sud du dôme du Velay (Région de Laviolle, Ardèche, France), *C.R. Acad. Sci.* 313, série II, 13, 937-944

Ledru P., Lardeaux, J.-M., Santallier, D., Autran, A., Quenardel, J.-M., Floc'h, J.-P., Lerouge, G., Maillet, N., Marchand, J., Ploquin, A. (1989) Où sont les nappes dans le

- Loosveld, R J H. (1989). The synchronism of crustal thickening and low-pressure facies metamorphism in the Mount Isa Inlier, Australia. 2. Fast convective thinning of mantle lithosphere during crustal thickening, *Tectonoph.* 165, 191-218
- Luth, W.C., Fenn, P.M. (1973) Calculation of Binary Solvi With Special Reference to the Sanidine-High Albite Solvus, *Am. Mineral.* 58, 1009-1015

## M

- Macaudière, J., Marignac C., Weisbrod, A. (1987) Grandes nappes synschisteuses collisionnelles dans la catazone hercynienne des Cévennes médianes (Massif Central Français), *C.R. Acad. Sci.* 304, série II, 19, 1195-1199
- Marckham, A.E., Kobe, K.A. (1941) The solubility of carbon dioxide and nitrons oxide in aqueous salt solutions, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 449-452
- Mariani, E., Di Giacomo-Dejak, C. (1950) Ricerche sulla teoria delle soluzioni concentrate di elettoliti forti, *Gazz. Chim. Ital.* 80, 3
- Marignac, C., Leroy, J., Macaudière, J., Pichavant M., Weisbrod, A. (1980) Evolution tectonométamorphique d'un segment de l'orogène hercynien les Cévennes médianes (Massif Central Français), *C.R. Acad. Sci.* 291, série D, 7, 605-608
- Merill, R.B., Robertson, J.K., Wyllie, P.J. (1970) Melting reaction in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  at 20 kilobars compared with results for other feldspar-quartz- $\text{H}_2\text{O}$  and rock- $\text{H}_2\text{O}$  systems, *J. Geol.* 78, 558-569
- Michon G. (1987) Les vaugnérites de l'Est du Massif Central Français. Apport de l'analyse statistique multivariée à l'étude géochimique des éléments majeurs, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 591-600
- Moine, B., Guillot, C., Gibert, F. (sous presse) Controls of the composition of nitrogen-rich fluids originating from reaction with ammonium-bearing biotite and graphite
- Montel, J.-M. (1985) Xénolites peralumineux dans les dolérites du Peyron en Velay (Massif Central, France). Indication sur l'évolution de la croûte profonde tardi-hercynienne, *C.R. Acad. Sci.* 301, série II, 9, 615-620
- Montel, J.-M. (1988) Première découverte d'une vaugnérite à orthopyroxène : pétrographie, géochimie et conséquences pour la génèse des vaugnérites, *C.R. Acad. Sci. Paris* 306, série II, 14, 985-990
- Montel, J.M., Weisbrod, A. (1986) Characteristics and evolution of vauagneritic magmas : an analytical and experimental approach on the exemple of the Cévennes médianes (French Massif Central), *Bull. Miner.* 109, 575-587
- Montel, J.-M., Didier, J., Pichavant, M. (1991) Origin of surmicaceous enclaves in intrusive granites, *in* Didier, J., Barbarin, B. (éditeurs) *Enclaves and granite petrology*, Developments in Petrology 13, Elsevier, pp. 509-528
- Montel, J.-M., Marignac, C., Barbey, P., Pichavant, M. (1992) Thermobarometry and granite genesis : the Hercynian low P-high T Velay anatectic dome (French Massif Central), *J. Metam. Geol.* 10, 1-15



## N-O

- Nordstrom, D.K., Munoz, J.L. (1985) *Geochemical thermodynamics*, Benjamin Cummings Publ., 477 p.
- Noyé, F. (1985) *Etude métallogénique des indices à Sn-W de Saint-Mélany (Ardèche, France)*, thèse I.N.P.L., Nancy
- Noyé, F., Weisbrod, A. (1988) Les indices stannio-wolframifères de Saint-Mélany (Cévennes Médiannes, Ardèche, Massif Central Français), in Johan, Z., Ohnenstetter, D. (éditeurs) *Gisements métallifères dans leur contexte géologique*, vol. 1, Editions du B.R.G.M., pp. 175-194
- Ohmoto, H., Kerrick, D. (1977) Devolatilization equilibria in graphitic systems, *Am. J. Sc.* 277, 1013-1044
- Orville, P.M., 1972. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution : Result at 700°C and 2000 bar in the presence of quartz. *Am. J. Sci.* 272, 234-272

## P

- Parry, W.T. (1986) Estimation of  $X_{CO_2}$ , P and fluid inclusion volume from fluid inclusion temperature measurements in the system NaCl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Econ. Geol.* 81, 1009-1013
- Penaye, J. (1985) *Les amphibolites du Montasset*, Mém. D.E.A. Univ. Nancy I
- Pécher, A., Boullier, A-M. (1984) Evolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique, *Bull. Minéral.* 107, 169-153
- Pichavant, M., Ramboz, C., Weisbrod, A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusion data. I. Phase Equilibria Analyses - A. Theoretical and Geometrical Approach, *Chem. Geol.* 37, 1-27
- Pin, C. (1979) *Géochronologie U-Pb et microtectonique des séries métamorphiques anté-stéphaniennes de l'Aubrac et de la région de Marvejols*, Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Montpellier
- Pitzer, K.S. (1986) Large-scale fluctuations and the critical behaviour of dilute NaCl in H<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem.* 90, 1502-1504
- Pitzer, K.S., Bischoff, J.L., Rosenabuer, R.J. (1987) Critical behaviour of dilute NaCl in H<sub>2</sub>O, *Chem. Phys. Lett.* 134, 60-63
- Potter, R.W., Clyne, M.A., Brown, D.L. (1978) Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions, *Econ. Geol.* 73, 284-285
- Poty, B., Stalder, H.A., Weisbrod, A. (1974) Fluid inclusion studies in quartz from fissures of western and central Alps, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt 54, 717-752
- Poty, B., Leroy, J., Jachimovicz, L. (1976) Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométrie Chaixmeca, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristall.*, 182-186
- Poutiainen, M. (1990) Evolution of a metamorphic fluid during progressive metamorphism in the Joroinen-Sulkava area, southeastern Finland, as indicated by fluid inclusions, *Mineral. Magazine* 54, 207-218

Prausnitz, J.M. (1969) Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, Prentice-Hall, 523 p.

## R

Ramboz, C. (1980) Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain-tungstène du sud du Massif Central (France), Thèse I.N.P.L.

Ramboz, C., Charef, A. (1988) Temperature, Pressure, Burial History, and Paleohydrology of the Les Malines Pb-Zn Deposit : Reconstruction from Aqueous Inclusions in Barite, *Econ. Geol.* 83, 784-800

Ramboz, C., Humbert G., Roux, J. (1992) Evaluation and correction of the thermal vertical gradients of the Chaixmecca micro-thermometric stage, *Terra Abstracts* 4, 37

Ramboz, C., Pichavant, M., Weisbrod, A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusion data. I. Interpretation of Fluid Inclusion Data in Terms of Immiscibility. *Chem. Geol.* 37, 29-48

Ramboz, C., Schnapper, D., Dubessy, J. (1985) The P-V-T-X-fO<sub>2</sub> evolution of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-bearing fluid in a wolframite vein : Reconstruction from fluid inclusion studies, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 205-219

Redlich, O., Kwong, J.N.S. (1949) On the thermodynamics of solutions V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions, *Chem. Rev.* 44, 233-244

Richardson, S.W. (1968) Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H, *J. Petrol.* 9, 468-488

Richardson, S.W., Bell, P.M., Gilbert, M.C. (1968) Kyanite-sillimanite equilibrium between 700 and 1500°C, *Am. J. Sci.* 266, 513-541

Robie, R.A., Hemingway, B.S., Fischer, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 p.

Roedder, E. (1963). Studies of fluid inclusion II : Freezing data and their interpretation, *Econ. Geol.* 58, 167-211

Roedder, E. (1979) Fluid inclusions as samples of ore fluids, *in* Barnes, H.L. (éditeur) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Wiley, pp. 684-737

Roedder, E. (1984) Fluid inclusions, *Mineral. Soc. America Reviews in Mineralogy* 12, 644 p.

Roedder, E., Bodnar, R.J. (1980) Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies, *Ann. rev. Earth. Planet. Sci.* 8, 263-301

Rosenbauer, R.J., Bischoff, S.M. (1987) Pressure composition relations for coexisting gases and liquids and the critical points in the system NaCl-H<sub>2</sub>O at 450°C, 475°C and 500°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2349-2354

## S

- Sabatier, H. (1980) Vaugnérites et granites : une association particulière de roches grenues acides et basiques, *Bull. Minéral.* 103, 507-522
- Sabatier, H. (1984) Vaugnérites et granites magnésiens dans le Massif Central Français : une association particulière de roches acides et basiques, thèse Université Paris VI, 570 p.
- Sabatier, H. (1991) Vaugnerites : Special lamprophyre-derived mafic enclaves in some Hercynian granites from Western and Central Europe, *in* Didier, J., Barbarin, B. (éditeurs) *Enclaves and granite petrology*, Developments in Petrology 13, Elsevier, pp. 63-82
- Scartchard, G., Hamer, W. (1935) The application of equations for the chemical potentials to partially miscible solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1805-1809
- Seifert, F. (1970) Low temperature compatibility relations of cordierite in haplopelites of the system  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ , *J. Petrol.* 11, 73-99
- Seifert, F., Schreyer W. (1970) Lower temperature stability limit of Mg cordierite in the range 1-7 kb water pressure : a redetermination, *Contrib. Mineral. Petrol.* 27, 225-238
- Sourirajan, S., Kennedy, G.C. (1962) The system  $H_2O$ - $NaCl$  at elevated temperatures and pressures, *Am. Journ. Sci.* 260, 115-141
- Sterner, S.M. (1992) Homogeneization of fluid inclusions to the vapor phase : the apparent homogeneization phenomenon, *Econ. Geol.* 87, 1616-1623
- Sterner, S.M., Hall, D.L., Bodnar, R.J. (1988) : Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system  $NaCl$ - $KCl$ - $H_2O$  under vapor-saturated conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 989-1005
- Storre, B. (1972) Dry melting of muscovite + quartz in the range  $P_s = 7$  kb to  $P_s = 20$  kb, *Contrib. Mineral. Petrol.* 37, 87-89
- Storre, B., Larotke, E. (1971) An experimental determination of the upper stability limit of muscovite + quartz in the range 7-20 kb water pressure, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 237-240
- Swanenberg, H.E.C. (1979) Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions, *Contrib. Mineral. Petr.* 68, 303-306

## T

- Takenouchi, S., Kennedy, G.C. (1964) The binary system  $H_2O$ - $CO_2$  at high temperatures and pressures, *Amer. J. Sci.* 262, 1055-1074
- Tanger IV, J.C, Pitzer, K.S. (1989) Thermodynamics of  $NaCl$ - $H_2O$  : A new equation of state for the near-critical region and comparisons with other equations for adjoining regions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 973-987
- Thiery, R. (1991) Détermination des propriétés V-X des inclusions fluides à  $CH_4$ - $CO_2$ - $N_2$ . Calcul des équilibres liquide-vapeur. Modélisation de la stabilité des clathrates. Calcul du volume molaire, *Mém. D.E.A., I.N.P.L., Nancy*

- Thompson, J.B. Jr (1967) Thermodynamics Properties of Simple Solutions, *in* Abelson, P.H. (éditeur) *Researches in Geochemistry*, t. 2, John Wiley, pp. 340-361
- Thompson, J.B. (1970) Geochemical reaction and open systems, *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 529-551
- Thompson, J.B., Walbaum, D.R. (1968) Mixing properties of sanidine crystalline solutions : I calculations based on ion-exchange data, *Amer. Mineral* 53, 1965-1999
- Toteu, S.F., Macaudière, J. (1984) Complex synkinematic and post-kinematic garnet prophyroblast growth in polymetamorphic rocks, *J. Struct. Geol.* 6, 669-677
- Touret, J. (1977) The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks, *in* Fraser, D.D. (éditeur) *Thermodynamics in Geology*, pp. 203-227

## U-V

- Unruh, C.H., Katz, D.L. (1949) Gas hydrates of carbon dioxide - methane mixtures, *J. Petrol. Technol.* 1, 83-86
- Van den Kerkhof, A.M. (1988) The system CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> in fluid inclusions : theoretical modelling and geological applications, Thèse Vrije Universiteit te Amsterdam, 206 p.
- Van den Kerkhof, A.M. (1990) Isochoric phase diagrams in the systems CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>: Application to fluid inclusions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 621-629
- Vanko, D.A., Bodnar, R.J., Sterner, S.M. (1988) : Synthetic fluid inclusions VIII. Vapor-saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, with applications to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2451-2456

## W

- Weber, C., Barbey P. (1986) The role of water, mixing processes and metamorphic fabric in the genesis of the Baume migmatites (Ardèche, France), *Contrib. Mineral. Petrol.* 92, 481-491
- Weisbrod, A. (1967) Explication sommaire de la carte géologique des Cévennes médianes (Massif Central Français), *Sci. de la Terre*, XII, 4, 301-344
- Weisbrod (1968) Les conditions du métamorphisme dans les Cévennes médianes (Massif Central, France), *C.R. Acad. Sci. Paris*, 266, 755-757
- Weisbrod, A., Poty, B. (1975) Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite, *Pétrologie I*, n°1, 1-16
- Weisbrod, A., Samama, J.C., (1974) Carte et notice explicative de la carte géologique de la France au 1/50000°, feuille de Largentière, B.R.G.M.
- Weisbrod, A., Pichavant M., Marignac, C., Macaudière J., Leroy J. (1980) Relations structurales et chronologiques entre le magmatisme basique, la granitisation et l'évolution tectonométamorphique dans les Cévennes médianes (Massif Central Français), *C.R. Acad. Sci. Paris*, 291, série D, 8, 665-668

## Z

- Zhang, Y.-G. (1987) Détermination expérimentale des propriétés P-V-T-X de systèmes géochimiquement réalistes par la méthode des inclusions fluides synthétiques : domaine homogène et immiscibilité, thèse I.N.P.L., Nancy
- Zhang, Y.-G., Frantz J.D. (1987) Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions, Chem. Geol. 64, 335-350
- Zhang, Y.-G., Frantz J.D. (1989) Experimental determination of the compositional limits of immiscibility in the system CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures using synthetic fluid inclusions, Chem. Geol. 74, 289-308



# Annexes





## Annexe 1

### Une macro-fonction pour calculer les propriétés physico-chimiques des inclusions du système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl

Afin d'automatiser les calculs dans le systèmes H<sub>2</sub>O-NaCl, une macrofonction sur Excel a été développée en collaboration avec G. Giuliani. La liste est donnée sur la page suivante. Un exemple est donnée sur la figure A1. Connaissant R<sub>v</sub>, T<sub>fcl</sub>, T<sub>hCO<sub>2</sub></sub> et M<sub>hCO<sub>2</sub></sub> (mode d'homogénéisation de la phase carbonique, L pour liquide, V pour vapeur), la macro-fonction donne la salinité, la densité totale et les fractions molaires des constituants. Le calcul du nombre de moles de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau n'est pas encore intégré dans cette procédure, car il n'est pas encore automatisé. Une compilation des données de la littérature permettrait de régresser les données de fugacité du CO<sub>2</sub>.

Fichier Edition Sélection Format Données Options Macro Ecran										
F2		={=TRANPOSE(COMPOITERNAIRE(B2;C2;D2;E2))}								
COMPO										
A										
1	TERNAIRE (Dubois et Giuliani, 1992)									
2	=RESULTAT(64)									
3	=ARGUMENT("RV")									
4	=ARGUMENT("TFCL")									
5	=ARGUMENT("THCO2")									
6	=ARGUMENT("MH")									
7	densité de la phase volatile (Angus et al., 1979 ; Parry, 1986)									
8	=1 - (THCO2+TK)/TC									
9	=MCO2*DCO2*(1+DCA*AB*0.247+DCB*AB*(2/3)+DCC*AB)									
démonstration macro										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1		Rv	Tfcl	Tfco2	Mhco2	wt%nacl	dt	ixh2o	xnacl	xco2
2	exemple 1	0,8	5	21	L	9,0816	0,845	0,477	0,015	0,508
3	exemple 2	0,6	9	6	V	1,4698	0,48	0,93	0,004	0,066
4	exemple 3	0,5	0,5	-4	V	14,533	0,676	0,926	0,048	0,026
5	exemple 4	0,9	10	31,06	C	2E-05	0,519	0,366	2E-08	0,634
6	exemple 5	0,3	5	-15	L	11,506	1,154	0,844	0,034	0,123
7										
20 J=1,000*A17/(MW*(100-A17))										
Prêt										

Figure A1 : exemple de calculs avec la macro-fonction COMPO

## COMPO

	A	B	C
1	TERNAIRE (Dubois et Giuliani, 1992)	MW	18
2	=RESULTAT(64)	MCO2	44.01
3	=ARGUMENT("RV")	MS	58.5
4	=ARGUMENT("TFCL")	TK	273.15
5	=ARGUMENT("THCO2")	DCO2	0.01059
6	=ARGUMENT("MH")	TC	304.21
7	densité de la phase volatile (Angus et al., 1979 ; Parry, 1986)		
8	=1-(THCO2+TK)/TC	DCA	-1.7988929
9	=MCO2*DCO2*(1+DCA*A8^0.347+DCB*A8^(2/3)+DCC*A8)	DCB	-0.71728276
10	=MCO2*DCO2*(1+CCA*A8^0.347+CCB*A8^(2/3)+CCC*A8)	DCC	1.7739244
11	=SI(MH="V",A9,A10)	CCA	1.9073793
12	salinité (Bozzo, 1973 ; Parry, 1986)	CCB	0.38225012
13	=15.52022-1.02342*TFCL-0.05286*TFCL^2	CCC	0.428977885
14	salinité (Diamond, 1992)		
15	=15.6151-0.03627*THCO2+0.00164*THCO2^2-0.9491*TFCL-0.00287*THCO2*TFCL-0.02464*TFCL^2-0.00107*THCO2*TFCL^2-0.00222*TFCL^3	DH2O	0.99164
16	=15.5131+0.065705*THCO2-0.00778*THCO2^2-1.05135*TFCL+0.02687*THCO2*TFCL-0.04717*TFCL^2+0.00138*THCO2*TFCL^2-0.00411*TFCL^3	DA	17.45
17	=SI(THCO2>=TFCL,A13,SI(MH="L",A15,A16))	DB	1.71
18	=POSER.VALEUR(D1,A17)	DC	0.04
19	densité de la phase liquide (Parry, 1986)		
20	=1000*A17/(MW*(100-A17))		
21	=DH2O*(1000+MS*A20)/((1000+DH2O*(DA*A20+DB*A20^(1.5)+DC*A20^2))	A	20.244
22	fractions molaires (Ramboz, 1980)	B	-0.016323
23	=A21/MW*(1-RV)	CT	-1.0312
24	=MW*A23*A17/(MS*(100-A17))	D	-3629.7
25	=RV/MCO2*A11	E	0.4445
26	=A23+A24+A25	F	0.0012806
27	=A23/A26	G	255.9
28	=POSER.VALEUR(D3,A27)	H	-0.001606
29	=A24/A26		
30	=POSER.VALEUR(D4,A29)		
31	=(A25)/A26		
32	=POSER.VALEUR(D5,A31)		
33	=RV*A11+(1-RV)*A21		
34	=POSER.VALEUR(D2,A33)		
35	=RETOUR(RENVOI)		

Figure A2 : liste de la macro-fonction COMPO

## Annexe 2

### Deux programmes pour tracer les isochores dans les systèmes H<sub>2</sub>O-NaCl et H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl

Deux programmes simples sont présentés ici afin de tracer facilement les isochores dans des systèmes simples. Ils sont écrits en QuickBasic Microsoft pour MacIntosh.

Le programme, basé sur les équations de Zhang, calcule les isochores dans les systèmes H<sub>2</sub>O pure et H<sub>2</sub>O-NaCl. Les seuls paramètres nécessaires sont:

- 1) la concentration en wt% NaCl ou TfG qui est convertie en wt% NaCl par l'équation de Potter *et al.* (1978),
- 2) la température d'homogénéisation.

L'équation de l'isochore est alors donnée et la densité de l'inclusion est calculée.

Le second programme utilise l'équation MRK de Bowers et Helgeson (1983) pour calculer les isochores dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl. Les paramètres nécessaires au calcul sont :

- 1) les fractions molaires des constituants H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et NaCl,
- 2) la densité totale de l'inclusion,
- 3) la température minimale à laquelle l'isochore sera calculée (qui peut être la température d'homogénéisation).

Les deux programmes proposent de sauvegarder le calcul de l'isochore sous forme de fichier texte. Ce type de fichier peut être ouvert en utilisant un tableur de type Excel en activant l'option "Format text" lors de la récupération du fichier à partir d'Excel. Les données générales et les deux colonnes température-pression apparaissent alors dans un tableau et toutes les possibilités graphiques sont accessibles.

<b>PROGRAMME ISOKORAQ</b>
---------------------------

```

REM -----
REM !           PROGRAMME ISOKORAQ2           !
REM !           28/10/91                     !
REM -----
REM          réalisé au C.R.P.G. par Michel DUBOIS

WINDOW 1,"IsokorAq 4",(5,40)-(510,340),1
CALL TEXTSIZE(14):CALL TEXTFONT(20):GOSUB GROSTITRE
PRINT " Ce programme permet de calculer les isochores dans les
systèmes H2O pure"
PRINT " et H2O-NaCl à partir de la concentration (ou de la température
de fusion de la"
PRINT " glace correspondante) et de la température d'homogénéisation"
PRINT :PRINT " programme réalisé au C.R.P.G. par Michel DUBOIS"
PRINT " avec l'aide de J-J. Royer et A Shtuka pour la partie concernant
les erreurs"
PRINT " et l'ergonomie"
y=260:GOSUB CONTINUER

CLEAR:DIM ech$(100),Th(100),wt(100),t$(100),a(4),g(10)
OK2=0:nb=0

H2O:DATA H2O pure,18,28.57,-6.509e-2,0,0
DATA 1.0094,-5.2715e-4,8.005e-7,-8.1563e-9,0,0,0,0,0,0

NACL:DATA H2O-NaCl,58.4428,28.73,-6.477e-2,-2.009e-1,3.186e-3
DATA 1.0014,-2.2323e-4,-1.3472e-6,-4.6597e-9,2.3547e-2,4.5636e-
3,4.8805e-4
DATA -6.4980e-5,-5.3074e-5,1.0090e-6

INTRO:
xb=70:yp=z0      ' ordonnées des fenetres boutons
OK=0            ' ON/OFF des fenetres 'clear'
GOSUB GROSTITRE
PRINT
PRINT "Cliquer sur le menu 'ENTREE'"
PRINT "ou sur 'ECHANTILLONS' pour consulter les échantillons déjà
introduits"
MENU 3,0,1,"ENTREE"
MENU 3,1,1,"Manuelle"
MENU 3,2,1,"Quitter"
MENU 3,3,1,"Système"
MENU 4,0,OK2,"Echantillons"
FOR i=1 TO nb:MENU 4,i,1,STR$(i)+"- "+ech$(i):NEXT
ON MENU GOSUB testmenu:MENU ON

Attente:GOTO Attente

testmenu:x=MENU(0)-2:IF x<1 OR x>2 THEN RETURN
ON x GOTO ENTREES,REVIEW
ENTREES:y=MENU(1):ON y GOTO debut,FIN,sortir
REVIEW:n=MENU(1):GOSUB CALCULS:GOTO INTRO
RETURN

sortir:SYSTEM

debut:
CLS:GOSUB GROSTITRE
PRINT :PRINT :PRINT TAB(10);"Echantillon
Date"
EDIT FIELD 1,"", (150,75)-(300,89),2
PRINT :PRINT TAB(10);"Inclusion"

```

```

EDIT FIELD 2,"", (150,105)-(200,119),2
PRINT :PRINT TAB(10);"Tfg (°C)
wt%"
EDIT FIELD 3,"", (150,135)-(200,149),2
EDIT FIELD 4,"", (370,135)-(420,149),2
PRINT :PRINT TAB(10);"Th (°C)"
EDIT FIELD 5,"", (150,165)-(200,179),2
EDIT FIELD 6,DATE$, (370,75)-(440,89),2
GOSUB BOUTONS
ON choix GOSUB AFFECT,debut,SAUVER,FIN
GOTO INTRO

AFFECT:
nb=nb+1:OK2=1:n=nb
ech$(n)=EDIT$(1):IF ech$(n)="" THEN ech$(n)="Sans nom"+STR$(n)
i$(n)=EDIT$(2):d$=EDIT$(6)
TFG(n)=VAL(EDIT$(3)):wt(n)=VAL(EDIT$(4))
Th(n)=VAL(EDIT$(5)):IF Th(n)<50 OR Th(n)>600 THEN END
IF wt(n)=0 THEN CALL SALINITE(TFG(n),wt(n))

CALCULS:
CALL ISOCHORES(Th(n),wt(n),dT(n),AA,BB)
Th1=Th(n)+.007*Th(n)
wt1=wt(n)-.04*wt(n)
CALL ISOCHORES(Th1,wt1,dt1,AA1,BB1)
Th2=Th(n)-.007*Th(n)
wt2=wt(n)+.04*wt(n)
CALL ISOCHORES(Th2,wt2,dt2,AA2,BB2)
dTh=ABS(Th2-Th1)/2
dwt=ABS(wt2-wt1)/2
ddt=ABS(dt1-dt2)/2
dAA=ABS(AA1-AA2)/2
dBB=ABS(BB1-BB2)/2
GOSUB EFFACEFIELD
FINCALC:CLS:GOSUB GROSTITRE:GOSUB AFFICH
OK=1:GOSUB BOUTONS
FOR i=1 TO 6:BUTTON CLOSE i:NEXT
IF choix=1 THEN RETURN
ON choix GOSUB ,,SAUVER,FIN
GOTO FINCALC

SUB ISOCHORES(t,w,rho,a,b) STATIC
IF w=0 THEN RESTORE H2O ELSE RESTORE NACL
READ s$:READ MM
FOR i=1 TO 4:READ a(i):NEXT
FOR i=1 TO 10:READ g(i):NEXT
m=1000*w/(MM*(100-w))
rho=g(1)+g(2)*t+g(3)*t^2+g(4)*t^3+g(5)*m
rho=rho+g(6)*m^2+g(7)*m^3+g(8)*t*m+g(9)*t*m^2+g(10)*t^2*m
a=.0061+(.2385-a(1))*t-(.002855+a(2))*t^2-(a(3)*t+a(4)*t^2)*m
b=a(1)+a(2)*t+9.888E-06*t^2+(a(3)+a(4)*t)*m
END SUB

SUB SALINITE(t,w) STATIC
w=1.76958*ABS(t)-.042384*t^2+5.2778E-04*ABS(t)^3:END SUB

AFFICH:
PRINT "Echantillon";n;": ";ech$(n)
PRINT"wt% NaCl= ";:PRINT USING"###.## ± #.##";wt(n);dwt;
PRINT" - Densité : ";:PRINT USING"###.### ± #.###";dT(n);ddt
PRINT"Th = ";:PRINT USING"###.## ± #.##";Th(n);dTh;:PRINT" °C "
PRINT :PRINT "Equation de l'isochore : P = ";
PRINT USING"###.## ± #.##";BB;dBB;:PRINT " *T + ";
PRINT USING"##### ± #####";AA;dAA
RETURN

```

```

BOUTONS:
BUTTON 1,2,"Ok", (xb,yb)-(xb+50,yb+20)
BUTTON 2,(1-OK),"Clear", (xb+70,yb)-(xb+120,yb+20)
BUTTON 3,OK,"Save", (xb+140,yb)-(xb+190,yb+20)
BUTTON 4,1,"Quit", (xb+210,yb)-(xb+260,yb+20)
a=0:WHILE a<>1:a=DIALOG(0):WEND
choix=DIALOG(1)
RETURN

EFFACEFIELD:
FOR i=1 TO 4:BUTTON CLOSE i:NEXT
FOR i=1 TO 6:EDIT FIELD CLOSE i:NEXT
RETURN

SAUVER:
sep$=CHR$(9)
NF$=FILES$(0,"Nom du fichier"):IF NF$="" THEN NF$=ech$(n)
OPEN NF$ FOR OUTPUT AS#1
PRINT#1,d$
PRINT#1,"Echantillon";sep$;ech$(n)
PRINT#1,"Wt% NaCl";sep$;wt(n);"±";dwt
PRINT#1,"Densité";sep$;dT(n);"±";ddt
PRINT #1,"T";sep$;"P";sep$;"P1";sep$;"P2"
FOR t1=Th(n) TO 600 STEP 10
    P=BB*t1+AA
    P1=(BB+dBB)*t1+AA+dAA
    P2=(BB-dBB)*t1+AA-dAA
    PRINT#1,t1;sep$;P;sep$;P1;sep$;P2
NEXT
CLOSE#1
RETURN

GROSTITRE:
CLS:CALL TEXTFACE(1)
PRINT :PRINT"                                Thermodynamique des systèmes H2O-
sels":PRINT
CALL TEXTFACE(0)
RETURN

FIN:END

CONTINUER:BUTTON 1,1,"Continue", (20,y)-(80,y+20)
WHILE DIALOG(0)<>1:WEND
BUTTON CLOSE 1:RETURN

```

# PROGRAMME ISOKORC

REM \*\*\* Thermodynamique du système H2O-CO2-NaCl \*\*\*

WINDOW 1, "Isochore", (5, 40) - (510, 340), 1

CLS: CLEAR

DEBUT:

CALL TEXTFONT(2): CALL TEXTSIZE(12)

DEFCONST:

conv=273.15                    ' conversion C/K  
MNaCl=58.4428                ' masse molaire moleculaire de NaCl  
MH2O=18.016                 ' masse molaire moleculaire de l'eau  
MCO2=44.011                 ' masse molaire moleculaire du CO2  
R=83.12                     ' constante des gaz parfaits (bars)  
OK=0:OK2=1                 ' ON/OFF des fenetres 'save' et 'new'

DATA1:

DATA 1.9073793, 0.38225012, 0.42897885

DATA2:

DATA -1.7988929, -0.71728276, 1.7739244

titre: DATA Inclusion, xh2o, xnacl, xc02, dt, th

GOSUB GROSTITRE

RESTORE titre

FOR i=1 TO 6

    READ a\$

    y1=37+(i)\*32:y2=y1+15:CALL MOVETO(140,y2):PRINT a\$

    EDIT FIELD i+1, "", (50,y1)-(100,y2), 2

NEXT

CALL MOVETO(140, 52):PRINT "Echantillon"

EDIT FIELD 1, "", (50, 37) - (130, 52), 2

CALL MOVETO(310, 244):PRINT "Pas"

EDIT FIELD 9, "20", (370, 229) - (400, 244), 2

CALL MOVETO(320, 52):PRINT "Date"

EDIT FIELD 8, DATE\$, (350, 37) - (440, 52), 2

GOSUB BOUTONS

ON choix GOTO SUITE, DEBUT, SAUVER, FIN

SUITE:

ech\$=EDIT\$(1):i\$=EDIT\$(2):d\$=EDIT\$(8)

x(1)=VAL(EDIT\$(3)):x(2)=VAL(EDIT\$(4)):x(3)=VAL(EDIT\$(5))

sx=x(1)+x(2)+x(3):x(1)=x(1)/sx:x(2)=x(2)/sx:x(3)=x(3)/sx

wt=100\*MNaCl\*x(2)/(MH2O\*x(1)+MNaCl\*x(2))

dt=VAL(EDIT\$(6)):th=VAL(EDIT\$(7))

V=(x(1)\*MH2O+x(2)\*MNaCl+x(3)\*MCO2)/dt

PAS=VAL(EDIT\$(9)):IF PAS<5 OR PAS>50 THEN PAS=20

ISOCHORES:

WINDOW 2, "Isochore", (200, 40) - (500, 340), 1

CALL TEXTFONT(2):CALL TEXTSIZE(9)

CLS:NBI=INT((600-th)/PAS)+1

DIM T(NBI), P(NBI)

FOR i=1 TO NBI

    IF i=1 THEN T(i)=th ELSE T(i)=(INT(th/PAS)+i-1)\*PAS

    T=T(i):tK=T(i)+conv

    K=EXP(-11.071+5943/tK-2746000#/tK^2+4.646E+08/tK^3)

    theta=4.881243#+.001823047#\*T-.00001712269#\*T^2+.000000006479419#\*T^3

    ksi=.02636494#-5.36994E-04\*T+.000002687074#\*T^2-.000000004321741#\*T^3

    upsilon=.006802827#-9.48023E-05\*T+.0000003770339#\*T^2-

    .0000000005075318#\*T^3

    phi=.00005235827#-.00000003505272#\*T

    gamma=111.3057#+50.70083#\*EXP(-9.82646E-03\*T)

    lambda=-8.05658\*EXP(-9.82646E-03\*T)

```

psi=14.6
omega=-.04420283#
bCO2=29.7
aoCO2=4.6E+07
aCO2=7.303E+07-71400!*T+21.57*T^2
a1=(gamma+wt*lambda)*1000000#
b1=psi+wt*omega
b=x(3)*bCO2+(1-x(3))*b1
a01=EXP(theta+wt*ksi+wt^2*upsilon+wt^3*phi)*1000000!
a12=SQR(aoCO2*a01)+R^2*tK^2.5*K/2
a=x(3)^2*aCO2+(1-x(3))^2*a1+2*x(3)*(1-x(3))*a12
P(i)=R*tK/(V-b)-a/(SQR(tK)*V*(V+b))
NEXT

AFFICHER:
CLS:PRINT x(1);x(2);x(3)
PRINT"          TC      !      P bars":PRINT"          -----"
FOR i=1 TO NBI
    PRINT USING"#####.##";T(i);:PRINT "      !      ";
    PRINT USING"#####.##";P(i)
NEXT
OK=1:OK2=0
GOSUB BOUTONS
ON choix GOTO RETOUR,SUITE,SAUVER,FIN
RETOUR:ERASE T,P,x:WINDOW CLOSE 2:GOSUB EFFACEFIELD:GOTO DEBUT

BOUTONS:
xb=20:yb=260
BUTTON 1,2,"Ok", (xb,yb)-(xb+50,yb+20)
BUTTON 2,OK2,"Clear", (xb+70,yb)-(xb+120,yb+20)
BUTTON 3,OK,"Save", (xb+140,yb)-(xb+190,yb+20)
BUTTON 4,1,"Quit", (xb+210,yb)-(xb+260,yb+20)
a=0:WHILE a<>1:a=DIALOG(0):WEND
choix=DIALOG(1)
RETURN

EFFACEFIELD:
FOR i=1 TO 4:BUTTON CLOSE i:NEXT
FOR i=1 TO 9:EDIT FIELD CLOSE i:NEXT
RETURN

SAUVER:sep$=CHR$(9)
NF$=FILES$(0,"Nom du fichier"):IF NF$="" THEN NF$=ech$
OPEN NF$ FOR OUTPUT AS#1
PRINT#1,d$
PRINT#1,"Echantillon";sep$;ech$
PRINT#1,"Inclusion";sep$;i$
PRINT#1,"xH2O";sep$;x(1)
PRINT#1,"xNaCl";sep$;x(2)
PRINT#1,"xCO2";sep$;x(3)
PRINT#1,"salinite";sep$;wt
PRINT#1,"Densité";sep$;dt
PRINT#1,"Vol. mol.";sep$;V
PRINT#1,"T°C";sep$;"Pbars"
    FOR i=1 TO NBI:PRINT#1,T(i);sep$;P(i):NEXT i
    CLOSE#1
GOTO AFFICHER

GROSTITRE:
CLS:CALL TEXTSIZE(14):CALL TEXTFACE(1)
PRINT"          Thermodynamique du système H2O-CO2-NaCl":PRINT
CALL TEXTSIZE(12):CALL TEXTFACE(0)
RETURN

FIN:END

```



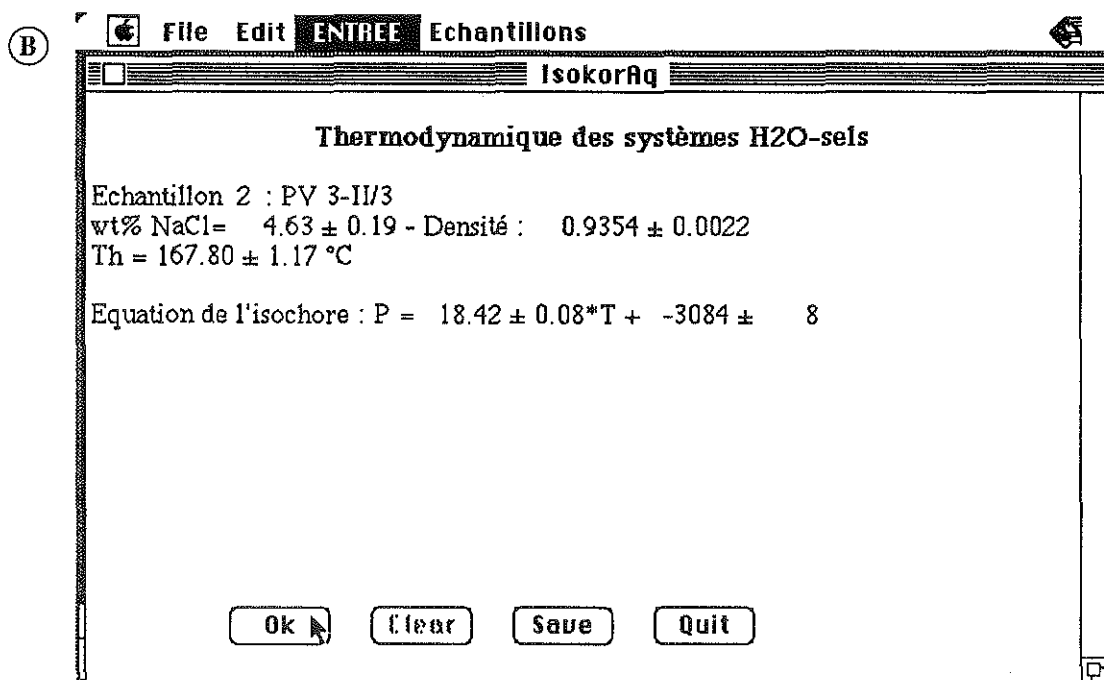
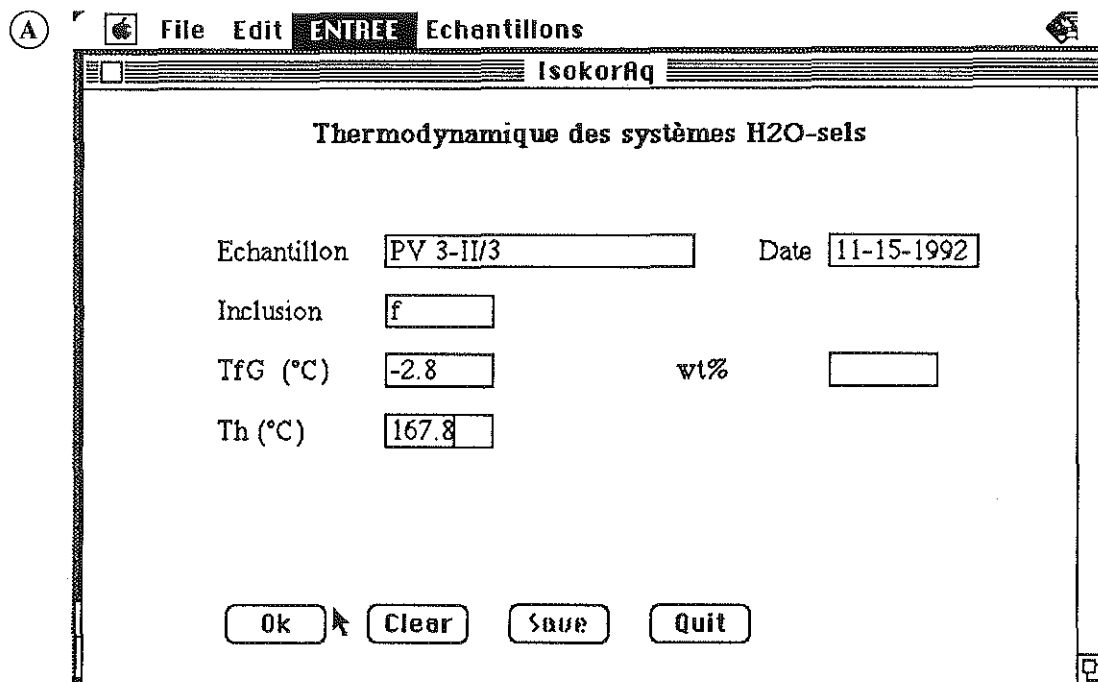


Figure A3 : exemple de calculs avec le programme IsokorAq  
 (A) entrée des données  
 (B) résultats

**(A)**

File Edit

**Isochore**

Thermodynamique du système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl

V89-1b-1/5 Echantillon Date 11-15-1992

g Inclusion

0.85 xh2o

0.06 xnacl

0.09 xcO2

0.558 dt

375.8 th Pas 20

Ok Clear Save Quit

**(B)**

File Edit

**Isochore**

Thermodynamique

Ech. : V89-1b-1/5 - dt= .558  
xh2o = .85 - xnacl = .06 - xco2 = .09

TC	P bars
375.8	365.1
380.0	385.1
400.0	479.8
420.0	572.8
440.0	663.5
460.0	751.7
480.0	837.5
500.0	921.1
520.0	1003.2
540.0	1084.2
560.0	1164.3
580.0	1243.9
600.0	1323.1

V89-1b-1/5 Echantillon

g Inclusion

0.85 xh2o

0.06 xnacl

0.09 xcO2

0.558 dt

375.8 th

Ok Clear Save Ok Clear Save Quit

Figure A4 : exemple de calculs avec le programme IsokorC  
 (A) entrée des données  
 (B) résultats

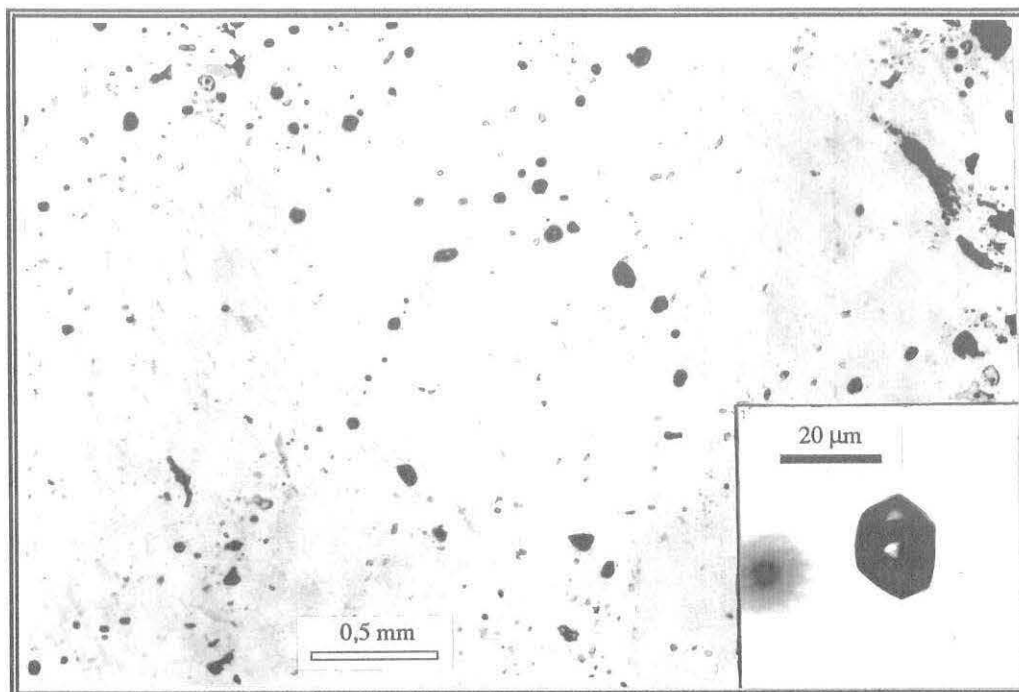
Annexe 3  
Teneurs d'azote en roche Totale

Contexte	échantillon	quantité N <sub>2</sub> (p.p.m)
Epizone	V89.35a	300
Mésosone	V89.39a	600
Mézosone	V89.40a	500
Gneiss œillé	V89. GO	400
Vaugnérite	V89. 37b	500
Vaugnérite	V89.5c	500
Vaug.La Souche	V89. VLS	500
Peg-Vaug	V89.5d	400
Peg-Vaug	V89.19a	400
Peg-Vaug	V89.1	200
Peg-Vaug	V89.9	500
Peg-Vaug	V89.14d	500
Lamproph. (Drobie)	V89.12e	400
Diorite H.de pierre	V89.46e	700

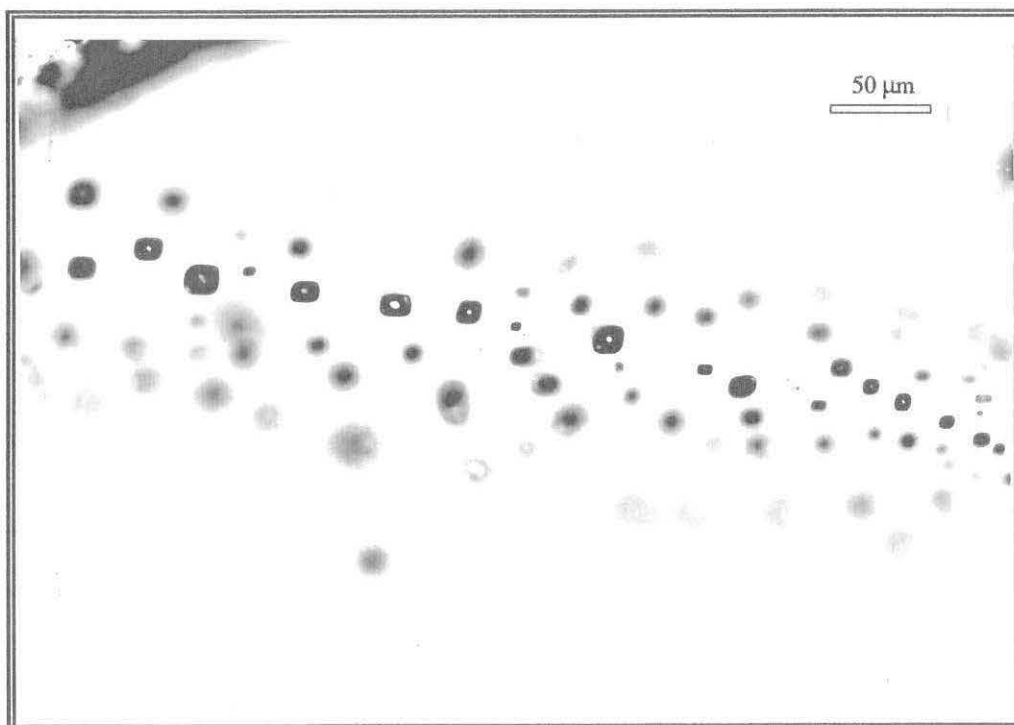


Planches  
photographiques

## PLANCHE PHOTOS n°1

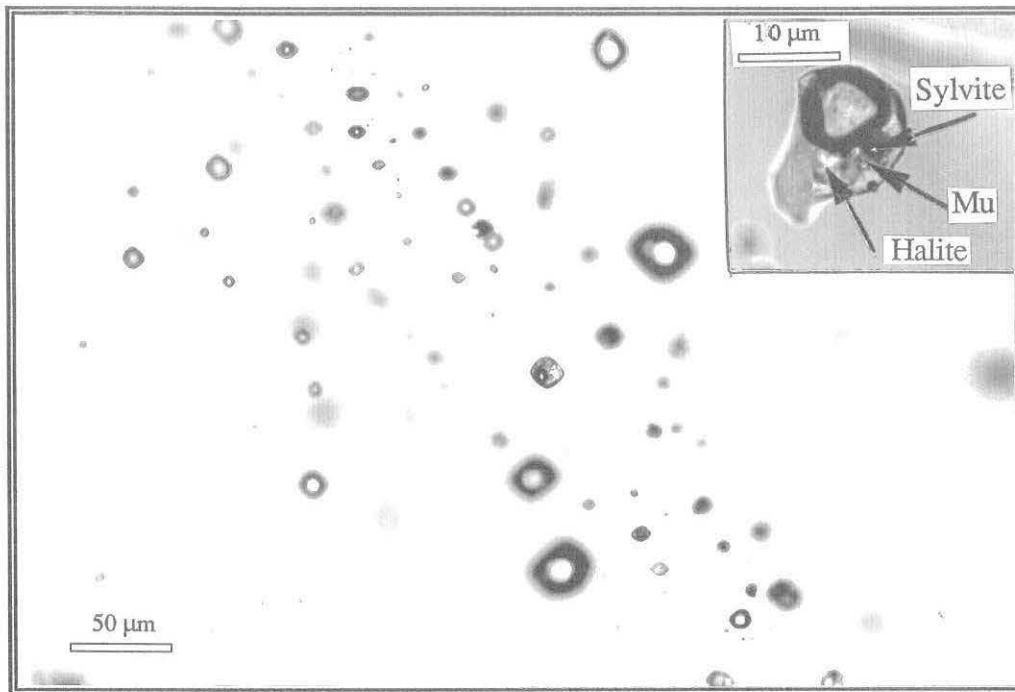


**Photo 1** : répartition en réseau heaxgonal des inclusions Lc1.  
En médaillon, détail d'une inclusions Lc1 (Echantillon V89-1, Pegmatite de Meyras)

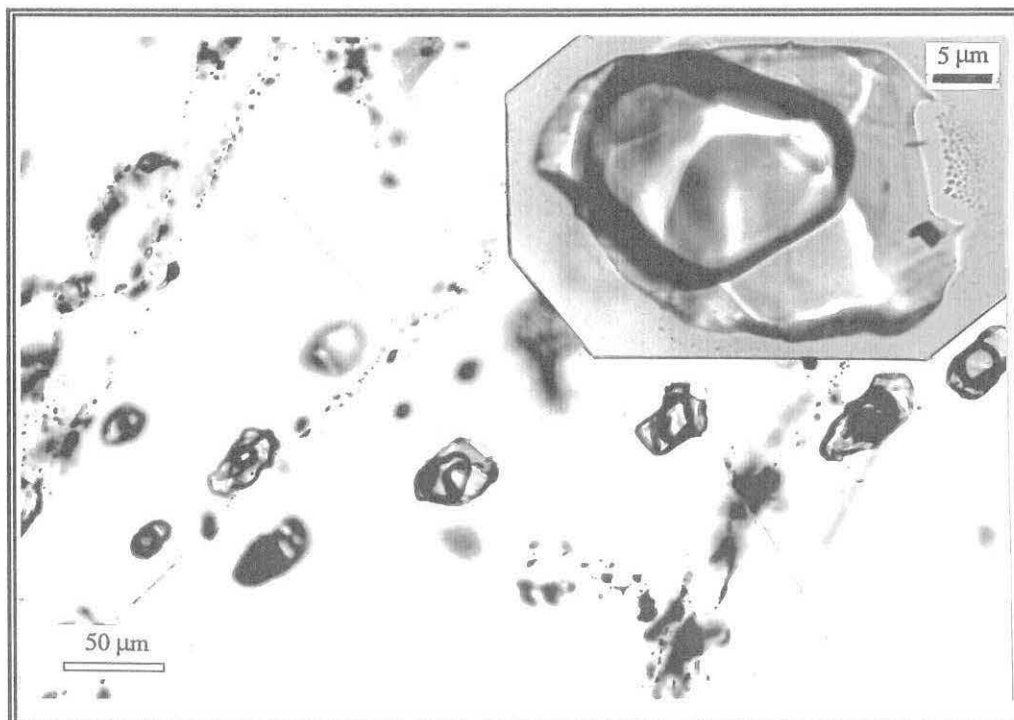


**Photo 2** : plan d'inclusions Vcp2 (Echantillon V89-6a, Pegmatite du Chantor)

## PLANCHE PHOTOS n°2



**Photo 3** : zone d'association d'inclusions Vcp2 et S.  
En médaillon, détail d'une inclusions S (Echantillon V89-6a, Pegmatite du Chantor)



**Photo 4** : plan d'inclusions Lc2. En médaillon, détail d'une inclusion  
décrépitée (Echantillon V89-6a, Pegmatite du Chantor)

## PLANCHE PHOTOS n°3

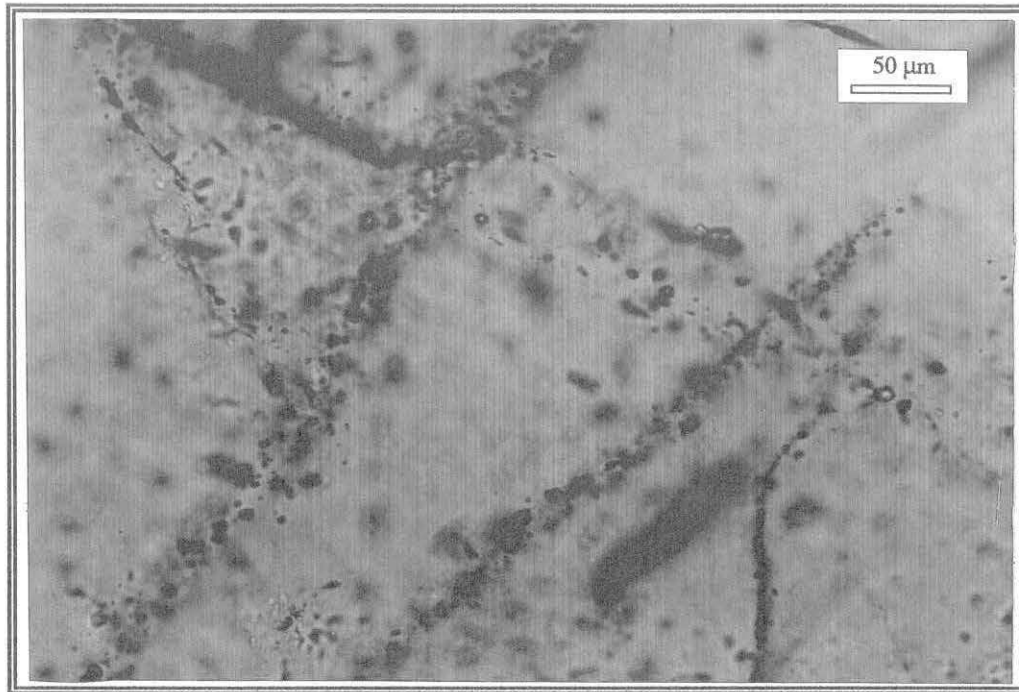


Photo 5 : relation chronologique Vc1/Lc/Vc2  
(Epizone, échantillon V89-35a)

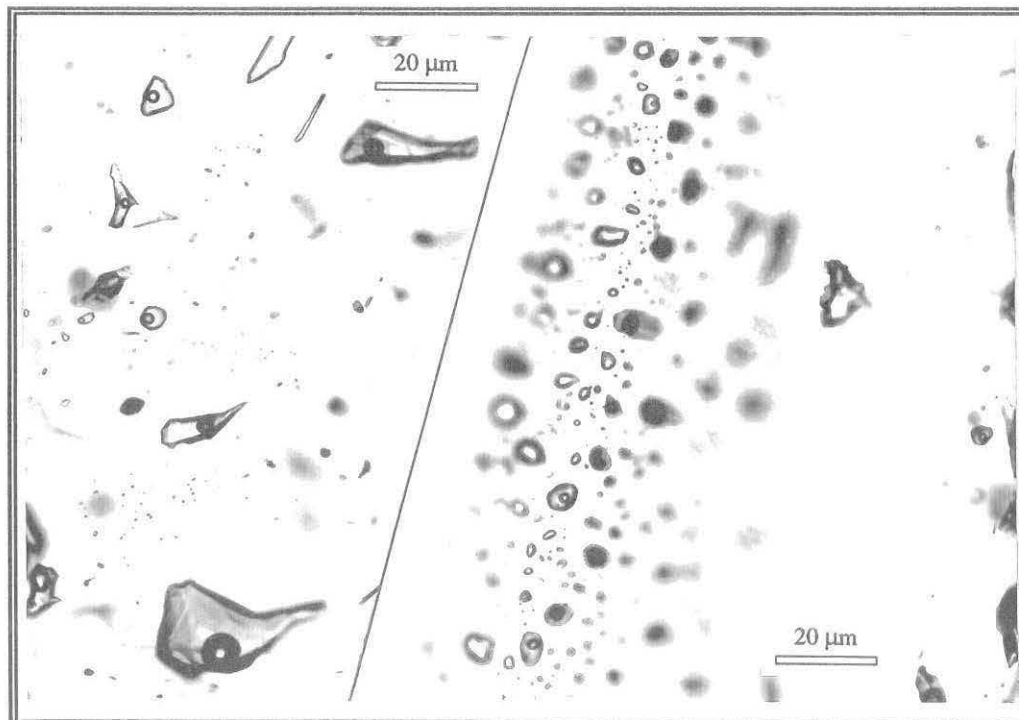


Photo 6 : inclusions tardives. A) Plan d'inclusions L1 - B) Zone d'inclusions L2