



Thermométrie et barométrie géologiques

Martine Lagache

► To cite this version:

Martine Lagache. Thermométrie et barométrie géologiques. Société française de Minéralogie et de Cristallographie, pp.Vol 1 : 1-316 vol 2 : 317-663, 1984. insu-00850031

HAL Id: insu-00850031

<https://insu.hal.science/insu-00850031>

Submitted on 2 Aug 2013

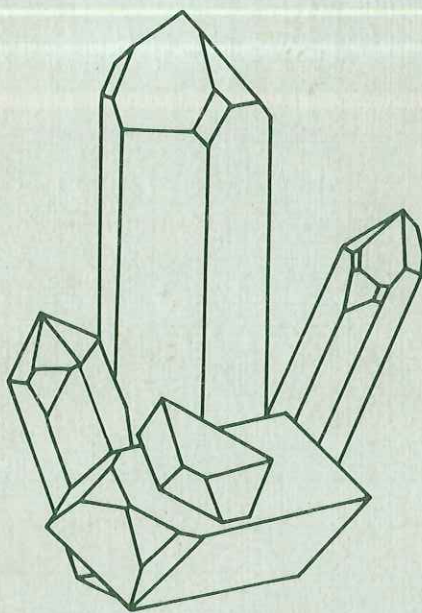
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Thermométrie et barométrie géologiques

Ouvrage collectif sous la direction de
M. Lagache

VOLUME 2



**Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie**

**THERMOMÉTRIE ET BAROMÉTRIE
GÉOLOGIQUES**

Ouvrage collectif sous la direction de

Martine LAGACHE

Volume 2

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE

© - Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Paris, 1984
I S B N - 2-903589-03-8

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Tour 16, Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05

LISTE DES AUTEURS

- Dr. Michel ARNOLD, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20, 54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Philippe BERTRAND, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux Terrestres, 4 Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05.
- Prof. Jean-Paul CARRON, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Pétrologie, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST.
- Dr. Philippe D'ARCO, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Géologie, 46 rue d'Ulm, 75230 PARIS CEDEX 05.
- Prof. Jacques FABRIES, Museum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie, 61 rue Buffon, 75005 PARIS.
- Prof. Bernard KUBLER, Université de Neuchâtel, Laboratoire de Minéralogie, Pétrographie et Géochimie, 11 rue Emile Argand, 2000 NEUCHÂTEL 7, SUISSE.
- Prof. René MAURY, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Pétrologie, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST.
- Prof. Jean-Claude MERCIER, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux Terrestres, 4 Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05.
- Prof. Arnaud PECHER, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20, 54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Jean-Claude TOURAY, Université d'Orléans, Laboratoire de Géochimie et Minéralogie, 45045 ORLÉANS CEDEX.
- Prof. Alan B. THOMPSON, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH Zentrum, 8092 ZÜRICH, SUISSE.
- Dr. Simon SHEPPARD, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20, 54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Alain WEISBROD, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, B.P. 20, 54501 VANDOEUVRE LES NANCY.
- Prof. Christian WILLAIME, Université de Rennes, Institut de Géologie, Campus Beaulieu, 35042 RENNES CEDEX.

*

SOMMAIRE

Volume I

- Chapitre 1 - La règle des phases en Pétrologie par A. WEISBROD.
- Chapitre 2 - Expression thermodynamique de l'équilibre chimico-minéralogique par A. WEISBROD.
- Chapitre 3 - Les transformations de phase à l'état solide, témoins de la cinétique de refroidissement des roches. Applications à l'exemple des feldspaths par C. WILLAIME.
- Chapitre 4 - Mineral polymorphism and one component system par A.B. THOMPSON.
- Chapitre 5 - Fe-Mg continuous crystalline solutions in garnet and cordierite and their use in geothermometry-barometry par A.B. THOMPSON.
- Chapitre 6 - Mineral reactions and mineral equilibria and their use in geothermometry, geobarometry and geohygrometry par A.B. THOMPSON.
- Chapitre 7 - Utilisation des échanges Fe-Mg en géothermométrie. Application aux roches mafiques et ultramafiques par J. FABRIES.
- Chapitre 8 - Thermomètre pyroxénique. Quelques méthodes basées sur des réactions de transfert par J.C. MERCIER.
- Chapitre 9 - Applications des méthodes géothermobarométriques aux paragénèses minérales des roches volcaniques par R.C. MAURY et P. D'ARCO.

Volume II

- Chapitre 10 - Les équilibres entre minéraux et liquides silicatés. Influence de P, T, X, H₂O, f O₂ par J.P. CARRON.
- Chapitre 11 - Isotopic geothermometry par S.M.F. SHEPPARD.
- Chapitre 12 - Utilisation des inclusions fluides en géothermobarométrie par A. WEISBROD.
- Chapitre 13 - Chronologie et ré-équilibrage des inclusions fluides : quelques limites à leur utilisation en microthermométrie par A. PECHER.
- Chapitre 14 - Les indicateurs des transformations physiques et chimiques dans la diagénèse. Température et calorimétrie par B. KUBLER.
- Chapitre 15 - Les inclusions fluides, témoins de la diagénèse et de l'anchimétamorphisme par J.C. TOURAY.
- Chapitre 16 - Applications géothermométriques des isotopes du soufre par M. ARNOLD.

*

CHAPITRE X

LES ÉQUILIBRES ENTRE MINÉRAUX ET LIQUIDES SILICATÉS INFLUENCE DE P, T, X, H₂O, fO₂

Jean-Paul CARRON

LES EQUILIBRES ENTRE MINERAUX ET LIQUIDES SILICATES
INFLUENCE DE P, T, X, H₂O, fO₂

Jean-Paul CARRON

I - INTRODUCTION

1 - Considérations théoriques

Au-dessus d'une température de l'ordre de 800 à 1000°C, il peut apparaître dans les systèmes silicatés une phase liquide. Les équilibres entre ce bain silicaté et les minéraux éventuels ne sont qu'un cas particulier des équilibres entre deux phases. D'une manière générale, on observe donc une relation linéaire entre $1/T$ et le logarithme du rapport des activités d'un élément i dans le liquide l ou le cristal considéré c . A l'inverse des corps cristallisés, les liquides n'ont pas de structure bien définie, sauf à très courte distance, et il est difficile d'y définir les "sites" que peuvent occuper les divers éléments. Ceci explique qu'en général on se contente de caractériser les équilibres par le rapport des teneurs pondérales plutôt que par la constante d'équilibre, et que les relations d'Arrhenius se rapportent ainsi au coefficient de partage pondéral $D_i^{c/l}$.

2 - Applications pétrologiques

Les études expérimentales des interactions cristaux-liquides nécessitent le plus souvent une trempe rapide qui fige les phénomènes à la pression et à la température considérées. L'application de ces résultats à des roches magmatiques implique qu'elles aient subi également un refroidissement qui se traduit par la présence d'une phase vitreuse. Le domaine de validité est donc en principe limité aux roches volcaniques et à la bordure externe des cristaux, au contact du verre. Moyennant certaines précautions, on peut envisager de reconstituer des phénomènes plus précoces en prenant en compte le centre des phénocristaux et un liquide plus ou moins hypothétique que l'on déduit de la composition de la roche totale, corrigée en fonction des solides présents. Par contre, l'application des

résultats expérimentaux à des roches entièrement cristallisées est très sujette à caution, car on assimile alors une mésostase à un liquide initial, et cela revient en général à négliger le rôle des fluides, dont une bonne partie est éliminée lors de la cristallisation en un assemblage de minéraux le plus souvent anhydres.

II - EQUILIBRES PLAGIOCLASES-LIQUIDES

On rappelle que les plagioclases sont très abondants dans les roches magmatiques dont ils représentent 30 % à 50 % de la masse. L'albite et l'anorthite pures sont exceptionnelles dans ce type de roches : on rencontre des plagioclases acides dans les rhyolites-granites, des plagioclases intermédiaires dans les andésites-granodiorites, des plagioclases basiques dans les basaltes-gabbros. Ces minéraux sont souvent zonés, avec un cœur plus basique, ceci étant particulièrement marqué dans les séries calco-alcalines.

1 - Système Albite-Anorthite ($\pm \text{SiO}_2$, $\pm \text{H}_2\text{O}$)

a) Fusion à sec, sous P : 1 bar. Le diagramme de la figure 1 a été établi par Bowen en 1913, et ne semble pas avoir été modifié depuis. Il est à noter qu'un soin particulier avait été apporté à la réversibilité des équilibres, et que la composition des verres était déterminée avec une grande précision par mesure de l'indice ! Ce diagramme est d'emploi classique en pétrologie, et permet de discuter la zonation des cristaux et les effets respectifs de la cristallisation à l'équilibre et de la cristallisation fractionnée. Une présentation différente consiste à caractériser chaque équilibre par le rapport des teneurs en An du solide et du liquide ($D_{\text{An}}^{\text{pl/liq}} = \text{An}_{\text{pl}}/\text{An}_{\text{liq}}$).

On constate alors que les points représentatifs sont rigoureusement alignés dans un diagramme d'Arrhenius, ce qui constitue un exemple remarquable de thermométrie minéralogique (fig. 2).

b) Influence de la pression anhydre. Les expériences de Lindsley (1968) sont reportées en figure 3a. Sous une pression de 10 kbar, le fuseau est décalé sans déformation apparente de 50 à 150°C vers les températures élevées. Pour $\text{An} > 85$, le phénomène est compliqué par la fusion incongruente de l'anorthite, qui fait apparaître du corindon dans le liquide. Pour $P = 20$ kbar, l'augmentation des températures de fusion est encore accrue, mais la décomposition du solide apparaît dès que $\text{An} > 50$. Il est à remarquer que dans l'ensemble, malgré les différences importantes de température, les compositions des liquides associés aux plagioclases acides sont pratiquement les mêmes à 1 bar et à 20 Kbar, ce qui

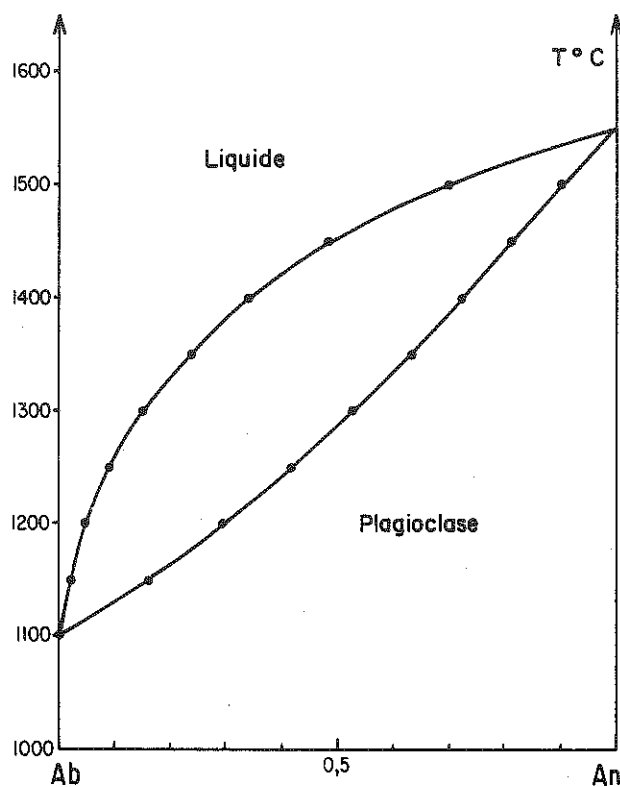


Fig. 1 : Diagramme de fusion des plagioclases. P : 1 bar (Bowen, 1913). Les points marqués correspondent à des températures croissant par 50°C .

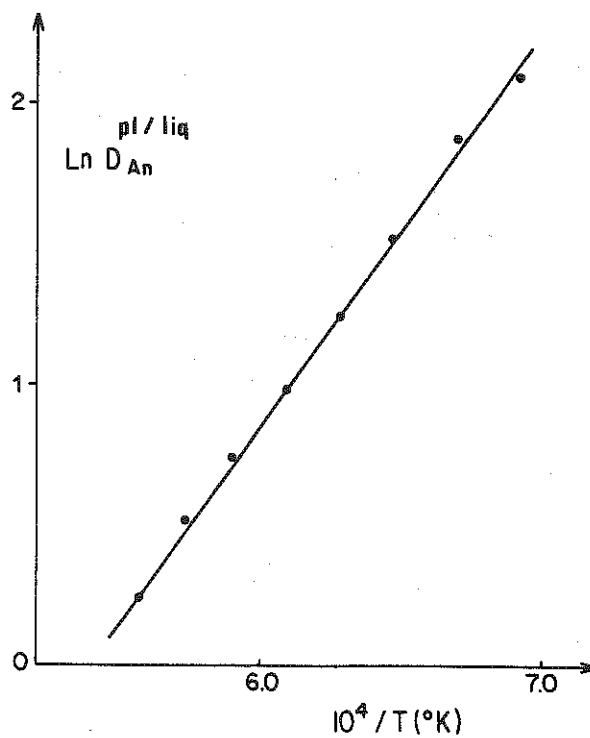


Fig. 2 : Représentation du diagramme précédent dans un graphe d'Arrhénius

fait de ces équilibres un très mauvais baromètre géologique. (On aurait pu s'attendre au contraire, étant donné que les liquides semblent a priori plus compressibles que les solides correspondants).

c) Influence de la pression d'eau. A l'inverse du cas précédent, le fuseau est nettement déformé (fig. 3b) et surtout considérablement décalé vers les basses températures quand $P_{H_2O} = P_t = 5$ Kbar (Johannes, 1978). Pour des pressions intermédiaires et à saturation en eau, on aurait des décalages intermédiaires mais avec une évolution non linéaire. On sait en effet depuis Goranson (1931) que l'abaissement du point de fusion de l'albite par addition d'eau à la phase fondue peut s'interpréter comme un simple effet cryoscopique. Par ailleurs, la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés étant proportionnelle à $\sqrt{P_{H_2O}}$, ceci entraîne pour les plagioclases - comme pour tous les silicates - une décroissance parabolique du point de fusion en fonction de P_{H_2O} .

d) Influence de la teneur en silice. Le même auteur a étudié des mélanges constitués de 95 % plagioclase + 5 % quartz. Si l'addition de ce constituant n'a qu'un effet très faible au pôle sodique, il n'en est pas de même au pôle calcique, où on observe un abaissement de 450°C par rapport au point de fusion de l'anorthite pure, toujours pour $P_{H_2O} = P_t = 5$ Kbar (fig. 3c). Il en serait vraisemblablement de même pour des oxydes comme Al_2O_3 , CaO , Na_2O ou MgO . L'application du thermomètre de Bowen aux systèmes naturels semble donc impossible sans un traitement thermodynamique qui fasse intervenir les divers constituants du liquide.

2 - Thermomètre de Kudo-Weill (1970)

Il s'agit historiquement du premier essai d'analyse détaillée d'un équilibre entre solides et liquides complexes, et de son utilisation comme géothermomètre. Bien que le formalisme en soit assez particulier, et le modèle des liquides aujourd'hui périmé, on en donnera cependant quelques détails, car l'article original est un peu trop succinct sur certains points, et la "démonstration" qu'on en trouve dans le traité de Carmichael et al. (1974) est tout à fait inacceptable.

a) Formulation théorique. Les auteurs considèrent que les plagioclases forment une solution solide idéale, et les caractérisent donc par les fractions molaires X_{ab} et X_{an} , avec $X_{ab} + X_{an} = 1$ (ce qui pose dans certains cas le problème du constituant orthose). Pour les liquides, on ne considère que les oxydes impliqués dans la réaction d'échanges d'ions, en les écrivant sous la forme

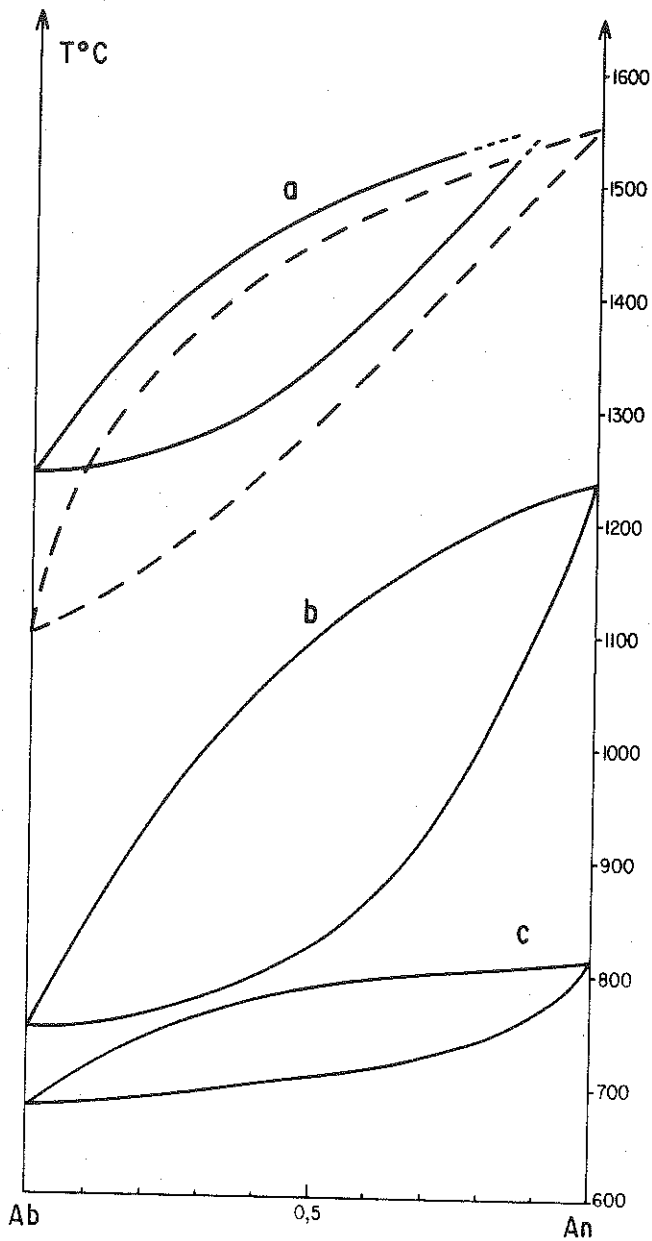


Figure 3 : Diagrammes de fusion des plagioclases sous $P = 10$ kbar anhydre (a), sous $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_t = 5$ kbar (b), et dans les mêmes conditions avec 5% quartz (c). La courbe en pointillé reprend le tracé de la figure 1.

SiO₂, CaO, ce qui est habituel, mais aussi AlO_{1.5} et NaO_{0.5}, ce qui est plus original et élimine élégamment les exposants fractionnaires dans le calcul de la constante d'équilibre. On désigne par X_{Si}, X_{Al}, X_{Ca}, X_{Na} les fractions molaires correspondantes (qui sont en fait des fractions atomiques) et on pose X_{Si} + X_{Al} + X_{Ca} + X_{Na} = 1, ce qui revient à négliger le rôle des constituants comme MgO ou FeO. En écrivant classiquement l'égalité des potentiels chimiques, on arrive à l'expression

$$-\frac{\Delta\mu_0}{RT} = \ln \frac{X_{Na}X_{Si}}{X_{Ca}X_{Al}} + \ln \frac{Y_{Na}Y_{Si}}{Y_{Ca}Y_{Al}} - \ln \frac{X_{ab}}{X_{an}} \quad (1)$$

Par rapport aux conditions standards T_0 et P_0 , on a également :

$$\Delta\mu_0(T,P) = \Delta\mu_0(T_0,P_0) + \int_{T_0}^T \frac{\partial\Delta\mu_0}{\partial T} dT + \int_{P_0}^P \frac{\partial\Delta\mu_0}{\partial P} dP \quad (2)$$

En négligeant l'effet de la pression, et en posant

$$\sigma = \frac{X_{ab}}{X_{an}} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{X_{Na}X_{Si}}{X_{Ca}X_{Al}}, \quad \text{on obtient}$$

$$y(T) = \ln \frac{\lambda}{\sigma} + \ln \frac{Y_{Na}Y_{Si}}{Y_{Ca}Y_{Al}} \quad (3)$$

On considère maintenant que dans le liquide, les coefficients d'activité sont de la forme $\ln \gamma_i = \frac{C}{T} (1 - X_i)$, C étant une constante.

En posant $\Phi' = X_{Ca} + X_{Al} - X_{Na} - X_{Si}$, on a l'expression générale :

$$y(T) = \ln \frac{\lambda}{\sigma} + \frac{C\Phi'}{T} \quad (4)$$

b) Calibration expérimentale. Elle est basée sur deux séries de 14 expériences portant sur des roches de composition granitique, effectuées respectivement sous des pressions d'eau de 0,5 et 1 Kbar. Dans chaque cas, λ, σ, T et Φ' sont connus, ce qui permet de calculer la constante C.

$$C = 1,29 \times 10^4 \quad (10^{-4} \text{ par erreur dans le texte original})$$

De manière assez paradoxale, alors que $T^{\circ}K$ figure par son inverse dans le membre de droite de l'équation, les auteurs ont choisi de porter ensuite

les valeurs connues de $y(T)$ dans un diagramme où T/K figure linéairement en abscisse. Le calcul des droites de régression permet d'aboutir à des relations de la forme

$$aT + b = \ln \frac{\lambda}{\sigma} + 12900 \frac{\phi'}{T} \quad (5)$$

Pour une association plagioclase-liquide fournissant des valeurs aisément calculables de λ , σ et ϕ' , on obtient donc une équation du second degré fournissant deux valeurs de T , dont l'une est "physically unreasonable". Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux et du domaine de températures étudié (750-950°C), on aurait certainement obtenu une relation linéaire en portant $y(T)$ en fonction de $1/T$, ce qui aurait simplifié sensiblement le calcul !

c) Extension aux conditions plus ou moins hydratées. Les coefficients a et b sont légèrement différents pour les pressions d'eau de 0,5 et 1 Kbar. Pour les conditions anhydres, Kudo et Weill déterminent une droite de régression, en utilisant huit données empruntées à Bowen (1913) et à Prince (1943). Le domaine de températures est nettement plus élevé (1200 à 1500°C) et les compositions dépourvues de quartz normatif. Pour $P_{H_2O} = 5$ Kbar, ils se réfèrent à quatre valeurs proposées par Yoder (1957) ; on sait (Johannes, 1978) qu'au moins les deux valeurs correspondant aux plus basses températures sont nettement erronées, aussi la droite de régression correspondant à ces conditions ne peut plus être prise en considération (fig. 4).

d) Modifications ultérieures. Mathez (1973) a insisté sur le fait que la relation "dry" de Kudo-Weill était limitée aux magmas basiques, alors que les relations sous $P_{H_2O} = 0,5$ et 1 Kb s'appliquaient uniquement aux magmas acides. D'une part, il propose de modifier les paramètres a et b de l'équation "anhydre" en remplaçant les huit valeurs de Kudo-Weill par quatorze valeurs correspondant à des expériences de la littérature sur des roches naturelles. D'autre part, il suggère une correction empirique tenant compte de la non idéalité des solutions solides de plagioclases, ce qui revient à remplacer σ par un paramètre σ' en grande partie artificiel. Ultérieurement Drake (1976) revient sur la courbe "anhydre", en utilisant exclusivement ses propres résultats obtenus sur des systèmes naturels et artificiels allant des rhyolites aux basaltes (SiO_2 varie de 47% à 73%). A partir de 55 expériences, il propose des valeurs des constantes a et b qui permettent d'écrire l'équation ci-dessous :

$$y(T) = 12,48 (\pm 1,08) \times 10^{-3}T - 20,31 (\pm 1,68) \quad (6)$$

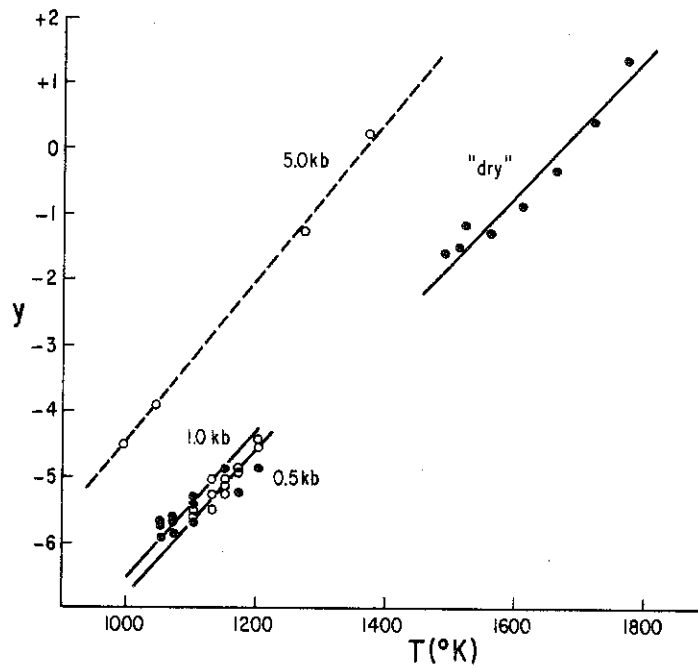
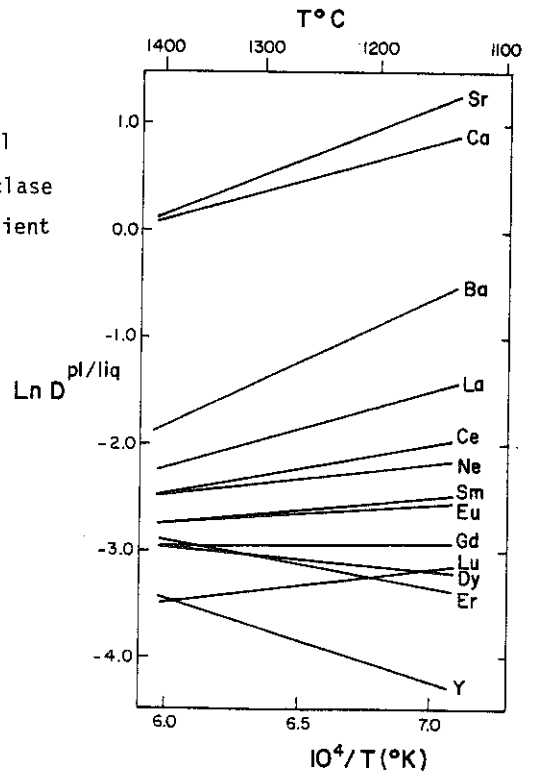


Figure 4 : Relations de Kudo-Weill pour différentes conditions expérimentales. Voir texte pour la définition de la fonction y , représentative de l'équilibre thermodynamique.

Figure 5 : Relations de Drake et Weill pour les équilibres plagioclase - liquide. D est le coefficient de partage pondéral.



Ces valeurs sont assez différentes de celles de Kudo-Weill ($a = 10,34 \times 10^{-3}$, $b = -17,24$). On peut, de manière plus pratique écrire l'équation du géothermomètre général.

$P = 1 \text{ bar}$

$$1,248 \times 10^{-2} T^2 - T(20,31 - \ln \frac{\lambda}{\sigma}) - 12900 = 0 \quad (7)$$

IL EST IMPORTANT DE REMARQUER QU'EN RAISON DE L'INCERTITUDE SUR LES CONSTANTES, LA TEMPERATURE OBTENUE POUR UN ASSEMBLAGE DONNE EST AFFECTEE D'UNE INCERTITUDE DE $\pm 55^\circ\text{C}$

Bien que Drake semble assez réticent sur la valeur des résultats obtenus sous pression d'eau (Kudo et Weill ne donnant pas les résultats analytiques, mais seulement les valeurs de X_{ab} , X_{Na} ...), on peut présenter sous la même forme les équations relatives aux systèmes granitiques :

$$P_{H_2O} = 0,5 \text{ Kbar} \quad 1,105 \times 10^{-2} T^2 - T(17,86 - \ln \frac{\lambda}{\sigma}) - 12900 = 0 \quad (8)$$

$$P_{H_2O} = 1 \text{ Kbar} \quad 1,114 \times 10^{-2} T^2 - T(17,67 - \ln \frac{\lambda}{\sigma}) - 12900 = 0 \quad (9)$$

Nous en discuterons plus loin les conditions d'application.

3 - Thermomètres de Drake et Weill (1975) et Drake (1976)

Il s'agit des résultats d'une étude expérimentale réalisée par Drake (1972, Ph.D inédit) et de travaux ultérieurs déjà évoqués au paragraphe précédent.

Une partie importante des résultats concerne les éléments en traces : Sr, Ba, Terres Rares et Yttrium. Le partage de ces éléments entre plagioclase et verre (= liquide) a été déterminé par analyse à la microsonde. Il a fallu pour cela enrichir les liquides jusqu'à des teneurs de 1000 à 10 000 ppm. Par rapport au modèle précédent, le développement théorique est considérablement simplifié, puisqu'on caractérise l'équilibre par le coefficient de partage pondéral $D_M^{pl/liq}$. Dans l'ensemble, on observe une corrélation linéaire entre $\ln D$ et $1/T(^{\circ}\text{K})$ (fig. 5). Il est intéressant également d'avoir une idée de la dispersion des points expérimentaux, qui sont donnés en annexes à la publication. Dans le cas de Sr, le groupement des points est tout à fait remarquable, et correspond à une incertitude maximale de $\pm 20^\circ\text{C}$ (fig. 6). Ceci constitue potentiellement un excellent géothermomètre, dans la mesure où on pourra doser avec précision des teneurs nettement plus faibles que dans les matériaux expérimentaux. De même Ba, qui présente une variation nettement plus importante en fonction de $1/T$, se trouvera en général à des teneurs assez faibles dans les roches basiques, et se trouvera plutôt dans les feldspaths alcalins et biotites dans le cas des roches acides. Pour ce

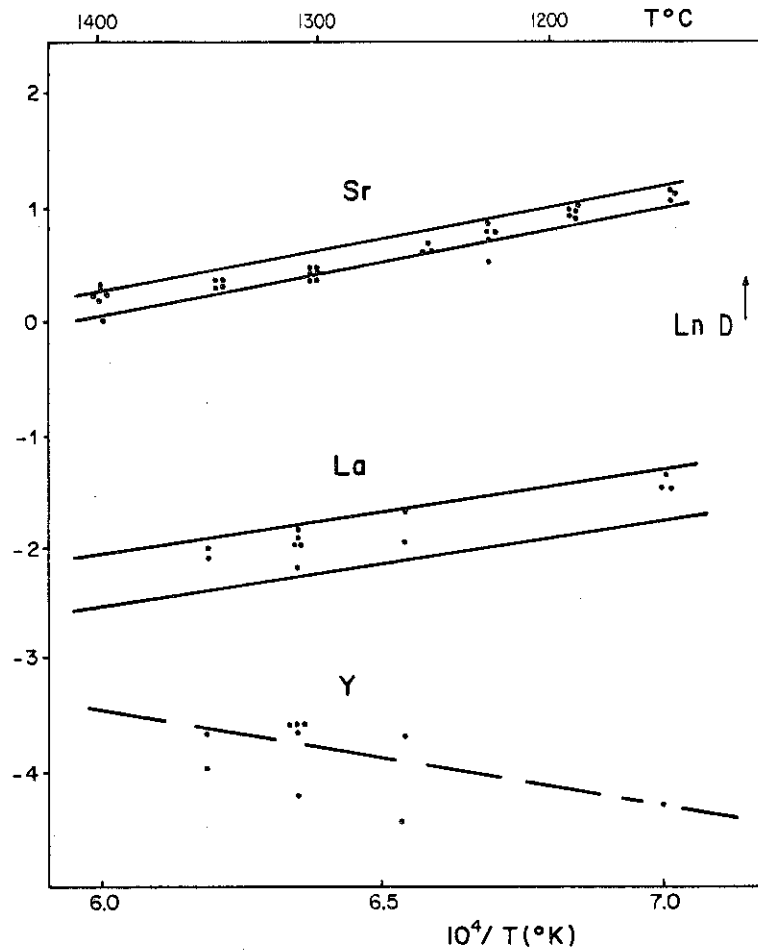


Figure 6 : Détail des points expérimentaux correspondant aux droites de régression de la figure 5 relatives à Sr, La, Y.

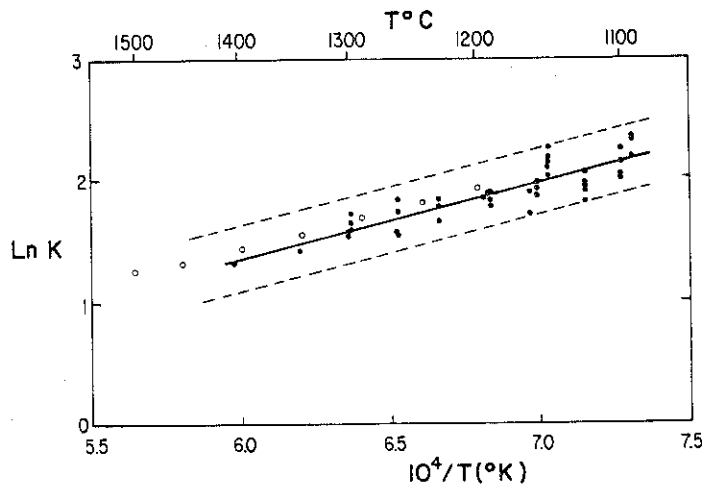
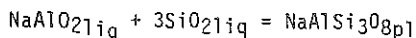


Figure 7 : Relation de Drake relative à la constante d'équilibre concernant le constituant albitique du plagioclase.

qui est des Terres Rares, le nombre de mesures est beaucoup plus faible (une dizaine par élément), et la dispersion assez considérable (fig. 6), ce qui tient évidemment à la faible valeur de D (0,1 à 0,01) qui contraste avec celle du strontium (1 à 3). Il semble que les relations $D = f(1/T)$ proposées pour ces éléments n'ont qu'une très faible valeur thermométrique, ce qui n'enlève rien à leur intérêt géochimique. On notera également que le coefficient de partage de Ce^{3+} semble analogue à celui de Ce^{4+} . En ce qui concerne l'euporium, il se trouve essentiellement sous la forme Eu^{3+} dans les conditions d'expérimentation (atmosphère ordinaire avec 20 % O_2 , c'est-à-dire $fO_2 = 10^{-0,7}$). Sous des fugacités d'oxygènes très faibles, le comportement de Eu^{2+} devient très comparable à celui de Sr ($D \approx 1$ pour $fO_2 = 10^{-12}$). Pour les fugacités intermédiaires, le coefficient de partage global de Eu varie entre ces deux limites extrêmes.

b) Dans le cas du calcium, dont le dosage à la sonde est aisé, Drake et Weill utilisent, comme pour les éléments en traces, le coefficient de partage pondéral $D_{Ca}^{pl/liq}$, qui montre une très mauvaise corrélation avec $1/T$. Les résultats ne sont guère améliorés si on prend en considération les constantes d'équilibre des diverses équations possibles, par exemple celles qui se rapportent aux oxydes habituels, ou celles qui font intervenir les formateurs de réseau (SiO_2 , $KAlO_2$, $NaAlO_2$, $CaAl_2O_4$) ou les modificateurs de réseau (MgO , FeO , CaO "non feldspathisable") (voir Bottinga et Weill, 1972). Par la suite, Drake (1976) reprend l'interprétation des données, et montre que la meilleure corrélation est obtenue en considérant la réaction sous la forme :



L'activité de l'albite dans le plagioclase est égale à sa fraction molaire, l'activité du constituant $NaAlO_2$ est égale à sa fraction molaire dans l'ensemble des formateurs de réseau ($X_{SiO_2} + X_{KAlO_2} + X_{NaAlO_2} + X_{CaAl_2O_4} = 1$) que l'on peut noter FR. On a alors :

$$K = x_{ab}^{pl} / \left[x_{NaAlO_2}^{FR} \times (x_{SiO_2}^{FR})^3 \right]$$

La droite de régression de la figure 7 peut se mettre sous la forme :

$$\ln K = \frac{6100}{T} - 2,29$$

Bien que cette équation ne figure pas dans le texte mais uniquement dans le résumé (avec d'ailleurs une erreur dans l'écriture des fractions molaires), on pourrait la considérer comme un géothermomètre applicable entre 1100 et 1400°C, pour

des plagioclases de composition An₃₀-An₉₀. LES ERREURS SUR a (± 500) ET SUR b ($\pm 0,32$) ENTRAINENT CEPENDANT SUR L'ESTIMATION DE T UNE INCERTITUDE AU MOINS EGALE A $\pm 50^\circ\text{C}$.

4 - Relations de Loomis (1979)

Après une révision des données thermodynamiques relatives au système anhydre albite-anorthite, Loomis analyse le rôle de l'eau et de la silice. Les plagioclases sont considérés comme formant une solution solide idéale ($a_{ab}^{pl} = x_{ab}$). Pour calculer l'activité du constituant albite dans le liquide, on commence par calculer la fraction molaire d'eau suivant la méthode de Burnham (1979), qui consiste à normer les constituants autres que H₂O à 8 atomes d'oxygène (Si₄O₈, NaAlSi₃O₈ ...) et à évaluer ainsi la fraction molaire d'eau x_w^{liq} . Dans le cas où $x_w^{liq} > 0,5$, la formule est assez complexe ; nous considérerons le cas simple où $x_w^{liq} < 0,5$, c'est-à-dire une teneur pondérale inférieure à 6 % ; on a alors :

$$a_{ab}^{liq} = x_{ab}^{liq} (1 - x_w^{liq})$$

Le report dans un diagramme d'Arrhenius des données de Drake en conditions anhydres, et des résultats de Kushiro (1973) sur le système Di-Ab-An en conditions hydratées ($P_{H_2O} = P_T = 2 \text{ Kbar}$ et 3 Kbar) montre un alignement excellent, qui correspond à la relation (fig. 8) :

$$\log \frac{x_{ab}^{pl}}{x_{ab}^{liq} (1 - x_w^{liq})} = \frac{3859}{T} - 2,64 \quad (12)$$

qui a évidemment valeur de géothermomètre quand la teneur en eau est connue. Une relation analogue est proposée pour l'anorthite, mais la corrélation est beaucoup moins satisfaisante. DANS LE CAS DU CONSTITUANT ALBITIQUE, L'INCERTITUDE EST FIXEE A $\pm 25^\circ\text{C}$ QUAND LES AUTRES PARAMETRES SONT CONNUS. Réciproquement, si on se fixe une température et une composition de liquide, tenant compte de l'eau, on peut évaluer la composition du plagioclase en équilibre avec une incertitude de $\pm 5 \%$ en mole d'An. Il est possible sur ces bases d'effectuer une simulation numérique des processus de cristallisation des plagioclases dans des magmas hydratés de type granitique (Loomis, 1982a et b).

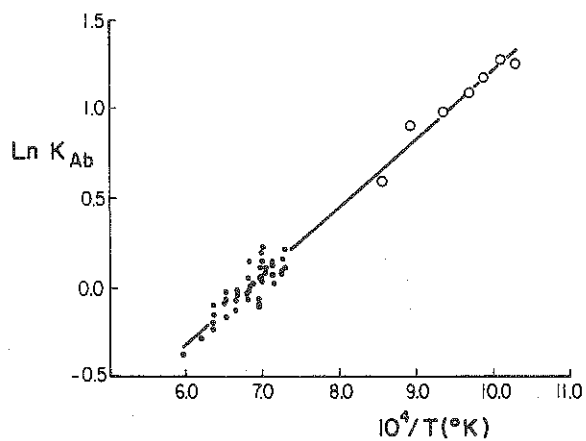


Figure 8 : Relation de Loomis relative à l'activité du constituant albitique dans le plagioclase et des liquides silicatés anhydres (cercles noirs) et hydratés (cercles vides).

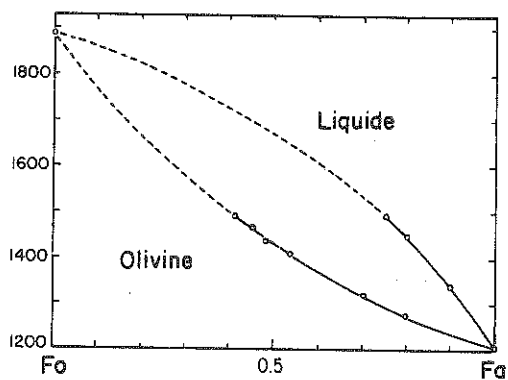


Figure 9 : Diagramme de fusion des olivines, d'après Bowen et Schairer (1935). Les points figurés sont des points expérimentaux.

III - EQUILIBRES ENTRE LIQUIDES SILICATES ET OLIVINES, PYROXENES, SPINELLES (Mg, Fe, Ni, Co, Cr)

1 - Olivines-liquides

a) Distribution de Mg et Fe (éléments majeurs). Le point de départ de l'analyse est constitué par le diagramme de fusion établi par Bowen et Schairer pour le système forstérite-fayalite ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$), qui présente une allure tout à fait semblable à celle des plagioclases (fig. 9). Plus récemment, Roeder et Emslie (1970) ont étudié 3 basaltes naturels à des températures comprises entre 1150 et 1300°C, et pour des $f\text{O}_2$ variant de $10^{-0.7}$ à 10^{-12} bar. Pour un matériau donné, l'olivine est d'autant plus magnésienne que la température et la fugacité d'oxygène sont plus élevées, ce dernier facteur ayant évidemment pour effet de soustraire du Fe^{2+} au système en le transformant en Fe^{3+} . Bien que l'intervalle de températures soit faible, il apparaît une excellente corrélation entre $1/T$ et le rapport des fractions molaires de MgO dans l'olivine et le liquide, pour les 27 expériences réalisées. La corrélation est moins bonne quand on considère le constituant FeO , en raison des incertitudes sur la valeur du rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dans le liquide (fig. 10). On peut écrire les deux relations thermométriques :

$$\log \frac{x_{\text{MgO}}^{\text{ol}}}{x_{\text{MgO}}^{\text{liq}}} = \frac{3740}{T} - 1,87 \quad (13)$$

$$\log \frac{x_{\text{FeO}}^{\text{ol}}}{x_{\text{FeO}}^{\text{liq}}} = \frac{3911}{T} - 2,50 \quad (14)$$

Par soustraction, on peut écrire :

$$\log \frac{x_{\text{FeO}}^{\text{ol}}}{x_{\text{MgO}}^{\text{ol}}} - \log \frac{x_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}{x_{\text{MgO}}^{\text{liq}}} = \frac{171}{T} - 0,63$$

D'où, pour une température moyenne de 1400 K :

$$\frac{x_{\text{FeO}}^{\text{ol}}}{x_{\text{MgO}}^{\text{ol}}} = 0,3 \frac{x_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}{x_{\text{MgO}}^{\text{liq}}} \quad (15) \quad (\text{ou } K_D = 0,3)$$

D'une manière un peu paradoxale, les auteurs en concluent que "la composition d'une olivine est indépendante de la température, et ne dépend que du

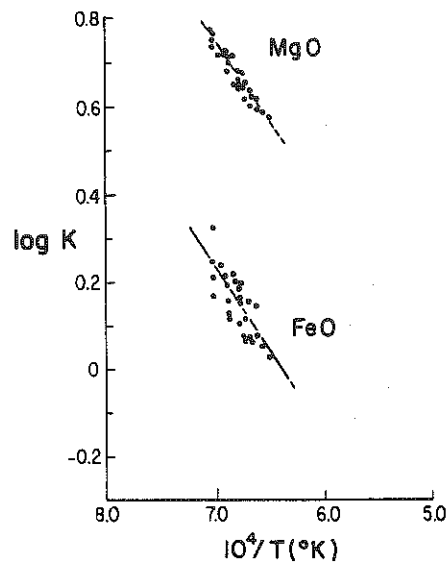


Figure 10 : Relations de Roeder et Emslie relatives à la distribution de MgO et FeO entre olivines et liquides.

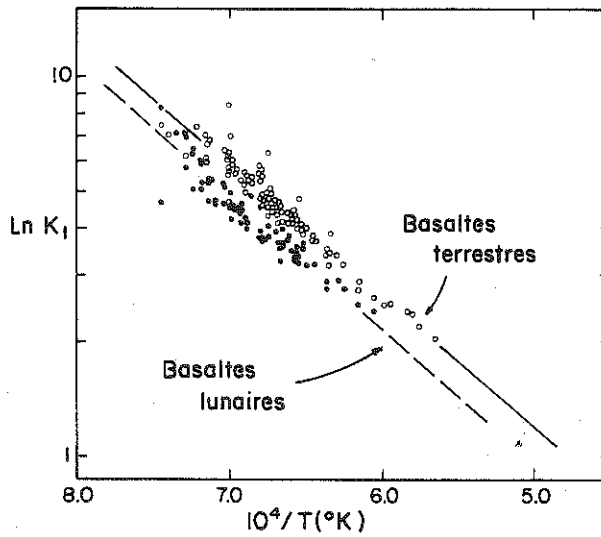


Figure 11 : Relations de Leeman concernant la constante d'équilibre de MgO entre olivines et liquides pour différents types de basaltes.

rapport FeO/MgO du liquide où elle cristallise". Ceci exprime en fait que l'analyse d'un verre et d'une olivine coexistants permet en premier lieu de tester s'ils sont bien en équilibre (le K_D doit être de $0,30 \pm 0,03$), et ensuite seulement de calculer une température par application de l'équation (13) ou par utilisation du tracé de la surface de saturation. Dans une étude ultérieure, Roeder (1974) opère en conditions beaucoup plus réductrices (fO_2 de 10^{-12} à 10^{-14} , d'où présence de fer métallique). Il envisage également le cas du manganèse, pour lequel on a :

$$\log \frac{x_{MnO}^{ol}}{x_{MnO}^{liq}} = \frac{3850}{T} - 2,59 \quad (16)$$

Leeman (1978) reprend la question en utilisant l'ensemble des données de la littérature, qu'il s'agisse des basaltes terrestres, des basaltes lunaires ou de mélanges synthétiques, en particulier le système CMAS (CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2). Un essai de différentes constantes d'équilibres, correspondant à différentes écritures possibles des échanges Fe-Mg, l'amène à retenir finalement le paramètre le plus simple, c'est-à-dire le rapport des fractions molaires : $K = (MgO)_{ol}/(MgO)_{liq}$. En excluant 4 valeurs "manifestement divergentes" (?), on observe que les basaltes lunaires et terrestres définissent deux droites de régression nettement séparées (fig. 11) d'où on tire les relations :

$$\text{Basaltes terrestres} \quad \ln K_{MgO}^{ol/liq} = \frac{7640}{T} - 3,60 \quad (17)$$

$$\text{Basaltes lunaires} \quad \ln K_{MgO}^{ol/liq} = \frac{8118}{T} - 4,11 \quad (18)$$

La droite relative au système CMAS (dépourvue de fer et d'alcalins) est située presque exactement entre les deux précédentes ; les écarts observés sont imputables essentiellement aux différences dans les teneurs en alcalins. Pour l'ensemble des données, on peut proposer l'équation thermométrique suivante :

$$\log \frac{x_{MgO}^{ol}}{x_{MgO}^{liq}} = \frac{3500}{T} - 1,724 \quad (19)$$

L'INCERTITUDE SUR LA TEMPERATURE EST DE $\pm 50^\circ C$.

b) Partage des éléments en traces NiCo. La première étude est celle de Häckli et Wright (1967), qui ont analysé à la microsonde la répartition du nickel dans les olivines, les pyroxènes et le verre d'échantillons basaltiques prélevés à différents stades de cristallisation dans un lac de lave de Hawaii

(les températures, mesurées in situ, ont varié de 1160 à 1050°C, à $\pm 10^\circ\text{C}$). Par l'utilisation de conditions analytiques extrêmes (40 Kv, 600nA), les auteurs revendiquent une précision de ± 5 ppm, dans une gamme de teneur allant de 50 ppm (verre) à 1500 ppm (olivines). On observe un alignement parfait des points représentatif (fig. 12), que l'on considère les fractionnements olivine-liquide, pyroxène-liquide, ou le partage olivine-pyroxène qui en découle. Bien qu'il s'agisse d'un travail historiquement essentiel, on est actuellement assez sceptique sur la valeur des résultats, car il ne semble pas que les olivines aient pu être réellement en équilibre avec les derniers liquides, et car le thermomètre olivine-pyroxène (pour lequel les auteurs indiquaient une précision de $\pm 10^\circ\text{C}$) fournit quand on l'applique à divers basaltes des températures comprises entre 800 et 2000°C ! En raison de son intérêt pétrologique, le coefficient de partage du nickel a fait l'objet par la suite de nombreux travaux et de nombreuses discussions : validité de la loi de Henry, effets respectifs de la composition du liquide, de la température, de la pression ... On en trouvera une liste complète dans la publication de Leeman et Lindstrom (1978). Ces auteurs ont réalisé des expériences sur 4 basaltes naturels et sur des mélanges synthétiques se rattachant aux systèmes Di-An-Ab et Fo-An-Qz, tous ces composés ayant été enrichis en NiO. Les résultats analytiques ne sont pas fournis (Ph.D inédit de Lindstrom), et on trouve simplement les valeurs de diverses constantes d'équilibre, correspondant chacune à une écriture possible de la réaction d'échange. Par exemple, pour le coefficient de partage pondéral, la droite de régression correspond à l'équation :

$$\ln D_{\text{Ni}}^{\text{ol/liq}} = \frac{12564}{T} - 5,79 \quad (20)$$

Les incertitudes sur $a(\pm 900)$ et sur $b(\pm 0,62)$ amènent à une INCERTITUDE SUR T DE $\pm 50^\circ\text{C}$.

Simultanément Hart et Davis (1978) ont analysé la distribution de Ni entre la forstérite pure et divers liquides du système Fo-Ab-An, compositions dépourvues de fer et de calcium modificateur de réseau. Les températures varient entre 1250 et 1450°C et les concentrations du liquide en NiO sont comprises entre 0,12 % et 0,68 % (900 à 5000 ppm Ni). A température constante, le coefficient de partage varie en fonction de la teneur en MgO du liquide ($D = 124/\text{MgO} - 0,9$). A température variable, la relation de D avec T s'écrit :

$$\ln D = \frac{12345}{T} - 5,593 \quad (21)$$

Ceci est remarquablement voisin de la relation précédente (fig. 13).

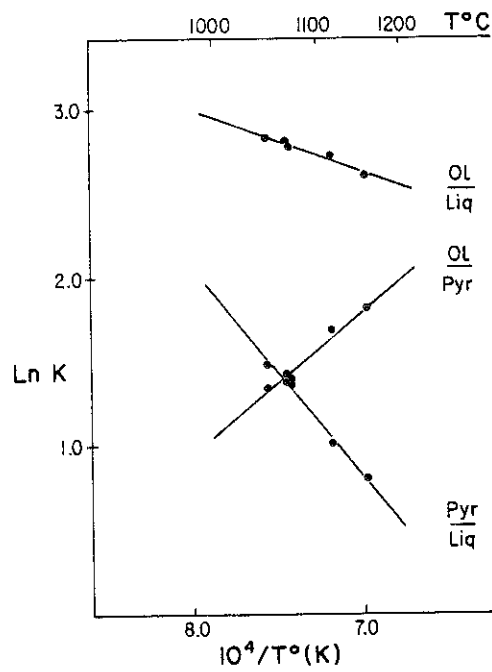


Figure 12 : Relations de Häkli et Wright pour le partage du nickel entre phases d'un basalte de Hawaii.

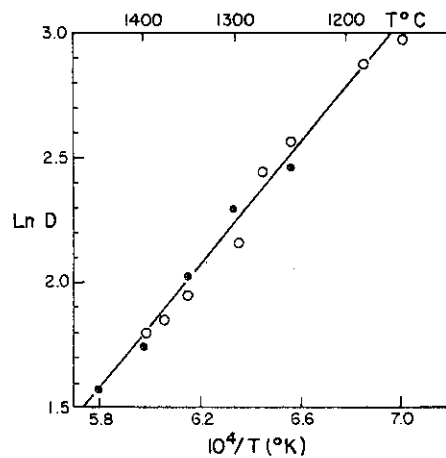


Figure 13 : Coefficient de partage du nickel entre olivines et liquides silicatés, d'après Hart et Davis. Les cercles vides correspondent aux données de Leeman.

L'effet des hautes pressions a été mis en évidence par Mysen et Kushiro (1979), qui utilisent le traceur ^{63}Ni (émetteur β) et la méthode des émulsions sensibles. Dans le système forstérite-jadéite, à 1300°C , le coefficient de partage $D_{\text{Ni}}^{\text{Fo/liq}}$, qui est égal à 24 ± 2 à pression ordinaire passe à une valeur 3 fois plus faible (8 ± 2) lorsque la pression atteint 20 Kbar. Ceci est à relier au changement de structure du liquide, l'aluminium normalement tétracoordonné devenant hexacoordonné pour $P > 15$ Kbar.

2 - Pyroxènes-liquides

a) Eléments majeurs : Ca, Fe, Mg. Nielsen et Drake (1979) se sont basés sur 63 données de la littérature, concernant, en nombre à peu près égal, des pyroxènes "pauvres en calcium" (Opx, pigeonite, clinoenstatite) et des pyroxènes "riches en calcium" du groupe augite s.l. Pour évaluer les activités dans les pyroxènes, ils se réfèrent au modèle multisite de Saxena (1971), et proposent également un modèle simplifié, où les sites M1 et M2 sont supposés équivalents, avec un couplage Na-Al, qui amène à écrire par exemple :

$$a_{\text{MgSiO}_3}^{\text{px}} = x_{\text{Mg}}^{\text{M}} / \left[x_{\text{Mg}}^{\text{px}} + x_{\text{Fe}}^{\text{px}} + x_{\text{Ca}}^{\text{px}} + 2x_{\text{Na}}^{\text{px}} + \frac{1}{2} (x_{\text{Al}}^{\text{px}} - x_{\text{Na}}^{\text{px}}) \right]$$

Dans le cas des liquides, après avoir écarté le modèle des oxydes formant une solution idéale, ainsi que le modèle habituel des silicates fondus, les auteurs considèrent que la meilleure corrélation est obtenue avec un modèle qu'ils qualifient de "Bottinga-Weill modifié". Si on trouve toujours dans les formateurs de réseau (F.R) SiO_2 et les complexes KAIO_2 et NaAlO_2 , le reste de l'alumine est considéré comme un modificateur de réseau (M.R), de la forme $\text{AlO}_{1,5}$, ainsi que la totalité du CaO et les oxydes habituels que sont MgO et FeO . En considérant que les formateurs et les modificateurs de réseau forment des entités indépendantes, ils écrivent par exemple :

$$a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} = x_{\text{SiO}_2}^{\text{FR}} = x_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} / (x_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + x_{\text{NaAlO}_2}^{\text{liq}} + x_{\text{KAIO}_2}^{\text{liq}})$$

$$a_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = x_{\text{MgO}}^{\text{MR}} = x_{\text{MgO}}^{\text{liq}} / (x_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + x_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + x_{\text{CaO}}^{\text{liq}} + x_{\text{AlO}_{1,5}}^{\text{liq}})$$

Dans ces conditions, et pour l'ensemble des constituants pris en compte, on obtient les relations suivantes (fig. 14) :

$$\text{LnK} = \frac{14600}{T} - 9,52$$

$$\text{LnK} = \frac{37800}{T} - 26,25$$

pyroxènes riches en Ca (22)

pyroxènes pauvres en Ca (23)

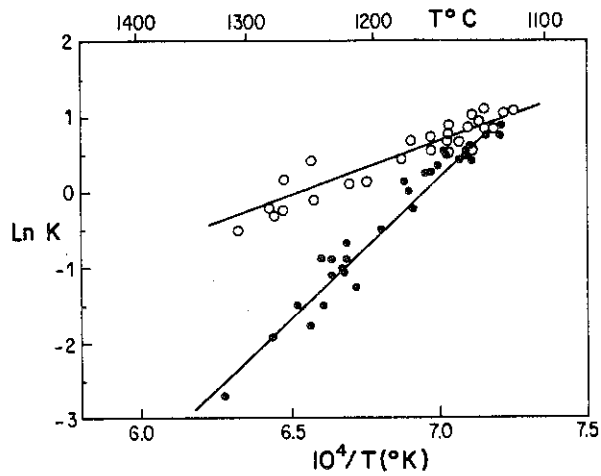


Figure 14 : Relations de Nielsen et Drake pour la constante d'équilibre entre liquides et pyroxènes riches en calcium (cercles vides) ou pauvres en calcium (cercles noirs).

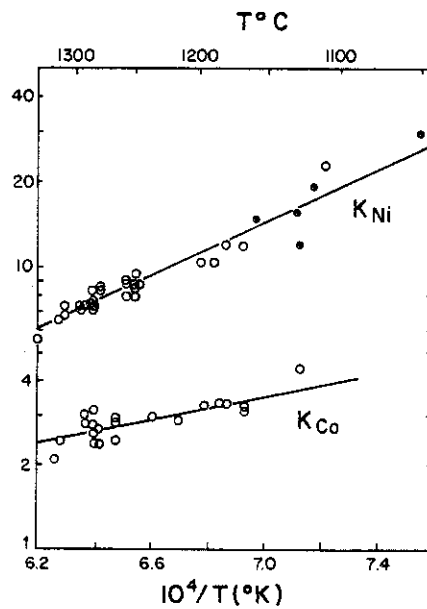
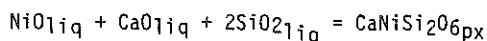


Figure 15 : Relation de Lindstrom et Weill pour le fractionnement de Ni et Co entre clinopyroxènes et liquides.

$$\text{avec } K = \frac{a_{\text{MgSiO}_3}^{\text{px}} \times a_{\text{FeSiO}_3}^{\text{px}} \times a_{\text{CaSiO}_3}^{\text{px}}}{a_{\text{MgO}}^{\text{liq}} \times a_{\text{FeO}}^{\text{liq}} \times (a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^3}$$

LA PRECISION EST FIXEE A $\pm 20^\circ\text{C}$.

b) Eléments en traces (Ni, Co, Mn) Une étude préliminaire a été réalisée par Duke (1976), mais le travail principal est celui de Lindstrom et Weill (1978) qui ont étudié expérimentalement les fractionnements entre clinopyroxènes et liquides dans le système Di-Ab, et dans quelques basaltes naturels, pour des teneurs de l'ordre de 1 % (en métal). Les expériences ont été effectuées dans des conditions d'oxydo-réductions telles que les oxydes présents étaient NiO et MnO. Après vérification de la loi de Henry, ils démontrent habilement que Ni et Co trouvent place essentiellement dans les sites M1, alors que Mn se distribue à peu près également entre M1 et M2. L'utilisation du coefficient de partage pondéral (D) donne de bons résultats dans le système synthétique, mais n'est pas valable si l'on y adjoint les matériaux naturels. Le modèle structural classique s'avère satisfaisant, en considérant l'aluminium et le calcium unis en complexes $\text{CaO}_{0.5}\text{AlO}_2$. L'équation d'équilibre s'écrit alors :



$$\text{avec } a_{\text{CaSi}_2\text{O}_6}^{\text{px}} = x_{\text{Ni}}^{\text{M1}} \quad \text{et} \quad a_{\text{NiO}}^{\text{liq}} = x_{\text{NiD}}^{\text{MR}} \quad \text{on a} \quad :$$

$$K = \frac{x_{\text{Ni}}^{\text{M1}}}{x_{\text{NiD}}^{\text{MR}} \times x_{\text{CaO}}^{\text{MR}} \times (x_{\text{SiO}_2}^{\text{MR}})^2}$$

Il apparaît alors une assez bonne corrélation entre $\ln K$ et $1/T$ qu'il serait possible d'écrire sous forme de géothermomètre, de même que dans le cas du cobalt (fig. 15).

3 - Spinelles-liquides

Les travaux expérimentaux très récents de Maurel et Maurel (1982 a,b, c,d) portent sur les conditions d'apparition des spinelles chromifères dans des liquides basaltiques, ainsi que sur les échanges de Fe ou Al, entre ces oxydes et le liquide. Plusieurs paramètres sont ainsi étudiés séparément, à des températures comprises entre 1180 et 1300°C et pour des $f\text{O}_2$ très soigneusement contrôlée, entre 10^{-9} et 10^{-3} bar.

- Rôle de la composition du liquide : le coefficient de partage $D_{Al}^{Sp/liq}$ dépend peu de la température, mais est une fonction croissante de la teneur du bain en alumine. Il passe de 0,7 à 2,1 quand la teneur en Al_2O_3 du liquide passe de 8 % à 18 %.

- Rôle de fO_2 et T. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} dans le spinelle est toujours plus faible que dans le liquide en équilibre. Il dépend de la fugacité d'oxygène, de la température et de la composition du liquide suivant une relation complexe :

$$\log \left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right)_{sp} = -0,166 \log fO_2 - \frac{4375}{T} - 0,322 \sum X_{idi} + 0,92$$

Le terme $\sum X_{idi}$ se calcule d'après les fractions molaires et des coefficients numériques (di) déterminés empiriquement par Sack et al. (1980). De même, le coefficient de partage du chrome ($D_{Cr}^{Sp/liq}$) varie légèrement, à température donnée, en fonction de fO_2 , mais il varie très rapidement en fonction de la température, si fO_2 est fixée. Par exemple pour $fO_2 = 10^{-9}$, $D_{Cr}^{Sp/liq}$ passe de 275 pour $T = 1300^\circ C$ à la valeur de 1424 pour $T = 1180^\circ C$.

- Contrôle minéralogique. Il existe pour le chrome un effet de compétition entre les sites octaédriques du spinelle et du pyroxène éventuellement coexistants. Le coefficient de partage $D_{Cr}^{px/liq}$ est très inférieur à celui du spinelle, mais il est cependant nettement supérieur à 10. Lorsque du pyroxène apparaît en quantité suffisante au liquidus, il est susceptible de fixer la quasi-totalité du Cr disponible, et d'empêcher la cristallisation de spinelle, si la concentration dans le bain devient inférieure à la limite de solubilité du chrome dans le liquide silicaté.

CONCLUSIONS

Cette revue des travaux consacrés aux équilibres entre cristaux et bains silicatés fait ressortir l'abondance et la qualité des résultats expérimentaux obtenus au cours de la dernière décennie, en grande partie sous l'impulsion de D.F. Weill. On peut en tirer un certain nombre de conclusions :

1) Dans la plupart des cas, les paramètres caractéristiques de l'équilibre (D ou K_p) varient effectivement en fonction de la température suivant des relations d'Arrhénius, ce qui est conforme aux lois de la thermochimie, et permet d'établir un grand nombre de relations géothermométriques. Cependant, l'incertitude sur les valeurs de la température, pour une association donnée, est le plus souvent de $\pm 50^\circ C$, ce qui limite singulièrement l'intérêt pétrologique de ces

évaluations, puisque les températures de liquidus et solidus des principaux magmas sont connues avec une précision au moins égale.

2) Les meilleures relations composition-température sont obtenues en utilisant pour les liquides des modèles de solutions idéales prenant en compte des unités structurales complexes, plutôt qu'en utilisant des modèles de mélanges complexes se rapportant aux oxydes simples des analyses chimiques habituelles. La distinction entre formateurs et modificateurs de réseau est amplement justifiée dans le cas des magmas complexes, et on comprend pourquoi les meilleurs thermomètres sont ceux qui prennent en compte les formateurs typiques (NaAlO_2) ou les modificateurs typiques (MgO) alors que le calcium - qui peut se trouver à la fois sous forme de complexes CaAl_2O_4 et d'unités CaO - n'a pas un comportement facile à interpréter dans l'état actuel de nos connaissances.

3) Les expérimentations sur les éléments en traces, qui semblent très prometteuses, ne sont pas toujours d'application commode aux roches naturelles, en raison des problèmes analytiques qui se posent pour les échantillons non enrichis artificiellement. Par ailleurs, l'évolution des coefficients de partage solide-liquide ne fait souvent que refléter l'évolution des compositions des phases minérales. On connaît par exemple l'affinité de Sr pour les plagioclases acides, et celle de Ni pour les olivines magnésiennes ; les géothermomètres basés sur ces éléments ne sont donc pas indépendants de ceux qui se rapportent à Na et Mg.

4) La très grande majorité des expériences ont été réalisées en conditions anhydres et sous une pression de 1 bar. En toute rigueur, elles ne sont donc applicables qu'aux roches de surface où la phase gazeuse est réduite, donc surtout aux roches de type basaltique. L'abondance de bulles ou le caractère pyroclastique d'une formation devrait inciter à une certaine prudence dans l'application des relations présentées ici. On rappelle également qu'en principe les graphiques joints au texte permettent de fixer les limites de température au-delà desquelles l'extrapolation des droites de régression devient évidemment de plus en plus hasardeuse.

5) En ce qui concerne le rôle de l'eau, qui n'a été étudié que dans le cas des plagioclases, il est clair qu'elle intervient en tant que constituant du liquide, qui modifie l'activité des autres éléments, et que dans aucune des relations envisagées, le paramètre PH_2O ne figure en tant que tel. Les relations de Loomis sont parfaitement explicites sur ce point puisque l'eau figure par sa fraction molaire uniquement. La comparaison des thermomètres plagioclases-liqui-

des avec d'autres thermomètres insensibles à la présence d'eau peut donc être utilisée comme un hygromètre, ou éventuellement comme un baromètre à minimum, la pression totale devant évidemment être supérieure à la pression de saturation correspondant à la teneur en eau calculée.

6) En définitive, un progrès certain dans notre compréhension des équilibres cristaux-liquides est à attendre du développement des recherches sur la structure et la thermodynamique des silicates fondus. Dans un premier temps, ceci permettra une formulation moins empirique des réactions d'échange, et par là-même une amélioration des relations thermométriques. Il n'est pas exclu par la suite qu'on puisse calculer directement les constantes d'équilibre, sans éliminer pour autant l'indispensable contrôle expérimental.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOTTINGA Y., WEILL D.F. (1972) The viscosity of magmatic silicate liquids : a model for calculation.
 Amer. J. Sci. 272, 438-475.
- BOWEN N.L. (1913) The melting phenomena of the plagioclase feldspars.
 Amer. J. Sci. 35, 577-599
- BOWEN N.L., SCHAIRER J.F. (1935) The system MgO-FeO-SiO₂.
 Amer. J. Sci. 29, 151-217
- BURNHAM C.W. (1979) The importance of volatile constituents. In "The evolution of the igneous rocks. Fiftieth anniversary perspectives". H.S. Yoder Ed. Princeton University Press. Princeton, 439-482
- CARMICHAEL I.S.E., TURNER F.J., VERMOOGEN J. (1974) Igneous Petrology. Mc Craw Hill. New York
- CARRON J-P. (1969) Vue d'ensemble sur la rhéologie des magmas silicatés naturels.
 Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristal. 92, 435-446
- DRAKE M.J. (1976) Plagioclase-melt equilibria.
 Geochim. Cosmochim. Acta 40, 457-465
- DRAKE M.J., WEILL D.F. (1975) Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺ and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid : an experimental study.
 Geochim. Cosmochim. Acta 39, 689-712

- DUKE J.M. (1976) Distribution of the Period Four Transition Elements among olivine, calcic pyroxene and mafic silicate liquid : experimental results.
Journ. Petrol. 17, 499-521
- GORANSON R.W. (1938) Silicate-water systems : Phase equilibria in the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ systems at high temperatures and pressures.
Am. Jour. Sci. 5th ser., v. 35-A, 71-91
- HACKLI T.A., WRIGHT T.L. (1967) The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer.
Geochim. Cosmochim. Acta 31, 877-884
- HART S.R., DAVIS K.E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt.
Earth. Planet. Sci. Lett. 40, 203-219
- JOHANNES W. (1978) Melting of plagioclase in the system $\text{Ab-An-H}_2\text{O}$ and $\text{Qz-Ab-An-H}_2\text{O}$ at $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Kbar, an equilibrium problem.
Contrib. Mineral. Petrol. 66, 295-303
- KUDO A.M., WEILL D.F. (1970) An igneous plagioclase thermometer.
Contrib. Mineral. Petrol. 25, 52-65
- LEEMAN W.P. (1978) Distribution of Mg^{2+} between olivine and silicate melt, and its implications regarding melt structure.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 789-800
- LEEMAN W.P., LINDSTROM D.J. (1978) Partitioning of Ni^{2+} between basaltic and synthetic melts and olivines. An experimental study.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 801-816
- LINDSLEY D.M. (1968) Melting of plagioclase at high pressures. in "Origin of anorthosite and related rocks". Y.W. Isachsen ed. N.Y. State Museum and Sci. Service, Alburg. Mem. 18, 39-46
- LINDSTROM D.J., WEILL D.F. (1978) Partitioning of transition metals between diopside and coexisting silicate liquids. I : Nickel, cobalt, and manganese.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 817-831
- LOOMIS T.P. (1979) An empirical model for plagioclase equilibrium in hydrous melts.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1753-1759
- LOOMIS T.P. (1982) Numerical simulations of crystallisation processes of plagioclase in complex melts : the origin of the major and oscillatory zoning in plagioclase.
Contrib. Mineral. Petrol. 81, 219-229

- LOOMIS T.P. (1982) Crystallisation processes in the Rocky Hill granodiorite pluton, California : an interpretation based on compositional zoning of plagioclase.
Contrib. Mineral. Petrol. 81, 230-239
- MATHEZ E.A. (1973) Refinement of the Kudo-Weill plagioclase thermometer and its application to basaltic rocks.
Contrib. Mineral. Petrol. 41, 61-72
- MAUREL C., MAUREL P. (1982) Etude expérimentale de la distribution de l'aluminium entre bain silicaté basique et spinelle chromifère. Implications pétrogéniques : teneur en chrome des spinelles.
Bull. Minéral. 105, 197-202
- MAUREL C., MAUREL P. (1982) Etude expérimentale de l'équilibre Fe^{2+} - Fe^{3+} dans les spinelles chromifères et les liquides silicatés basiques coexistants, à 1 atm.
C.R. Acad. Sc. Paris 295, 209-212
- MAUREL C., MAUREL P. (1982) Détermination expérimentale de la solubilité du chrome dans les bains silicatés basiques. Application : distribution du chrome entre liquides et spinelles chromifères.
C.R. Acad. Sc. Paris 295, 371-373
- MAUREL C., MAUREL P. (1982) Etude expérimentale des conditions de cristallisation de spinelle chromifère dans des bains silicatés basiques, en présence d'olivine et de clinopyroxène.
C.R. Acad. Sc. Paris 295, 489-491
- MYSEN B.O., KUSHIRO I. (1979) Pressure dependence of nickel partitioning between forsterite and aluminous silicate melts.
Earth. Planet. Sci. Lett. 42, 383-388
- NIELSEN R.L., DRAKE M.J. (1979) Pyroxene-melt equilibria.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1259-1272
- ROEDER P.L. (1974) Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids.
Earth Planet. Sci. Lett. 23, 397-410
- ROEDER P.L., EMSLIE R.F. (1970) Olivine-liquid equilibrium.
Contrib. Mineral. Petrol. 29, 275-289
- SACK R.O., CARMICHAEL I.S.E., RIVERS M., GHIOSSO M.S. (1980) Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar.
Contrib. Mineral. Petrol. 75, 369-376

SAXENA S.K. (1971) Mg^{2+} - Fe^{2+} order-disorder in orthopyroxene and the Mg^{2+} - Fe^{2+} distribution between coexisting minerals.

Lithos 4, 345-354

YODER H.S., STEWART D.B., SMITH J.R. (1957) Ternary feldspars.

Carnegie Inst. Washington Year Book 56, 206-214

CHAPITRE XI

ISOTOPIC GEOTHERMOMETRY

Simon M.F. SHEPPARD

ISOTOPIC GEOTHERMOMETRY

Simon M.F. SHEPPARD

I - INTRODUCTION

In 1947, H.C. UREY, in a paper concerned with the thermodynamic properties of isotopic substances, proposed the idea of using stable isotope variations between natural phases as isotopic geothermometers. Since then considerable effort has been applied to developing quantitative isotopic geothermometry : (1) establishing theoretical methods for calculating isotopic fractionations, (2) improving the mass spectrometer in order to measure the small natural variations with sufficient precision, (3) performing experimental calibration of isotopic fractionations, (4) looking for systematic isotopic fractionations in geological systems ranging from magmatic to sub-zero (ice cores) temperatures. This chapter will review the general basis of isotopic thermometry and present a number of selected examples to illustrate its contribution to geology.

II - ISOTOPES

Each element is characterised by a specific number of positively charged protons (p) in its nucleus. Atoms of the same element, or same atomic number, but differing in atomic weight are called isotopes of that element. This variation in atomic mass at constant atomic number is essentially due to the variation in the number of neutrons (n) in the nucleus. This follows directly from the relationship among the masses of the proton (m_p), the neutron (m_n) and the electron (m_e) where :

$$m_p \approx m_n \approx 1840 m_e \quad [1]$$

$$\text{For the atomic number} \quad A = \sum m_p \quad [2]$$

$$\text{For the atomic mass} \quad Z = \sum (m_p + m_n) \quad [3]$$

For oxygen with 8 protons there are three stable isotopes with 8, 9 and 10 neutrons. This gives from [3] atomic masses of 16, 17 and 18 respectively.

From the mass relationship [1] the isotope ^{18}O is therefore $\sim 12.5\%$ heavier than the isotope ^{16}O . We can anticipate that those properties of an element or compound which are mass dependent - properties influenced by the rotational, translational and vibrational motions of the atoms - may show isotope effects or variations in the isotope ratio of the given elements.

Although the isotopes of a given element have identical electronic structures, and therefore form identical chemical bond types in a given compound, the bond strengths which are related to vibrational motions are, in general, not identical. The energy well for a substance is independent of its isotopic composition (e.g. H-H, H-D or D-D) but the molecule composed of the lighter isotopes has a higher zero-point energy¹ (Fig. 1). Substitution of the heavier isotope

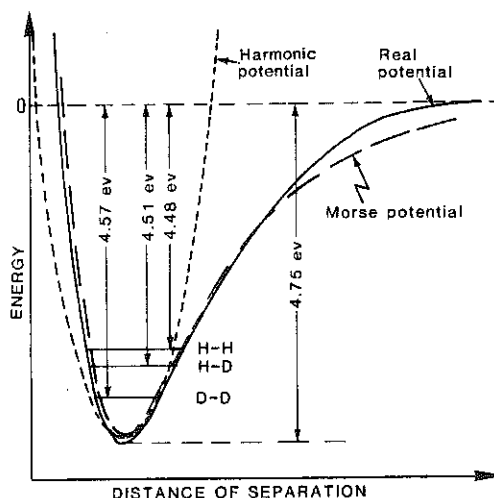


Figure 1 - Schematic diagram for molecular hydrogen comparing the real potential energy curve with the Morse potential curve and the harmonic potential curve. The relationship between the zero-point energy, $\epsilon_0 = 1/2 h \nu$, and molecular mass for H_2 , HD and D_2 is shown. The fundamental vibration frequencies are H_2 : 4405 cm^{-1} , HD : 3817 cm^{-1} , D_2 : 3119 cm^{-1} .

therefore very slightly reduces the bond length.

The zero-point energy, $\epsilon_0 = 1/2 h \nu$ where h = Planck's constant and ν = characteristic frequency of the molecular. Thus even in the ground state at absolute zero temperature the vibrating molecule possess a certain energy ϵ above the minimum of the potential energy curve of the molecule (Fig. 1). It vibrates with its fundamental frequency which depends on the mass of the isotopes.

ning the lighter isotope are more often broken than those bonds with the heavier isotopes during the incessant motions within the molecule and the continual interaction or collisions among the molecules. Hence, during chemical reactions, molecules composed of the light isotope tend to react more readily than those with the heavy isotope. For example, during the bacterial reduction of sulphate to sulphide, the resulting sulphide tends to be enriched in the lighter sulphur isotope relative to the initial sulphate (kinetic isotope effect). Similarly during diffusional processes the light isotopic species tends to diffuse more rapidly than the heavy isotopic species (Hydrogen isotopes do not always show this classical behaviour (VOLKL and ALEFELD, 1975 ; GRAHAM et al., 1980)).

Most naturally occurring elements have two or more isotopes. Notable exceptions are the elements F, Na, Al. The great majority of these isotopes are stable (some 280 in nature) as opposed to 67 naturally occurring unstable or radioactive isotopes on the earth at present. It is principally elements of low atomic number such as H, C, O and S which have measurable natural stable isotope variations due to mass differences. Stable isotope variations for elements such as He, Sr, Pb, etc. are not considered here because such variations are related to the radioactive decay of a parent isotope of another element (e.g. $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta^-$).

III - NOTATION

During physico-chemical fractionation processes relative deviations from a standard are of greater interest than absolute ratios. Therefore, the isotopic composition, δ , of a sample is measured as a deviation from some selected standard where :

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad [4]$$

and R_{sample} is the D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ or $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratio in the sample and R_{standard} is the corresponding ratio for the standard. Thus a δ -value of + 10 means that the sample is 10 per mil (‰) or 1 % enriched (negative numbers signify relative depletion) in the heavy isotope relative to the standard of interest. The principal standards are Standard Mean Ocean Water (SMOW) for hydrogen ($\text{D}/\text{H} = 1.56 \times 10^{-4}$) and most oxygen ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 1.9997 \times 10^{-3}$), PDB, a belemnite carbonate, for carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1.122 \times 10^{-2}$) and some oxygen, and for sulphur, CDT, a troilite from the Canyon Diablo meteorite ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 4.50 \times 10^{-2}$).

The isotopic partition coefficient or fractionation factor, α , for

two phases or species is defined as :

$$\alpha_{xy} = R_x/R_y \quad [5]$$

From the definition of δ it follows that :

$$\ln \alpha_{xy} = \ln \left(1 + \frac{\delta_x}{1000}\right) - \ln \left(1 + \frac{\delta_y}{1000}\right) \quad [6]$$

If $\delta/1000 < 1$ then $\ln (1 + \delta/1000) \approx \delta$ and we obtain the commonly used approximation :

$$1000 \ln \alpha_{xy} \approx \delta_x - \delta_y \quad [6a]$$

which is satisfactory for $\delta < [10]$. Fractionations for hydrogen isotopes are typically larger so the precise relationship should be used. With modern hand calculators, utilisation of the exact relationship [6] is straightforward.

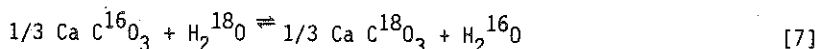
IV - ISOTOPIC ANALYSIS

Many of the natural isotope effects are extremely small. High precision measurements are thus required in order to derive useful geological information. This is usually achieved by extracting the element quantitatively as a gas and then by measuring the deviation of the isotopic ratio of this sample from that of a standard reference gas of the same chemical composition. Routine techniques are now available for the quantitative preparation of gases from most geological materials (see HOEFS, 1980, for references to techniques). Sample requirements are often at the milligram level.

The isotope-ratio double-collector mass spectrometer is the principal instrument (McKINNEY et al., 1950), where a fast switching valve system enables a rapid comparison to be made of the isotopic ratio of the sample gas relative to that of the standard gas when the conditions in the mass spectrometer source are essentially identical for both gases. Typical routinely attained precision at the natural abundance level is $\pm 1 \%$ for hydrogen and $\pm 0.05 \%$ for carbon, oxygen and sulphur. Under special conditions a slightly higher precision can be achieved but, more often, a slightly lower precision is attained because of other factors prior to the mass spectrometric analysis such as those associated with sample preparation, and production of gas samples for the spectrometer.

V - ISOTOPE EXCHANGE REACTIONS

The partitioning of two isotopes of a given element between two phases - minerals and/or fluids - is conventionally represented by an exchange reaction (UREY, 1947). For oxygen isotope exchange between calcite and water :



Fractional stoichiometric coefficients have been used so that only one exchangeable oxygen atom is considered. This is convenient but not essential. At isotopic equilibrium, the equilibrium constant K is :

$$K_T = \frac{[\text{Ca C}^{18}\text{O}_3]^{1/3} [\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{Ca C}^{16}\text{O}_3]^{1/3} [\text{H}_2^{18}\text{O}]} \quad [8]$$

where K is constant at constant temperature and the calcite is taken to have only one crystallographically distinct site for oxygen. By simple rearrangement one obtains :

$$K_T = \alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CaCO}_3}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [9]$$

where α is the coefficient of fractionation [5]. For an exchange reaction written without fractional stoichiometric coefficients it can be shown that :

$$\alpha = K^{1/n} \quad [10]$$

where n is the number of exchangeable atoms of the element under consideration.

At equilibrium, when the ratio of the rate of the reaction [7] from left to right to the rate of reaction from right to left is constant :

$$\ln K = - \Delta G/RT \quad [11]$$

where ΔG is the standard free energy of reaction and R is the gas constant. From the relationship :

$$d\Delta G = \Delta VdP - \Delta SdT \quad [12]$$

where V , P and S are the volume, pressure and entropy respectively, the temperature dependence of K is readily apparent.

The equations [7] and [8] are similar in form to more conventional chemical reactions such as the partitioning of a cation between two minerals. Similarly for both cation and isotopic exchange reactions the equilibrium constant is a function of temperature and this forms the basis of the cation and isotopic thermometers. However there are two important differences. (1) For isotope exchange reactions K typically has a value very near 1. The free energy change is therefore only on the order of a few calories per mole. For example, with $K = 1.028$ at 25°C for equation [9] the free energy change is about 16 calories per mole. Free energy changes for chemical reactions are usually several kilocalories per mole, although they may only be hundreds of calories per mole for poly-

morphic transformations. This implies that the driving force in an isotopic exchange reactions is generally extremely small. (2) Equilibrium constants for cation exchange reactions are usually measurably pressure sensitive (ΔV term in equation [12]) whereas for isotopic exchange no such effects have yet been measured in geological systems (see below).

VI - EFFECT OF PRESSURE

The equilibrium constant is dependent on the pressure through changes in the volume [12]. In principle isotopic fractionation factors for isotope exchange reactions are also pressure dependent. This pressure effect is readily appreciated as substitution of a heavier isotope reduces the size of the zero-point energy (Fig. 1) and therefore slightly decreases the bond length and hence the molar volume. As differences in zero-point energy between hydrogen and deuterated substances are larger than for the different isotopic molecules of other elements we can anticipate that pressure effects will be more important for hydrogen-bearing compounds.

Experimental studies up to 20 kbar in the system $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ have shown that the pressure-dependence of α was less than the limit of detection ($\pm 0.2\%$) (HOERING, 1961 ; CLAYTON et al., 1975). This is consistent with theoretical studies which calculate, for example, a $\sim 0.3\%$ decrease in molar volume on going from CH_4 to CD_4 or a $\sim 0.04\%$ decrease in the volume of the carbonate ion when ^{16}O is completely replaced by ^{18}O (CLAYTON et al., 1975).

The pressure dependence of α is thus of no importance at least for crustal and upper mantle environments ($P < 20 \text{ kb}$).

In the experimental studies of CLAYTON et al. (1975) the rates of isotopic exchange were observed to increase with increase in pressure (Fig. 2). This observed pressure dependence is opposite in sign to the effect of pressure on diffusion in solids. Based on experiments in the feldspar - H_2O system YUND and ANDERSON (1978) have suggested that the presence of water as molecular H_2O , OH^- or H^+ in the feldspar structure increases the oxygen exchange rate. The increase in the rates of isotopic exchange and recrystallization with increase in pressure could also be related to the increase in the degree of ionization of the solution - water or weak electrolyte - with increase in pressure (SHEPPARD, 1981).

There are two important consequences for isotopic thermometry. First this effect has immediate application to the experimental calibration of equilibrium isotopic fractionation factors where ideally one desires to achieve 100 % exchange during a calibration experiment (see "Experimental calibrations" below).

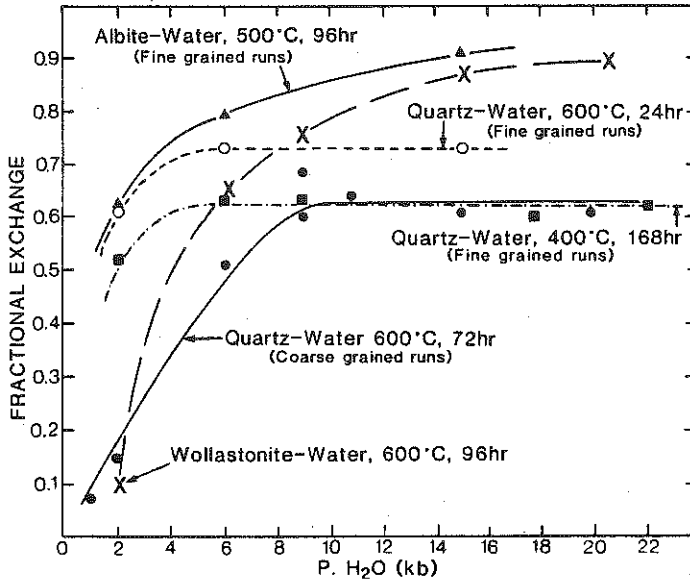


Figure 2 - The effect of total pressure (P_{H_2O}) on the kinetic characteristics of albite-water, quartz-water and wollastonite-water exchange reactions. Each curve is labelled with the run conditions. Data from MATTHEWS et al. (1983a, b).

Secondly in natural systems following a decreasing P-T path, isotopic exchange is likely to continue to lower temperatures for the assemblages at higher pressure, if all other parameters such as time, presence and nature of fluid phase, are comparable. This latter consequence of the experimental observations has perhaps not been sufficiently emphasised in the literature.

VII - METHODS OF CALIBRATION

The development and application of isotopic thermometry depends directly of the quantitative temperature calibration of the equilibrium isotope fractionation factor between two phases for the element of interest. A number of different approaches have been used to determine or set limits on equilibrium fractionations factors and their temperature dependence :

- theoretical calculations,
- experimental determination in the laboratory,
- calibration against another geothermometer (direct measurement, cation partitioning, fluid inclusion microthermometry, etc.),
- combination of methods.

1 - Theoretical calculations

Quantum mechanical effects are responsible for the differences in the physicochemical properties of substances with different isotopic compositions. Since the pioneering paper of LINDERMAN and ASTON (1919) statistical thermodynamics has been applied to calculate such isotope effects. Current methods of calculation are principally based on the formulations of UREY (1947) and BIGELEISEN and MAYER (1947). The theoretical approach has played a very influential role in isotope geochemistry. Although it is an extremely specialised domain and therefore cannot be entered into in detail here certain results and aspects of the method are given in outline to indicate more directly the contribution of this approach to geothermometry.

This approach contributed in three ways :

- 1) the quantitative calculation of equilibrium isotopic fractionation factors and their variation with temperature. Such calculations have been particularly successful for gases (Fig. 3) (RICHERT et al., 1977) and some solid-gas systems (e.g. calcite - H_2O - CO_2 , BOTTINGA, 1968 ; sphalerite-galena, ELCOMBE and HULSTON, 1975 ; various quartz-silicate systems, KIEFFER, 1982),
- 2) the presentation of laboratory experimental data and the extrapolation of such data to temperatures outside of the measured range,
- 3) the general understanding of isotopic fractionation and its temperature dependence (e.g. STERN et al., 1968).

For more details of theoretical calculations the reader is referred to the above references and TUDGE and THODE (1950), BIGELEISEN (1961), BOTTINGA (1969), SAKAI (1968), SPINDEL et al. (1970), BOTTINGA and JAVOY (1973), JAVOY (1977), HULSTON (1978).

The equilibrium constant for an isotopic exchange reaction [8] can be expressed in terms of the partition functions Q for the different molecular species.

$$K = \frac{[Q_{CaC^{18}O_3}]^{1/3} [Q_{H_2^{16}O}]}{[Q_{CaC^{16}O_3}]^{1/3} [Q_{H_2^{18}O}]} \quad [13]$$

The molecular partition function Q is defined as :

$$Q = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT) \quad [14]$$

where the summation is over all of the quantum states i accessible to the system, E_i is the energy of state i and g_i is the degeneracy of state i .

It is assumed that the isotopes distribute themselves randomly over

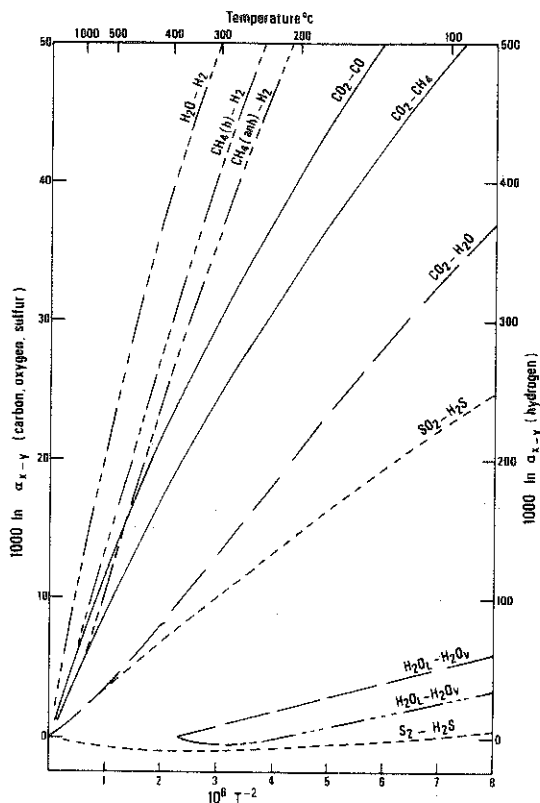


Figure 3 - Calculated equilibrium hydrogen, carbon, oxygen and sulphur isotope fractionation factors as a function of temperature for some gases of geological interest (RICHTER et al., 1977). For hydrogen (— — —) : $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$, $\text{CH}_4 - \text{H}_2$, one curve takes into account the anharmonicity (anh) of methane, the other curve uses the harmonic (h) approximation, $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquid}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{vapour}}$; for carbon (— — —) : $\text{CO}_2 - \text{CO}$, $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$; for oxygen (— — —) : $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$; for sulphur (— — — — —) : $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S}$, $\text{S}_2 - \text{H}_2\text{S}$. Note change of fractionation scale between that for hydrogen and that for carbon, oxygen and sulphur (from SHEPPARD, 1981).

the available sites. This assumption, the rule of the geometric mean, is generally satisfactory except for certain molecules of hydrogen with large isotope effects (BIGELEISEN, 1955).

To facilitate the calculation of isotopic fractionation factors UREY (1947) introduced the reduced partition function which is the ratio of the partition function for the species to that of the corresponding isolated atom. It thus can be considered from [13] to be the equilibrium constant between the species and the isolated atom.

The partition function of a molecule can be separated into the product of the different types of energy.

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{translation}} \times Q_{\text{rotation}} \times Q_{\text{vibration}} \quad [15]$$

It can be shown that isotope effects due to the translational and rotational energy components, which apply to gases and liquids, are constants independent of temperature. For an isotope exchange reaction the two isotope effects may oppose each other thus reducing the overall combined isotope effect. As translational and rotational motions do not, in general, occur in solids isotopic fractionation among solids is determined by the temperature dependent vibrational motions in the solids. Vibrational frequencies are also responsible for isotope effects in gases and liquids. Thus although solids are simpler than liquids and gases in this respect, the spectrum of a solid which vibrates at many different frequencies is more complex than that of liquids and gases. It is also often not known in detail and thus prevents or hinders calculation of the isotopic fractionation factors. Additionally a spectrum calculated from the Debye function, which is satisfactory for specific heats, is usually unsatisfactory for deriving isotopic fractionations quantitatively as they are very sensitive to the form of the spectrum (BOTTINGA, 1969). Such an approach, based on heat capacity data, can however give the sequence of concentrating ^{18}O in minerals which is consistent with observations (BROECKER and OVERSBY, 1971).

For an exchange reaction between two phases X and Y :

$$K = \frac{(Q^*/Q)_X}{(Q^*/Q)_Y} \quad [16]$$

where * represents the heavy isotope. It can be shown that (UREY, 1947) :

$$\frac{Q^*}{Q} = \frac{\sigma^*}{\sigma} \frac{\sqrt{\frac{e^{-u^*/2}}{e^{-u/2}}}}{\sqrt{\frac{1-e^{-u^*}}{1-e^{-u}}}} \quad [17]$$

where σ is the symmetry number of the molecules X and Y, $u = h/\nu kT$. Calculation of the partition function, Q , enables the equilibrium constant for the isotopic exchange reaction to be derived. From equation [17] calculation of Q requires experimentally measured spectroscopic data - infra red, Raman or phonon spectra or neutron inelastic scattering data. Now isotopic substitution shifts the lines in the IR or Raman spectra. However because spectroscopic data are usually only available for the substance composed of the most abundant isotope, data for the substance composed of the low abundance isotope have to be calculated from data for the former (e.g. KIEFFER, 1982). In practice these model calculations are

often limited by lack of spectroscopic data or by lack of mode assignments to existing data.

From the BIGELEISEN and MAYER (1947) formulation the logarithm of the reduced partition function ratio can be expressed as :

$$\ln \frac{\sigma^* Q^*}{\sigma Q} = \sum_i (G(u_i) + 0.5 S(u_i) \frac{\Delta u_i}{u_i}) \Delta u_i \quad [18]$$

where G and S are functions of u. Fig. 4 shows how G and S vary with u. Hence the

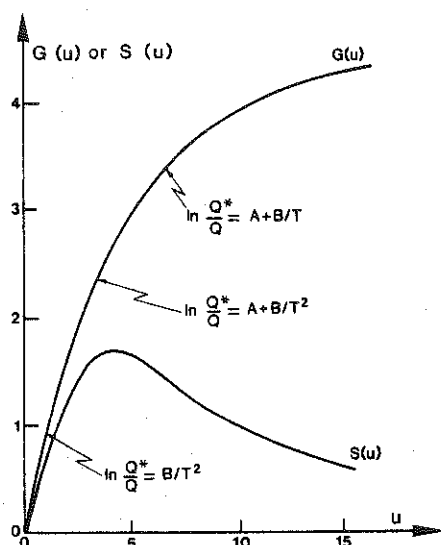


Figure 4 - The variation of the Bigeleisen and Mayer (1947) functions G(u) and S(u) versus u, a function of the vibrational frequency. The approximate form of the temperature variation of the reduced partition function ratio $\ln Q^*/Q$ is given for three different values of u (T in °K).

form of the temperature dependence of the reduced partition function ratio can be derived.

(1) At high temperatures and/or low frequencies $u < 2$ and

$$\ln Q^*/Q = B/T^2, \quad [19]$$

(2) At intermediate temperatures and/or intermediate frequencies with $2 < u < 5$, $\ln Q^*/Q = A + B/T^2$, [20]

(3) At low temperatures and/or high frequencies with $u > \sim 5$, $\ln Q^*/Q = A + B/T$. [21]

At very high temperatures where quantum effects disappear and the behaviour becomes classical, isotopic fractionations among substances become zero :

$T \rightarrow \infty$, $\ln \alpha_{x-y} \rightarrow 0$, $\alpha_{x-y} \rightarrow 1$. For gases, where the translational and rotational component lead to temperature independent isotope effects, the vibrational isotope effect counter balances the translational and rotational effects at infinite temperature giving zero overall fractionation.

For silicates, maximum vibrational frequencies are typically between 900 to 1200 cm^{-1} . Values of u are therefore generally < 2 for $T > 500^\circ\text{C}$. Water however has vibrational frequencies between 1600 and 3950 cm^{-1} , quite different from anhydrous silicates, and u values are > 2 for geological temperatures. Therefore for geological systems many minerals and fluids, including those minerals with more than one structural site for the element (e.g. tetrahedral and -OH oxygen sites in micas) may have u values which fall within more than one of the above domains (Fig. 4). The temperature dependence of their fractionation factor may therefore require a hybrid expression.

The above expressions [19-21] for the temperature dependence of the fractionation factor have been widely used for the presentation of experimentally measured fractionation factors and their extrapolation outside the measured temperature range. In particular the plot of $1000 \ln \alpha$ versus $10^6 T^{-2}$ has been commonly used for the moderate to high temperature range ($300 < T^\circ\text{C} < 1000$).

In a general survey of the temperature dependence of isotopic fractionation factors STERN et al. (1968) and SPINDEL et al. (1970) showed that many systems do not simply follow the above expressions for temperature versus fractionation factor. For example isotope fractionations do not necessarily always decrease with increase in temperature. The fractionation may pass through zero and then change sign. Such phenomena, called crossovers, reflect the complex manner by which thermal excitation of vibration contributes to an isotope effect. The characterisation of crossover phenomena usually requires detailed experimental or theoretical studies. We note that for the expression $\ln \alpha = A + B/T^2$ if A and B are of opposite sign there can be a crossover. However this equation cannot then adequately describe the system as at very high temperatures $\ln \alpha$ approaches the value A not zero. Similarly the high temperature approximation $\ln \alpha = B/T^2$ excludes crossover phenomena and maxima or minima. Nevertheless crossover phenomena have been proposed for a number of silicate systems at high temperatures (Fig. 5). Despite considerable evidence for a complex relationship between the isotopic fractionation factor and temperature (e.g. STERN et al., 1968) some experimental studies and theoretical analysis of such data have, for practical reasons, perhaps too readily forced the data to fit the above [19-20] simple α versus T relationships.

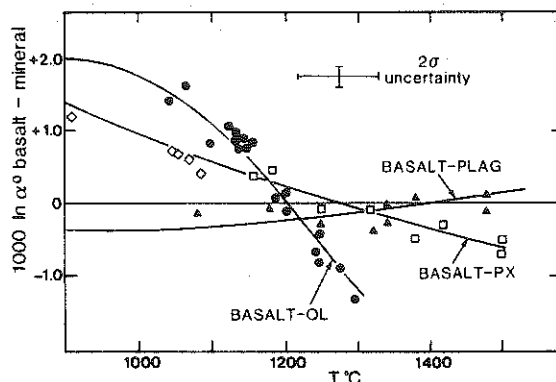


Figure 5 - Oxygen isotope fractionation between basaltic liquid and olivine (ol), ortho, and clinopyroxene (px) and plagioclase (plag, An₈₀). Data from MUEHLENBACHS and KUSHIRO (1974) and KYSER et al. (1981).

One or two other comments, in part cautionary, need to be added. The calculation of isotopic fractionation factors has been particularly successful for gases. For solids such calculations are much more complex and the results, apart from one or two exceptions, are less satisfactory or less precise. This is for several reasons. All the calculations are based upon experimental spectroscopic data. These need to be of high quality to calculate fractionation factors with a precision comparable to the experimental determinations. For many solid substances of interest the spectral data are not sufficiently or completely known perhaps because of the complexity of the structure or because observation of the spectrum is difficult.

The calculations determine a very small difference between two large energy terms, one for the molecule and the other for its isotopically substituted equivalent. Hence this energy difference can be very sensitive to the approximations applied. An error as small as 1 cm^{-1} in the frequency difference between the vibrational mode of the normal and isotopically substituted molecule can generate a difference in the fractionation factor which is larger than the experimental precision (RICHTER et al., 1977). For solids, knowledge of all the vibrational frequencies and their shift with isotopic substitution is often lacking. In addition a model of the crystal is required - Debye-Einstein and lattice dynamical force models have been used with their associated inadequacies. Some of these necessary simplifications and assumptions are difficult to assess or justify. ELCOMBE and HULSTON (1975), RICHTER et al. (1977) and KIEFFER (1982) discuss these problems and assess the magnitude of a number of such associated errors.

However quantitative uncertainties cannot be placed on many of these models because of the large amount of data interpretation.

For gases which are not perfect the interaction energies should be taken into account. If the oscillators are not perfectly harmonic, anharmonicity corrections probably should be applied. For example, in Fig. 3 two curves for methane-hydrogen are given ; one using the harmonic approximation and the other taking into account the anharmonicity of methane. The choice between two such curves is not necessarily evident ; it may have to be put to experimental test (no experimental fractionation data exist for the system $\text{CH}_4 - \text{H}_2$). For hydrous minerals, no hydrogen and few oxygen isotope fractionation factors (e.g. muscovite, KIEFFER, 1982) have been calculated.

Wherever possible comparison is made between calculated fractionation factors and experimentally measured ones. For some systems excellent agreement is found (e.g. $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$, $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2$ for C and O). For other systems less satisfactory agreement is observed (e.g. $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$). Many of these data are summarised in the "Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest" of Data of Geochemistry (FRIEDMAN and O'NEIL, 1977).

2 - Experimental calibrations

The experimental determination of isotopic fractionations factors in the laboratory has played an essential role in isotopic geochemistry right from the earliest days of the subject - the classic papers of EPSTEIN et al. (1951, 1953) which established the carbon-water palaeotemperature scale. The principle is straightforward but in practice the precise calibration of many systems of geological interest has posed a number of experimental problems. Several laboratories have devoted considerable time and effort to the determination of fractionation factors (Table 1). Ideally it is necessary to devise an experimental set up where (a) the exchanging isotopic species arrive at, or at least, very close to the equilibrium distribution, and (b) there are built in criteria to demonstrate that equilibrium has been attained. As a rule of thumb most mineral-mineral systems in rocks which show relatively large and systematic isotopic fractionations often have inconveniently low exchange rates on a laboratory scale.

Table 1 summarises the principal methods that have been applied to determine or set limits on mineral-fluid or mineral-mineral fractionation factors for hydrogen, carbon, oxygen and sulphur isotopes. The Table does not list all of the mineral systems studied (i.e. it is not exhaustive), nor does it imply anything about the quality or validity of the results. Rather it attempts to

summarize and emphasize the variety of mineral systems studied and ingenuity of the experimentalists. A number of fractionation factors among gaseous species have been experimentally determined (e.g. SO_2 - H_2S) (THODE et al., 1972), however these have not been included in Table 1 as the calibration of such systems has been dominated by the theoretical calculation methods (Fig. 3).

Before discussing the different methods given on Table 1, it is worth recalling the salient points of the experimental techniques so that some of the difficulties can be more readily appreciated. Certain of these technical details are now known to be of importance not only for the design of the experiment but also for the interpretation of the run products and their isotopic composition in terms of an equilibrium isotope fractionation.

The majority of the experiments are carried out in sealed gold or platinum capsules which are placed inside a "bomb" (externally-heated cold-seal bomb, Bridgman-type seal pressure vessel, internally-heated gas vessel, piston-cylinder unit, etc.) and run at the temperature of interest and at a pressure typically between 1 and 20 kbar. Some sulphur experiments are performed in sealed silica glass tubes. The capsules may be very small (1 mm diameter and 15 mm long (MATSUHISA et al., 1979)) or very large (5 mm diameter and 40-70 mm long (CLAYTON et al., 1972) ; 8 mm diameter and 100 mm long (CZAMANSKE and RYE, 1974)). Experimental configurations using large capsules may have important temperature gradients ($\sim 50^\circ\text{C}$ (CLAYTON et al., 1972)) or apparently relatively small (3° to 5°C (CZAMANSKE and RYE, 1974)). Although the temperature may be monitored to $\pm 5^\circ\text{C}$ the actual capsule temperature may not be as precisely known ($\pm 25^\circ\text{C}$?) as it is stated because of calibration problems. The run-up time to the temperature may be very short (up to about 1 minute in piston-cylinder units) or relatively long (tens of minutes for cold-seal bombs and up to 1 to 2 hours to reach 800°C in internally-heated gas vessels). Quench rates to 100°C or below may be very rapid (few seconds in piston-cylinder unit), rapid (one or two minutes for internally heated gas vessels) or rather slow (10 minutes or more for large conventional cold-seal bombs). Some isotopic exchange may occur during both the heating up and cooling down stages and material may be precipitated during the quench (e.g. O'NEIL et al. (1969) ; MATSUHISA et al. (1979) ; GRAHAM et al. (1980)). For hydrogen isotope experiments the importance of hydrogen diffusion through the capsule walls, with deuterium ($^2\text{H} = \text{D}$) diffusing more rapidly than hydrogen (^1H) under some conditions, must be considered or counteracted by using thick-walled tubing (GRAHAM et al., 1980).

Solid starting materials may be ultra-fine, being less than a few mi-

TABLE 1. Summary of experimental calibration methods for mineral systems.

Method	Element	System	Remarks	Ref.
1. Direct mineral-fluid exchange experiments	H	Biotite-H ₂ O		1
		Epidote-H ₂ O	No visible recrystallization	2
	C	Calcite-CO ₂		3
		Tholeiitic magma-CO ₂	1120° to 1280°C ; CO ₂ derived from decomposition of oxalic acid	4
		Calcite-H ₂ O	Recrystallization evident	5
	O	Quartz-H ₂ O	Recrystallisation evident	6,7
	S	Sphalerite-HS ⁻		8
2. Direct-mineral-mineral exchange experiments	C	Calcite-Dolomite	Both minerals in common solution	9
	O	Enstatite-Basalt magma	Exchange via O ₂ or CO ₂ ; 1250°-1500°C	10
		Quartz-K-feldspar	Both minerals in common solution ; growth of quartz crystals reported	11
		Sphalerite-Galena	Solution-reprecipitation in aqueous fluid	12
	S	Sphalerite-Galena	Exchange via PS ₂ -buffer	13
3. Crystallization : (a) gel (b) glass	O	Quartz-H ₂ O	Synthesis from silica gel	6
		Muscovite-H ₂ O	Restricted to very limited Trange	14
	O	Jadeite-H ₂ O		15

4. Polymorphic transformation	0	Calcite-H ₂ O	Aragonite → calcite	16
		Quartz-H ₂ O	Cristobalite → quartz	7
5. Synthesis :				
(a) cation exchange	0	Albite-H ₂ O	KFeld+NaCl → NaFeld+KCl	17
		Muscovite-H ₂ O	Paragonite+KCl → Musc+NaCl	14
(b) complete	0	Muscovite-H ₂ O	Kaolinite+KCl → Musc+HCl+H ₂ O	14
		Magnetite-H ₂ O	FeCO ₃ +H ₂ O → Fe ₃ O ₄ +CO ₂ +H ₂	18
		Magnetite-H ₂ O	Fe ₂ O ₃ +H ₂ +(H ₂ O) → Fe ₃ O ₄ +H ₂ O	19
		Quartz-H ₂ O	Hydrothermal synthesis from silicic acid (265°-465°C)	20
		Dolomite-H ₂ O	Calcite → highMgCt → Dolomite solution and reprecipitation	21
		Quartz-Magnetite	Fayalite+H ₂ O → Mt+Qtz+H ₂	22
	S	Galena-S	Pb+S(in excess) → PbS+S	23
6. Precipitation	0	Calcite-H ₂ O	Precipitation of ct by removing CO ₂ from bicarbonate solution (0-25°C)	5,24
	0	Calcite-H ₂ O	Regrowth of animal shell at known temperatures	25

1, SUZUKI & EPSTEIN (1976) ; 2, GRAHAM et al. (1980) ; 3, NORTHROP & CLAYTON (1966) ; 4, JAVOY et al. (1978) ; 5, O'NEIL et al. (1969) ; 6, CLAYTON et al. (1972) ; 7, MATSUHISA et al. (1979) ; 8, KIYOSU (1973) ; 9, SHEPPARD & SCHWARCZ (1970) ; 10, MUEHLENBACHS & KUSHIRO (1974) ; 11, BLATTNER & BIRD (1974) ; 12, CZAMANSKE & RYE (1974) ; 13, KAJIWARA & KROUSE (1971) ; 14, O'NEIL & TAYLOR (1969) ; 15, MATTHEWS et al. (1983a) ; 16, CLAYTON (1959) ; 17, O'NEIL & TAYLOR (1967) ; 18, O'NEIL & CLAYTON (1964) ; 19, BERTENRATH et al. (1973) ; 20, MATTHEWS & BECKINSALE (1979) ; 21, MATTHEWS & KATZ (1977) ; 22, DOWNS et al. (1981) ; 23, GROOTENBOER & SCHWARCZ (1969) ; 24, MCCREA (1950) ; 25, EPSTEIN et al. (1951, 1953).

crons in size (e.g. O'NEIL and TAYLOR, 1967), or tens of microns in section. The grinding techniques may modify the material by increasing the density of imperfections etc. Some materials are natural minerals while others are synthesised minerals which are, in general, not as well crystallized as their natural equivalents. During an experiment the structural state of a mineral such as dolomite or feldspar may undergo modification. Similarly the fO_2 conditions during the run may modify the oxidation state of the mineral thereby modifying its isotopic properties. For hydrogen isotope exchange in iron-bearing amphibole-water systems this fO_2 problem was considered by GRAHAM et al. (1984).

Although the stated fluid phase is water, in many experiments, particularly for the studies prior to the mid-seventies, the initial fluid is in fact an aqueous salt solution (e.g. O'NEIL et al., 1969 ; CLAYTON et al., 1972). Experiments up to 550°C for hydrogen and 275°C for oxygen have shown that the oxygen and hydrogen isotope activity ratio of water may depend on the concentration and the nature of the salt present (SOFER and GAT, 1972 ; TRUESDELL, 1974 ; GRAHAM and SHEPPARD, 1980).

Experimental calibrations of isotopic geothermometers have been performed between 0° and 825°C. However calcite-water is the only system studied over the larger part of this temperature range. Silicate and oxide systems have typically been studied between 250° and 800°C and sulphide systems between 250° and 600°C. The upper temperature limit is primarily determined by the stability of the mineral and/or the working limit of the equipment. The lower temperature limit is dominated by the decreasing rate of exchange and the practical time available for an experiment (generally less than 50 days).

Various criteria have been used to establish the attainment of isotopic equilibrium or the percentage of exchange. For direct mineral-fluid exchange experiments, where the chemical reactions are equivalent for both directions, isotopic equilibrium can be approached from opposite directions. For mineral-mineral exchange reactions this criterion is not necessarily applicable (see below). For mineral-fluid experiments where equilibrium is only approached and not attained an extrapolation technique is used (NORTHROP and CLAYTON, 1966). To apply this method two or more capsules containing the same mineral phase (identical grain size, isotopic composition, imperfections, etc.) and comparable fluid phase except for its isotopic composition are run under identical P-T time conditions.

This technique assumes that the measured amount of exchange is directly proportional to the distance the system is from isotopic equilibrium (i.e.

the percent of exchange is the same for all capsules in the same group). Note that it does not imply that the rate of exchange is constant during the reaction. This extrapolation method has been widely used in oxygen and hydrogen isotope studies and particularly for the lower temperature runs. However the predicted "equilibrium" fractionation is often larger than the actual equilibrium value particularly if the percent of exchange is not very high - less than about 50 % (MATSUHISA et al., 1978).

An additional complication, which perhaps has been underestimated in the literature, is that the NORTHROP-CLAYTON technique does not necessarily apply to minerals which contain more than a single structural site for the element such as oxygen in micas and hydrogen in chlorites and serpentines, etc. (O'NEIL and TAYLOR, 1969 ; SUZUOKI and EPSTEIN, 1976 ; SHEPPARD, 1980 ; GRAHAM et al., 1980). For example SHEPPARD (1980) has suggested that the difficulty of reconciling the experimental hydrogen isotope fractionation data between serpentine and water of SAKAI and TSUTSUMI (1978) with data on natural serpentines at temperatures below 300°C could be a consequence of errors in the calculated apparent equilibrium fractionation factor for incomplete exchange in the experiments for $T \leq 300^\circ\text{C}$ (18 to 87 % exchange). The two principal types of hydrogen in serpentine exchange at different rates with the solution and have different isotopic compositions (see also HAMZA and EPSTEIN, 1981). An alternative explanation is that hydrogen isotope equilibrium is rarely preserved in some natural mineral assemblages at temperatures close to the temperatures of formation of the minerals.

An important modification of the NORTHROP and CLAYTON (1966) technique has been introduced by MATSUHISA et al. (1978) and MATTHEWS et al. (1983b) whereby the oxygen isotope equilibrium fractionation factor and the percent of isotopic exchange are measured for each individual capsule. This three-isotope exchange method is illustrated schematically in Fig. 6. The initial $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation for the mineral-water system is selected to be very close to the presumed equilibrium value. In contrast the initial $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation is chosen to be very different from the equilibrium value. In this way the change in the $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionations sensitively monitor the extent of isotopic exchange while the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ variations closely bracket the equilibrium value enabling accurate determination of its value. (This method determines mass spectrometrically the two oxygen isotope compositions ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) on very pure oxygen gas). The combination of the three-isotope exchange method with the use of high pressures to accelerate the rate of exchange is thus an important technical innovation in experimental calibration.

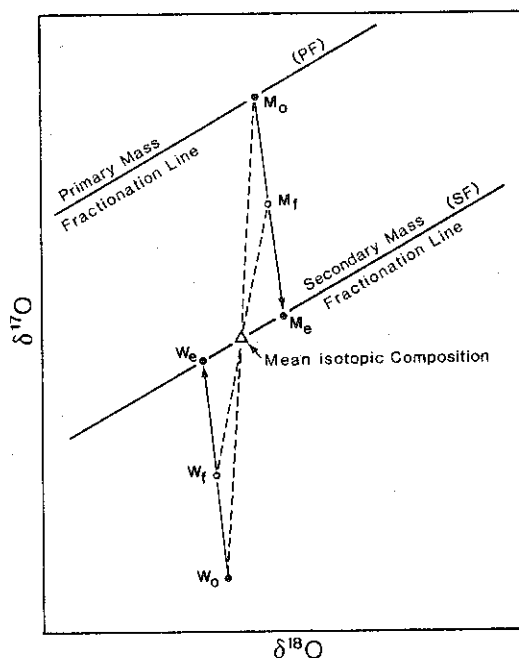


Figure 6 - Schematic diagram of the three-isotope exchange method. Natural samples plot on the primary mass fractionation line (PF) with slope of 0.52 (MATSUHISA et al., 1978). Initial isotopic compositions are mineral (M_0) on PF and water (W_0) which is well removed from equilibrium with M_0 in $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ but very close to equilibrium with M_0 in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Complete isotopic equilibrium for the exchange reaction is defined by a secondary mass fractionation line (SF) parallel to PF and passing through the bulk isotopic composition of the mineral plus water system. Isotopic compositions of partially equilibrated samples are M_f and W_f and completely equilibrated samples are M_e and W_e . Values for M_e and W_e can be determined by extrapolation from the measured values of M_0 , M_f , W_0 and W_f (after MATTHEWS et al., 1983b).

All of the non-direct exchange techniques, numbers 3 to 6 in Table 1, involve the destruction and creation of phases. Direct criteria for the attainment of equilibrium are less evident and kinetic isotope effects may accompany the synthesis of the final mineral phase. Therefore considerable caution has to be exercised in interpreting the fractionation data for such experiments. Arguments for equilibrium are often based on observed systematic isotope results arrived at by different experimental procedures. These diverse indirect methods have usually been resorted to because the rate of isotopic exchange for the simple mineral-fluid system is so sluggish. However kinetic isotope effects can also be

associated with the direct mineral-fluid exchange experiments (MATTHEWS et al., 1983a) because the actual experiment departs from the strict conditions of an ideal exchange reaction.

Many of the experiments designed to calibrate an isotopic thermometer yield important ancillary information concerning the kinetics and mechanisms involved in the isotopic exchange reaction (e.g. Fig. 2). Such information can not only greatly assist in the interpretation of the fractionation data in terms of a temperature calibration but it can also contribute to an understanding of mineral-fluid interaction processes and retrograde exchange problems in natural systems (e.g. O'NEIL and TAYLOR, 1967 ; MATSUHISA et al., 1978 ; YUND and ANDERSON, 1978 ; GRAHAM, 1981 ; MATTHEWS et al., 1983b ; GRAHAM et al., 1984).

2-1 Direct exchange experiments : Ideally to determine an isotopic equilibrium constant a simple direct exchange reaction is required, such as equation [7], where no phase is created or destroyed during the exchange process. In this situation kinetic isotope effects can be avoided. This method, Table 1, numbers 1 and 2, has been used for all four elements for a wide variety of systems. It has been the dominant method for studies on hydrogen isotope exchange (e.g. GRAHAM et al., 1984) and the most recent oxygen isotope exchange experiments (e.g. MATTHEWS et al., 1983a, b, c). Also all the magma-mineral and magma-aqueous or CO_2 fluid studies have used this method.

In the simplest case the grain size remains constant and volume diffusion of the element is the mechanism for isotopic exchange between mineral and fluid. This may be the case for the hydrogen isotope exchange experiments (SUZUOKI and EPSTEIN, 1976 ; GRAHAM et al., 1980, 1984 ; GRAHAM, 1981). Starting materials and run products were examined under a microscope but they were not examined by more refined techniques such as scanning electron microscopy (see MATTHEWS et al., 1983a, b). In many of the other hydrothermal experiments the grain size was observed to change due to mechanical breakdown (e.g. feldspars), recrystallization and/or solution-reprecipitation processes. The rate of isotopic exchange in such heterogeneous systems will vary with time and kinetic isotope effects cannot be totally dismissed (MATTHEWS et al., 1983a). The mechanism of exchange may vary during the course of the experiment. For the calcite- H_2O and quartz- H_2O systems oxygen isotope exchange is dominated, at least initially, by Ostwald ripening recrystallization mechanism - dissolution of finer grains and growth of larger grains (CHAI, 1974 ; ANDERSON and CHAI, 1974 ; MATSUHISA et al., 1978 ; MATTHEWS et al., 1983a, b, c). On the other hand for feldspar- H_2O , oxygen exchange by diffusion is the dominant process rather than dissolution and redeposition.

It should be noted that even for direct mineral-H₂O exchange reactions the various phases are not initially in chemical equilibrium with each other. During the early stages of the experiment a fraction of the mineral dissolves, not necessarily congruently, to bring the solution into chemical equilibrium with it. Mineral : water ratios are usually such that only one or two percent of the mineral dissolves. Also mineral-mineral fractionations are usually derived from the mineral-H₂O data taking the solutions as equivalent. In many cases this is probably justified insofar as the above dissolution phenomena are minor. Where salts have been added to the water a correction may be necessary (TRUEDELLE, 1974 ; GRAHAM and SHEPPARD, 1980).

Direct mineral-mineral exchange reactions (Table 1, number 2) are considerably more complex than mineral-fluid exchange systems. Exchange between the minerals is usually via a common fluid phase. The two minerals exchange in general at different rates with the fluid. Interpretation of incompletely exchanged experiments is thus complex and the NORTHROP-CLAYTON interpolation technique is not necessarily valid. Criteria for the attainment of equilibrium are less direct as, for example, it is practically impossible to have minerals which are identical in all respects (defect density, surface properties, size distribution, etc.) except for their isotopic composition.

In sphalerite-galena exchange reactions where the sulphides were co-precipitated under a small (3° to 5°C) temperature gradient, the measured isotopic fractionation between the sulphides depended on the nature of the solution, NH₄Cl or NH₄I (CZAMANSKE and RYE, 1974). Such experiments are more complex than "simple" exchange between the minerals because there is solution, transport and precipitation involved. These results emphasize the necessity of knowing something about the mechanism and kinetics of the process in order to interpret the isotopic fractionation data in terms of a temperature calibration.

2-2 Other calibration methods : A number of other approaches have been used to calibrate isotopic geothermometers (Table 1, numbers 3 to 6) some having considerable success. Most of the cautionary remarks presented above apply equally to these indirect methods - possible kinetic isotope effects, criteria for equilibrium, etc. - and these are not repeated here.

2-3 General comments : It is noted that several mineral systems have been studied by more than one experimental method, for example calcite-H₂O, quartz-H₂O, feldspar-H₂O, muscovite-H₂O. A number of such studies for a given system have given consistent isotope fractionations within experimental errors. It is difficult to imagine how such systematic fractionations could be observed if kinetic or

other non-equilibrium isotope effects were important. Nevertheless there are some difficulties which, at present, do not have a satisfactory explanation. Typical results of experimental calibration of some oxygen and hydrogen isotope fractionation factors are shown on Figs. 5, 7 and 8. We note here that the chemical composition of a mineral may have a minor (ortho- versus clinopyroxene ; albite versus orthoclase) or major (anorthite versus albite ; Mg/Fe ratio of biotite for H) effect on the isotopic behaviour of a mineral system. As these figures include data derived from more than a single calibration approach, they will be discussed

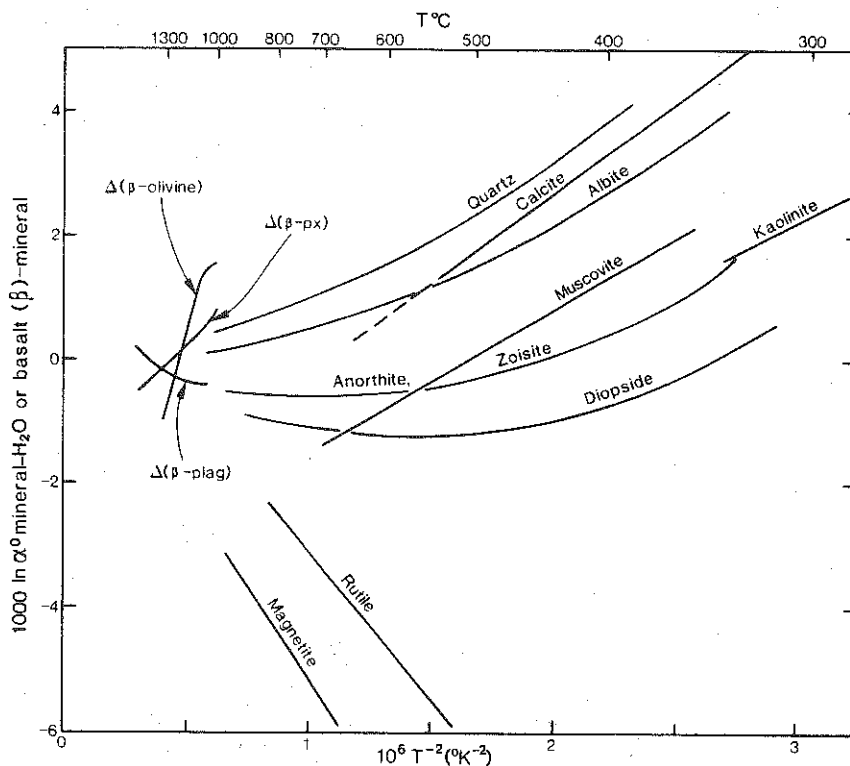


Figure 7 - Experimentally determined oxygen isotope fractionation curves between various minerals and water and basaltic liquid and mineral as a function of temperature. Na feldspar and K feldspar are isotopically indistinguishable (O'NEIL and TAYLOR, 1967). Data from O'NEIL et al. (1969) ; O'NEIL and TAYLOR (1967, 1969) ; MUEHLENBACHS and KUSHIRO (1974) ; KULLA and ANDERSON (1978) ; MATSUHISA et al. (1979) ; KYSER et al. (1981) ; MATTHEWS et al. (1983a, c). The calibration of the basalt-mineral fractionation curves is based on experimental data and application of various chemical thermometers (KYSER et al., 1981).

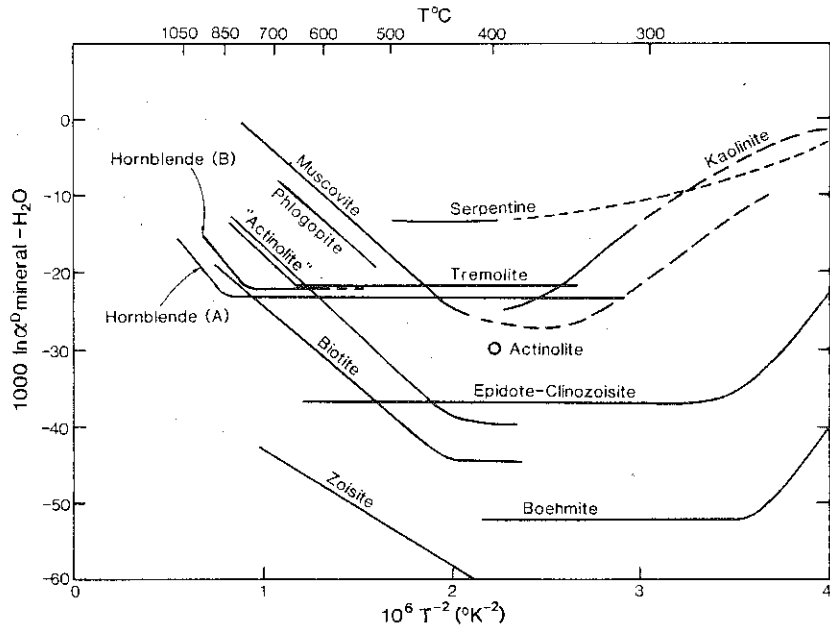


Figure 8 - Experimentally determined mineral-water hydrogen isotope fractionation curves. Data from SUZUOKI and EPSTEIN (1976) ; SAKAI and TSUTSUMI (1978) and GRAHAM et al. (1980, 1984). Dashed lines are (1) for serpentine : based on incomplete exchange experiment data ; (2) for muscovite and kaolinite : based on empirical calibrations (LAMBERT and EPSTEIN, 1980). Hornblende (A) = ferroan pargasitic hornblende ; Hornblende (B) = pargasite (GRAHAM et al., 1984) ; "Actinolite" = amphibole of less well-defined composition (SUZUOKI and EPSTEIN, 1976).

below after the presentation of all of the other methods.

3 - Empirical calibrations

Isotope fractionations can be "calibrated" from measurements of natural assemblages, either mineral-mineral or mineral-fluid, for which formation temperatures have already been estimated. The temperature information can be considered to be of three kinds : (1) direct measurement of temperature, (2) application of another geothermometer such as fluid inclusion microthermometry or a chemical or cation thermometer, or (3) application of an independently calibrated isotopic geothermometer.

3-1 Direct temperature measurement : The isotopic fractionation between two coexisting phases from an actual system can be determined along with a direct measurement of the temperature. Such environments include the active geothermal systems, modern soil zones, oceanic and lake environments, etc. (Table 2). Addi-

tional information is required to demonstrate that the measured isotopic fractionation represents the equilibrium value and that the equilibrium fractionation was attained at the measured temperature. Evidence for equilibrium often rests more on observed systematic relationships than rigorous proof. In geothermal wells the directly measured temperature may not necessarily be identical to the before-drilling temperature or the temperature at the time of mineral formation. The results must therefore be treated with some caution.

For a given mineral system this approach may only yield one or two temperature "calibrations" of the isotopic fractionations. By itself it may not therefore give the nature of the temperature dependence of the fractionation factor. However the temperatures of many of these empirical calibrations (Table 2) are outside of the temperature range where equilibrium can be readily attained during a laboratory experiment. Hence the calibration point is often of great interest. The method has been used most widely for the calibration of hydrogen and oxygen isotope fractionations.

3-2 Other thermometers : The temperature of formation of a number of mineral-mineral pairs can be determined from an associated chemical or cation geothermometer or by fluid inclusion microthermometry. Table 2 summarises the mineral systems whose isotopic fractionations have been calibrated by this approach. Evidence for both the attainment of isotopic equilibrium and the simultaneous quenching in of the isotopic and chemical thermometers at the same temperature is necessary but, in practice, may be difficult to find unambiguously.

3-3 Calibration against another isotopic geothermometer : This method can be considered as a special case of the preceding one. The "temperature calibration" of an isotopic fractionation is determined from an associated isotopic geothermometer which has been independently calibrated. For example, a calibration of the plagioclase-clinopyroxene (or clinopyroxene-magnetite) oxygen isotope fractionation can be derived from the experimentally calibrated plagioclase-magnetite thermometer (Fig. 9) (ANDERSON et al., 1971).

The three mineral (X, Y, Z) concordancy diagram - $10^3 \ln \alpha_{X-Y}$, versus $10^3 \ln \alpha_{X-Z}$ or $10^3 \ln \alpha_{Y-Z}$ - like Figure 9 has been very widely used to establish or seek the thermometric relationships among three or more coexisting minerals (TAYLOR, 1968 ; TAYLOR and COLEMAN, 1968 ; SHIEH and TAYLOR, 1969 ; SCHWARCZ et al., 1970 ; ANDERSON et al., 1971 ; SHEPPARD et al., 1971 ; DEINES, 1977 ; HOERNES and FRIEDRICHSSEN, 1978 ; and others).

Correct application of this diagram necessitates that one of the three isotopic thermometers, any two of which are independent, has been precisely cali-

TABLE 2. Summary of empirical calibrations of mineral isotopic fractionations.

System	Element	Temperatures	Remarks	References
<u>A. Direct temperature measurement</u>				
Calcite-H ₂ O	O	7°- 31°C	Marine shells and associated sea water	EPSTEIN et al. (1951)
Epidote-H ₂ O	H	90°- 320°C	Geothermal wells : Reykjanes, Salton Sea, Wairakei	GRAHAM & SHEPPARD (1980)
Gibbsite-H ₂ O	H ₂ O	15°± 10°C	Weathering zones, Quaternary	LAWRENCE & TAYLOR (1971)
Kaolinite-H ₂ O	H ₂ O	15°± 10°C	Weathering zones	SAVIN & EPSTEIN (1970)
"	H ₂ O	60°- 80°C	Hydrothermal, Yellowstone	SHEPPARD et al. (1969)
"	H	65°- 280°C	Geothermal well : Valles Caldera	LAMBERT & EPSTEIN (1980)
Magnetite-H ₂ O	O	9°C	Chiton "teeth" and associated sea water	O'NEIL & CLAYTON (1964)
	O	112°, 175°C	Geothermal : wairakei	BLATTNER et al. (1983)
Montmorillonite-H ₂ O	H ₂ O	15°± 10°C	Sedimentary clays	SAVIN & EPSTEIN (1970)
"	H ₂ O	15°± 10°C	Weathering zones, Quaternary	LAWRENCE & TAYLOR (1971)
Quartz-Adularia	O	275 ± 20°C	Geothermal : Broadlands	BLATTNER (1975)
Quartz-Calcite	O	275 ± 20°C	" "	" "
Quartz-Ilite	O	160°- 270°C	Geothermal : Broadlands	ESLINGER & SAVIN (1973)
Sphalerite-Galenite	S	274°C	Geothermal : Broadlands ; fluid inclusion Th = 273 ± 10°C	CZAMANSKE & RYE (1974)
<u>B. Chemical thermometer</u>				
Calcite-Graphite	C	600°- 800°C	K-feldspar-plagioclase and magnetite-ilmenite thermometers	VALLEY & O'NEIL (1981)
Dolomite-Calcite	C,O	200°- 650°C	Mg-calcite solvus thermometer	SHEPPARD & SCHWARZ (1970)
Pyroxene-Olivine	O	855°-1300°C	Various chemical thermometers	KYSER et al. (1981)
Quartz-Cassiterite	O	100°- 500°C		in BORSHCHEVSKIY et al. (1978)

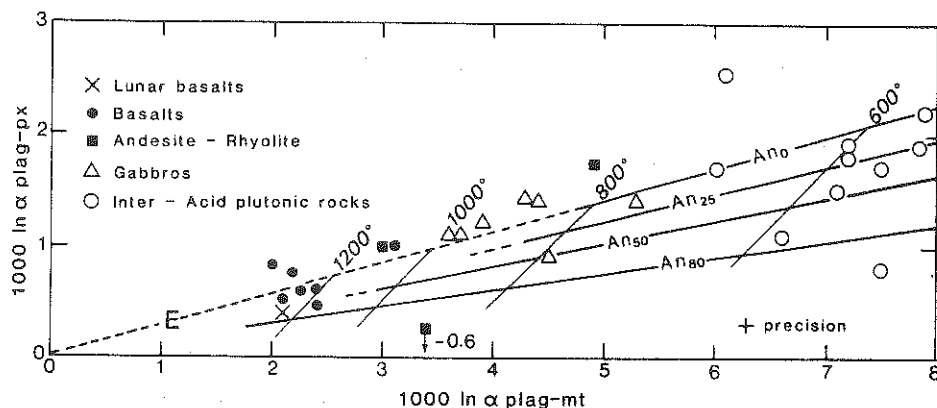


Figure 9 - Oxygen isotope concordancy diagram ($1000 \ln \alpha_{\text{plag-px}}$ versus $1000 \ln \alpha_{\text{plag-mt}}$) for the triplet plagioclase-pyroxene-magnetite. Solid lines : experimental calibration taking into account the anorthite content of plagioclase (MATTHEWS et al., 1983a). Dashed line E : empirical curve of ANDERSON et al. (1971). Data from GARLICK (1966); TAYLOR (1968); WILSON et al. (1970); ANDERSON et al. (1971); MATSUHISA (1979); KYSER et al. (1981).

brated by laboratory methods and that the three minerals are in isotopic equilibrium. Systematic fractionations among the three minerals are not sufficient evidence for isotopic equilibrium (DINES, 1977). For example a suite of samples can give isotopic fractionations which on a concordancy diagram plot along a smooth curve passing through the zero as a consequence of differential isotopic exchange during retrograde processes. In the past, as exemplified in many of the references above, systematic isotopic fractionations among three or more minerals have probably been considered to represent equilibrium relationships too readily. This is perhaps because not even one of the three isotopic thermometers has been precisely calibrated or that different schools are not in agreement over the calibration. This latter problem is often centred about the quartz calibration (e.g. TAYLOR, 1974; MATSUHISA et al., 1979).

3-4 Combined methods : A set of mineral- H_2O oxygen isotope fractionation expressions (quartz, feldspar, muscovite, magnetite) for temperatures between 500° and 800°C have been proposed by BOTTINGA and JAVOY (1973). These calibration relations were derived using a combination of methods - theoretical considerations, published experimental data, and observed fractionation systematics among natural minerals. In addition to rederiving fractionation expressions from the experimental data, a number of mineral systems (pyroxene, olivine, garnet, biotite, amphibole, ilmenite) were thus "calibrated" in the absence of laboratory data (BOTTIN-

GA and JAVOY, 1975).

Fractionations between anhydrous silicates or between anhydrous silicate and magnetite were described by equations of the form :

$$1000 \ln \alpha_{X-Y} = BT^{-2} \quad [22]$$

Where phase X or Y is water or an hydrous silicate the fractionation equation took the form :

$$1000 \ln \alpha_{X-Y} = A + BT^{-2} \quad [23]$$

The general theoretical basis of such equations (see Equ. 19 to 21) were discussed above. A number of limitations were pointed out including their applicability to a rather restricted temperature range.

The Bottinga and Javoy (1975) fractionation equations have been widely applied to igneous and metamorphic rocks. This is probably because the derived isotopic temperatures seemed geologically reasonable and a relatively high degree of concordancy was observed among the isotopic temperatures derived from the different mineral pair fractionations. However the degree of concordancy is in part a consequence of their method of deriving some of the equations.

As noted by BOTTINGA and JAVOY (1973) several of their proposed mineral-H₂O fractionation expressions were different from those proposed by the experimentalists who performed the laboratory calibrations. In particular the Bottinga and Javoy quartz-water relation was based on all of the experimental data including the values derived from the partial exchange experiments (The similar relationship of TAYLOR in WENNER and TAYLOR (1971) was based principally on the partial exchange results). "Equilibrium" fractionations calculated from the partial exchange experiments using the Northrop and Clayton extrapolation technique typically yield values which are larger than those derived from complete exchange data (MATSUHISA et al., 1979).

The difference between the Bottinga and Javoy quartz-H₂O relation (or that of Taylor) and the CLAYTON et al. (1972) and MATSUHISA et al. (1979) relations derived from complete equilibration measurements is important. First, quartz is commonly used as one of the minerals of an isotopic geothermometer. Secondly, for a given value of the quartz-H₂O fractionation the Bottinga and Javoy relation gives an isotopic temperature which is from 0 to 50°C higher for temperatures of 650° to 450°C respectively. However temperature differences among mineral-mineral fractionations may be even larger. A quartz-muscovite fractionation which gives 600°C on the Bottinga and Javoy temperature scale gives a temperature about 150°C lower using the O'Neil and Taylor (1969) and Matsuhisa et al. (1979)

experimental calibration.

When the quartz-H₂O fractionation relation derived from the complete exchange data is adopted then the constant A in equation [23] is no longer a constant for anhydrous minerals. In this case the calibration relationships proposed by BOTTINGA and JAVOY (1973) can no longer be considered tenable.

4 - Comparison of the calibration methods

The wide variety of approaches - theoretical, experimental, empirical - applied to the calibration of isotopic fractionations have been summarised above. Each approach has contributed to the subject and comparison of the results obtained by different methods for the same system has greatly benefited the discipline.

Unquestionably the theoretical analysis of measured spectroscopic data has dominated the determination of the fractionation curves for gaseous substances for the isotopes of hydrogen, carbon, oxygen and sulphur over the complete geological temperature scale. Model calculations for carbon, oxygen and sulphur isotope partitioning in mineral systems have played only a subsidiary role in quantitative isotopic calibration. This is for multiple reasons - lack of spectroscopic data of sufficient quality, complexity of the treatment, and because of the difficulties of assessing the uncertainties associated with the large amount of data interpretation. However such theoretical methods are likely to play an ever increasing role in improving the quality of the basis for extrapolating the experimental fractionation data outside of the practical laboratory temperature range. For hydrogen isotope fractionations in mineral bearing systems there is a complete lack of adequate theoretical methods.

For mineral systems the laboratory determination of the fractionation relations, and in particular from direct complete exchange experiments, has played a crucial role for the isotopes of hydrogen, oxygen, sulphur and, to a very much lesser extent, carbon. However this method may be limited, for practical reasons, to only a fraction of the natural temperature range of the mineral concerned.

A certain care has to be exercised when mineral-H₂O oxygen isotope fractionation data based on different analytical methods are compared or when deriving mineral-mineral fractionations from mineral-H₂O data. The indirect method of determining the isotopic composition of H₂O by analysing CO₂ in equilibrium with the H₂O is subject to uncertainties in the value of the CO₂-H₂O fractionation factor. Two values have been widely used for this factor : 1.0407 and 1.0412, with a difference of about 0.5 % (see FRIEDMAN and O'NEIL, 1977). Thus

when comparing among different data sets or deriving mineral-mineral fractionations from mineral-H₂O data a single value for the CO₂-H₂O fractionation factor must be selected.

The various empirical methods have made an essential contribution to the calibration problem of several mineral systems, although considerable care must be exercised in applying the results. For a number of systems, e.g. kaolinite-H₂O, no satisfactory experimental calibration of the hydrogen isotope fractionation factor exists at present. For other systems, e.g. epidote-fluid (for H), or pyroxene-olivine (for O), the empirical data complement the existing experimental data and thus contribute to our overall understanding of the natural systems.

In a number of cases two or more approaches have been applied. For example, for the system calcite-H₂O, theoretical, experimental and empirical methods (see Tables 1 and 2 ; KIEFFER, 1981) have given coherent results. Similarly for sphalerite-galena more than one method has given mutually consistent results.

For certain systems comparison among two or more different methods of calibration have given less satisfactory results. This problem is particularly important for oxygen isotope partitioning in silicate systems because of their great geothermometric interest. The quartz-K-feldspar fractionation illustrates the problem although this isotopic geothermometer is not a very sensitive couple. (In contrast it is very sensitive to disequilibrium processes). At 275°C the laboratory determined fractionation of 1.7‰ (MATTHEWS et al., 1983a) is grossly discordant with that of 3.3‰ derived from the direct measurements on fissure-grown quartz and adularia from a geothermal well (BLATTNER, 1975). The difference is not understood. It is considered to be too large to be due solely to differences in the structural state of the feldspars although there is little experimental data available to assess this effect. It is possible that the adularia is not in isotopic equilibrium with the fluid as a consequence of its mechanism of crystallization.

As a general rule, many quartz-feldspar fractionations determined on natural mineral assemblages are substantially larger than those derived from the experimental calibration at a geologically reasonable temperature. Assuming isotopic equilibrium is preserved, either many quartz-feldspar assemblages quench at temperatures of 100° to 400°C or more below their temperature of formation or there is a problem with the validity of the experimental results.

For systems containing quartz the α - β transition needs to be considered. The theoretical calculations of KAWABE (1978) predict a 1.5‰ depletion of

^{18}O in α -quartz relative to β -quartz at 573°C. Experiments conducted at 2 kbar (β field) and 15 kbar (α field) at 700°C give no measurable fractionation ($< 0.14\%$) (MATSUHISA et al., 1979). Comparing results at 600°C, using two different experimental systems with therefore probably larger overall analytical uncertainties, gives a difference of 0.4%. (CLAYTON et al., 1972 ; MATSUHISA et al., 1979). Isotope effects due to the α - β transition are considered to be negligible or at least of secondary importance.

For quantitative isotopic thermometry, differences of a few tenths to one per mil can radically change the value of the derived temperature. Thus the more general popularity of the empirical calibrations of TAYLOR (1967) and BOTTINGA and JAVOY (1973) for quartz-bearing systems compared with the calibrations preferred by Clayton and his co-workers (CLAYTON et al., 1972 ; MATSUHISA et al., 1978, 1979 ; MATTHEWS et al., 1983a) is largely because they give, at least apparently, more coherent isotopic temperatures whose values are comparable to those using other thermometers. Application of these experimental results poses many interpretive problems. For example, if isotopic equilibrium is frozen in, what is the geological significance of a temperature tens to hundreds of degrees lower than the inferred temperature of formation, etc. However it must be emphasised that experimental studies such as those of MATTHEWS et al. (1983a, b) are exemplary in the attention given to their conception and execution. Certainly for the system quartz-alkali feldspar the evidence, at present, strongly favours extensive retrograde reequilibration or plain disequilibrium due to differential exchange processes. Nevertheless interpretation of the oxygen isotope fractionation data for certain experimental systems, for example anorthite- H_2O , is less clear (MATTHEWS et al., 1983a).

In concluding this section on calibration methods an idea should be given concerning the uncertainties associated with the derivation of a temperature from the calibration curves such as Fig. 7. Taking the typical average analytical uncertainty in the measured oxygen isotope fractionation between two minerals as $\pm 0.15\%$ the temperature uncertainty in the temperature range of 500 to 700°C is on the order of $\pm 10^\circ\text{C}$ for quartz-magnetite (or ilmenite), $\pm 25^\circ\text{C}$ for quartz-pyroxene and $\pm 100^\circ\text{C}$ for quartz-alkali feldspar. In addition there are uncertainties associated with the calibration curve which is drawn through the experimental points. Uncertainties here are much harder to quantify and may vary irregularly with temperature (see. Fig. 5 in MATTHEWS et al., 1983a). The curves are usually within 0.2% of the experimental point, although anorthite is outside of this limit at 700°C.

VIII - ISOTOPIC GEOTHERMOMETRY

In practice isotopic geothermometry requires in general the following information :

- 1) isotopic composition of two, or preferably three, or more co-existing phases containing the element of interest,
- 2) evidence for the attainment and preservation of isotopic equilibrium,
- 3) calibration of the isotopic fractionation among the phases as a function of temperature and chemical composition,
- 4) chemical composition of the minerals. This applies in particular to plagioclases (for O) and micas and amphiboles (for H).

Requirements 1 and 4 are measured ; 3, the calibration, either exists quantitatively, qualitatively or not at all. Demonstrating the preservation of isotopic equilibrium is more or less evident. Initial inspection of the textures and state of the minerals in a thin section can be extremely rewarding. An additional approach, not without its pitfalls, has been to analyse three or more minerals to see whether the two or more independent isotopic thermometers give concordant temperatures. If the isotopic temperature is geologically feasible (equal to or less than the maximum possible temperature of formation as, for example, given by phase equilibria studies) then such concordant temperatures are excellent criteria for isotopic equilibrium. Because a precise calibration is (or was) lacking for some of the mineral pairs, a three mineral concordancy diagram (see Fig. 9) has been commonly used to look for systematic isotopic fractionations in a suite of samples. The application of the concordancy diagram was discussed above. It is recalled that a point which plots on the smooth curve derived from systematic isotope fractionations among the three minerals and which passes through the zero point is not necessarily an equilibrium mineral assemblage. However points which plot off are definitely out of equilibrium assuming the curve has been well calibrated. In the absence of a laboratory calibration of the triplet curve derivation of the "equilibrium" curve which must pass through the origin may require good geological judgement. The regression line, obtained from the best correlation, often does not pass through the zero point (DEINES, 1977) and thus may have little or no geological significance.

It is noted that isotopic fractionation factors which do not vary appreciably with variations of the temperature, and thus are not very sensitive thermometers (e.g. quartz-alkali feldspar for oxygen or muscovite-biotite for hydrogen) are in general very sensitive to perturbation processes such as diffe-

rential or retrograde exchange during the cooling history or other non-equilibrium processes. Although such processes can prevent the direct derivation of isotopic temperatures they do alert the interpreter to the fact that the mineral assemblage records a complex history.

We note that although a small perturbation of the isotopic composition of one or more of the minerals from the equilibrium value can completely prevent quantitative geothermometry, it often does not prevent the semi-quantitative calculation of the isotopic composition of the associated fluid (H, C, O, S) using the mineral-fluid isotopic fractionation factor and a temperature derived from another thermometer (see RYE and OHMOTO, 1974 ; TAYLOR, 1974, 1979 ; SHEPPARD, 1977 ; OHMOTO and RYE, 1979 for reviews).

Isotopic temperatures which are substantially ($> 50^{\circ}\text{C}$) less than the inferred formation temperature and/or disequilibrium relationships among the minerals are most commonly observed in (1) plutonic and metamorphic rocks where the cooling history was inevitably long and complex, (2) hydrothermal and diagenetically altered sedimentary rocks where the minerals are either not cogenetic or did not crystallise or precipitate in equilibrium with a common fluid, and (3) sedimentary rocks where the minerals are of mixed origin - detritic, authigenic, diagenetic, etc.

The following sections summarise the principal areas of application of isotopic geothermometry to natural systems. No attempt is made to synthesise the results for each area because these depend in part on the nature and state of the calibration data. Nevertheless a number of selected results are presented to indicate the types of application that have been made and where future research is required. The references given should enable the reader to enter the specific subject of his interest.

1 - Igneous rocks

Rapidly crystallised or quenched volatile-poor igneous rocks such as lunar basalt, volcanic rocks, basaltic achondrites, etc. with very little or no textural evidence for alteration commonly record oxygen isotope temperatures comparable to values derived from direct measurements and other thermometers. (e.g. GARLICK, 1966 ; TAYLOR, 1968 ; ONUMA et al., 1970, 1972 ; TAYLOR and EPSTEIN, 1970 ; ANDERSON et al., 1971 ; CLAYTON et al., 1971 ; KYSER et al., 1981). Some of these results have been presented on the concordancy diagram, Fig. 9. Mantle derived ultramafic nodules apparently give similarly high or higher isotopic temperatures than basalts (KYSER et al., 1981) based on the calibration of the oxygen isotope fractionations against various chemical or cation thermometers (Fig.

5, Table 2). Despite the fact that the sensitivity of isotopic thermometers decreases in general with increasing temperature much useful temperature and other data can be derived from the isotopic fractionations in such high temperature rocks (e.g. KYSER et al., 1981, 1982).

Plutonic rocks typically record a much more complex isotopic behaviour than volcanic rocks. Systematic fractionations among the minerals may be observed on a triplet concordancy diagram (Fig. 9). Where there is possible evidence for equilibrium fractionations the isotopic temperature is commonly substantially lower (> 50 to 100°C) than the solidus temperature. Other samples give obvious evidence for disequilibrium isotope fractionations. Many such cases of subsolidus exchange in plutonic rocks from both the continental and oceanic crust are now known to be associated with the interaction of the hot igneous rock with a large scale convecting meteoric- or seawater- hydrothermal system (TAYLOR, 1968, 1974, 1978 ; SHEPPARD et al., 1969, 1971 ; TAYLOR and FORESTER, 1971 ; SHEPPARD and TAYLOR, 1974 ; MAGARITZ and TAYLOR, 1976 ; FORESTER and TAYLOR, 1977 ; HEATON and SHEPPARD, 1977 ; GREGORY and TAYLOR, 1981 ; CRISS and TAYLOR, 1983 ; TURPIN and SHEPPARD, 1983 ; and others). In several of the above studies, systematics among the mineral-mineral isotopic fractionations were related to textural and mineralogical alteration features. However much remains to be done concerning the interpretation of subsolidus isotopic fractionations in terms of meaningful temperatures and geologically significant events.

Isotopic thermometry in igneous rocks has been dominated by oxygen isotope studies. Hydrogen isotope fractionations between micas and amphiboles are essentially independent of temperature for $T > 500^{\circ}\text{C}$ (Fig. 8) and have therefore not been applied (SUZUOKI and EPSTEIN, 1976 ; GRAHAM et al., 1984).

Silicon isotope fractionations among minerals are approximately one third of concomitant oxygen isotope fractions (DOUTHITT, 1982). They are therefore of little interest for geothermometry.

Sulphur isotope fractionations between igneous sulphate and sulphide have not very often been reported in detail for unaltered rocks (SCHNEIDER, 1970 ; SAKAI et al., 1982). Recently reported sulphur isotope fractionations between sulphate and sulphide in unaltered basalts, which solidified under sufficient pressure to prevent degassing, are large and consistent with a close approach to isotopic equilibrium at magmatic temperatures (SAKAI et al., 1982). A number of thermometric applications are thus possible to igneous rocks. Carbon isotope thermometry has not been developed for igneous rocks.

2 - Metamorphic rocks

There have been a large number of carbon and oxygen isotope studies of metamorphic mineral assemblages where at least part of the objective was to obtain isotopic temperatures (JAMES and CLAYTON, 1962 ; TAYLOR et al., 1963 ; GARLICK and EPSTEIN, 1967 ; TAYLOR and COLEMAN, 1968 ; SHIEH and TAYLOR, 1969a, b ; SCHWARCZ et al., 1970 ; SHEPPARD and SCHWARCZ, 1970 ; VOGEL and GARLICK, 1970 ; WILSON et al., 1970 ; WENNER and TAYLOR, 1971 ; ESLINGER and SAVIN, 1973b ; FOURCADE and JAVOY, 1973 ; BLACK, 1974 ; HOERNES and FRIEDRICHSEN, 1974, 1978, 1980 ; SHIEH and SCHWARCZ, 1974 ; LUSK et al., 1975 ; O'NEIL and GHENT, 1975 ; FREY et al., 1976 ; HOEFS and FREY, 1976 ; RYE et al., 1976 ; TAYLOR and O'NEIL, 1977 ; HOERNES and HOFFER, 1978 ; VALLEY and O'NEIL, 1981 ; RUMBLE and SPEAR, 1983 ; KREULEN and VAN BEEK, 1983 ; WADA and SUZUKI, 1983 ; WILSON and BAKSI, 1984 and others). Hydrogen and sulphur isotope fractionation studies have not contributed particularly to isotopic geothermometry.

The oxygen isotope analysis of rock-forming minerals from metamorphic rocks has shown that there is a consistent order of relative ^{18}O enrichment (GARLICK and EPSTEIN, 1967). The sequence in decreasing tendency to concentrate ^{18}O is :

quartz, dolomite,
alkali feldspar, calcite, aragonite,
muscovite, kyanite,
anorthite,
glaucofanite, staurolite,
lawsonite,
garnet, pyroxene,
biotite,
chlorite,
ilmenite, rutile,
magnetite.

Although systematic variations of isotopic fractionations among minerals with metamorphic grade are a necessary requirement for equilibrium they are not by themselves evidence for the retention of isotopic equilibrium. Application of the most recent laboratory calibration curves (Figs. 7 and 8) suggests that isotopic equilibrium is not in general frozen in among the principal minerals at the peak metamorphic temperature. Fig. 10 presents many of the laboratory calibrated fractionation curves, as a function of temperature, which are applicable to metamorphic rocks. The quartz-diopside curve probably closely represents the com-

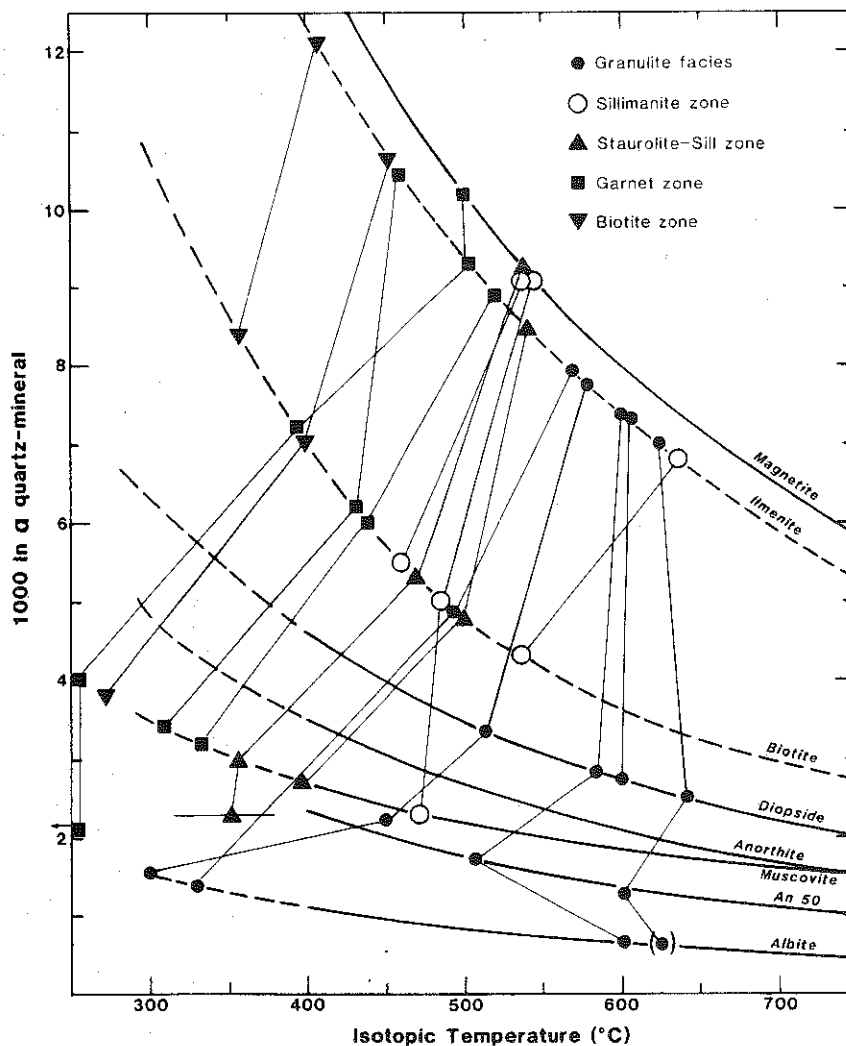


Figure 10 - The oxygen isotope geothermometers plotted as $1000 \ln \alpha$ versus temperature in $^{\circ}\text{C}$, where α is the quartz-mineral fractionation factor. Solid curves are experimentally determined; the dashed extension towards lower temperature is extrapolated (MATTHEWS et al., 1983a; O'NEIL and TAYLOR, 1969). The tentative biotite curve is from the experimental data of BERTENRATH and FRIEDRICHSEN (1975) which have not been published in detail. The quartz-ilmenite curve is derived from the quartz-magnetite curve and the systematic fractionations observed between magnetite and ilmenite (GARLICK and EPSTEIN, 1967). Fractionation data for co-existing minerals, which are connected by solid lines, are from WILSON and BAKSI (1984) for granulite facies samples and GARLICK and EPSTEIN (1967) for others. Note that anorthite content of plagioclase is taken into account. Analytical error is given approximately by size of symbol.

mon clinopyroxene and orthopyroxene minerals but not jadeite (MATTHEWS et al., 1983a). The biotite curve is based on data which has never been published in detail and the ilmenite curve is derived from the observed consistent fractionation between ilmenite and magnetite and the experimentally determined magnetite water curve. The mineral fractionations plotted on Fig. 10, come from a wide variety of metamorphic conditions and, although selected, can be considered as typical of metamorphic mineral fractionations. Apart from the relatively anhydrous granulite facies samples, isotopic temperatures among all of the minerals are not in general concordant (Minerals such as garnet which have not been calibrated in the laboratory are excluded from this discussion despite the fact that observed mineral-garnet fractionations are often very systematic (GARLICK and EPSTEIN, 1967 ; TAYLOR and COLEMAN, 1968) and therefore could be in equilibrium with other minerals such as quartz, ilmenite, etc.). We note that quartz-magnetite and/or ilmenite fractionations give systematically higher isotopic temperatures than most other quartz-mineral pairs with, in part, the exception of quartz-pyroxene. A difference of one to two hundred degrees is observed between many quartz-feldspar and/or muscovite isotopic temperatures and the quartz-magnetite and/or ilmenite temperatures.

The five granulite facies samples, which come from the Fraser Range, Western Australia, are considered to have had a peak metamorphic temperature of about $\sim 850^{\circ}\text{C}$ based on phase equilibria considerations and some chemical thermometers (WILSON and BAKSI, 1984). The quartz-ilmenite, quartz-biotite and quartz-pyroxene temperatures, although approximately concordant, are therefore probably two hundred degrees or so too low. Some of the other quartz-magnetite or ilmenite temperatures may also be low relative to peak metamorphic temperatures. If it is assumed that the quartz-Fe-Ti oxide fractionations closely represent the equilibrium values then the discordant quartz-biotite or quartz-muscovite, etc. fractionations are a result of differential retrograde exchange of biotite, muscovite and feldspar. Quartz-biotite, quartz-muscovite, quartz-feldspar "temperatures" therefore have little or no physical significance by themselves. Differential retrograde exchange of all minerals seems more probable. In certain circumstances it may be possible to derive thermal and other information from the degree of discordance (see Fig. 11 below).

Fig. 10 shows that the tie-lines between the same two mineral-mineral fractionations have strikingly similar slopes. This suggests that the rate limiting step for the different retrograde reactions varies in a systematic way for a given mineral. Thus observing essentially identical oxygen isotope fractionations

between the same two minerals from a number of related sample localities may be more a consequence of such systematic retrograde exchange processes than a test for equilibrium. Once again this emphasizes that systematic fractionations observed on triplet concordancy diagrams must be interpreted as temperatures with extreme care, particularly if one or more of the mineral pair fractionations has not been independently calibrated in the laboratory.

The interpretation of the isotopic fractionations among co-existing minerals in terms of temperature (e.g. Fig. 10) is critically dependent on the choice of the calibration curve. Fig. 10 is essentially based upon laboratory calibrated curves. It must be noted here, however, that use of the empirically derived fractionation curves of Taylor or Bottinga and Javoy (see Combined methods section of Empirical calibrations) drastically reduce the degree of discordancy among the minerals on Fig. 10 to such an extent that many of these samples would give acceptable concordant isotopic temperatures. For example at 400 to 500°C the quartz-alkali feldspar fractionations of BOTTINGA and JAVOY (1973) are about twice as large as those given on Fig. 10. Quartz-muscovite fractionations are similarly large. These quartz-feldspar and quartz-muscovite fractionations therefore give temperatures, which are 100 to 200°C higher than those shown on Fig. 10, if the Bottinga-Javoy "calibrations" are used.

Here the preferred interpretation is to accept the experimental fractionation factors of Fig. 10 and to admit that metamorphic minerals assemblages in general record a complex isotopic exchange history. Certain mineral pairs such as quartz-magnetite or ilmenite and quartz-pyroxene may closely retain their equilibrium fractionations. These can be interpreted as temperatures which then must be related to a geological event. For example it has been proposed that certain "closure" temperatures for isotopic exchange may be related to the effective disappearance of the fluid phase (JAVOY, 1977 ; GRAHAM and SHEPPARD, 1980 ; GRAHAM, 1981).

In general the nature and degree of isotopic discordancy among the minerals depend upon a number of factors including grain size, diffusion coefficients, mechanism of exchange, role and nature of the fluid phase, rock and grain permeabilities, rate of cooling, etc. Unravelling the thermal history of a metamorphic rock will require considerable effort and information. Modelling of such systems is at an early stage. Fig. 11 presents a simplified case to illustrate one possible type of solution. The rock considered as albite-magnetite is initially at 700°C and 30 km depth and rises towards the surface at 1 mm/year. If the diffusion of oxygen in the magnetite is the rate determining step then isotopic

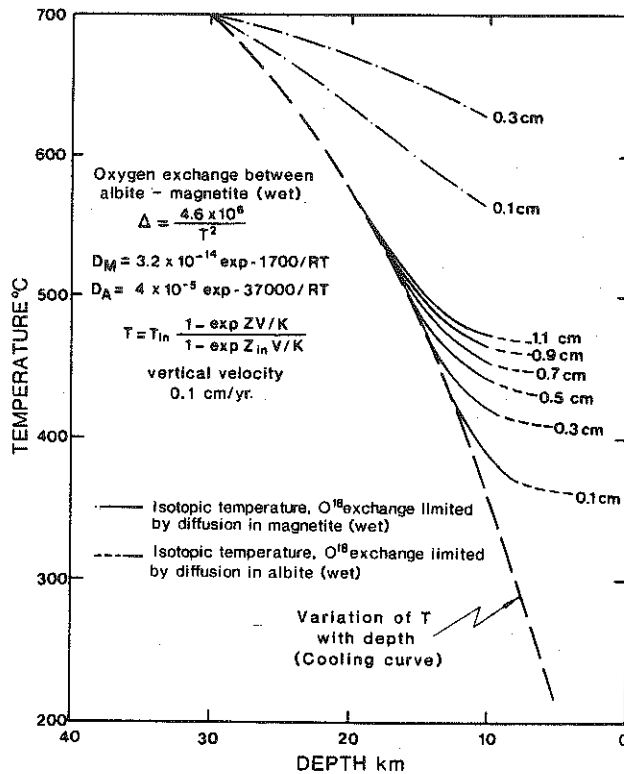


Figure 11 - The variation of model albite-magnetite oxygen isotope temperatures during the cooling of a rock from 700°C. The rock ascends at 0.1 cm/yr. Isotopic temperature curves are given for (1) diffusion of oxygen in magnetite, of 0.1 and 0.3 cm grain size, is rate-limiting step, and (2) diffusion of oxygen in albite of various grain sizes is rate-limiting step (after JAVOY, 1977).

temperatures on the order of 600°C will be recorded with finer grained rocks recording lower temperatures than coarser grained rocks. If diffusion in albite is the rate determining step then isotopic temperatures on the order of 400 to 500°C are given depending upon the grain size (see BOTTINGA and JAVOY, 1975 and JAVOY, 1977 for further details).

Improving our understanding of the dynamic physico-chemical history experienced by metamorphic rocks will depend on studies which integrate the isotopic approach with other techniques and approaches such as detailed studies of textures, fluid inclusions, fine scale mineralogy, application of cation thermometers, determination of diffusion coefficients and other kinetic data.

3 - Geothermal systems

Both the thermal fluids and the minerals from hot springs or drilled geothermal systems may retain frozen-in isotopic equilibria of great thermometric interest. In particular the various fluid-fluid isotopic thermometers (Fig. 3), often in conjunction with chemical thermometers (Table 3), have been very widely applied in such systems (CRAIG, 1963, 1966 ; MCKENZIE and TRUESDELL, 1977 ; PANICHI et al., 1977 ; SAKAI, 1977 ; PANICHI and GONFIANTINI, 1978 ; TRUESDELL and HULSTON, 1980 ; GIGGENBACH, 1982). Such isotopic fractionation studies of fluid species can give temperatures of the deep reservoir either before drilling commences or at depths greater than those drilled. A number of other studies have addressed different aspects of deriving temperature data including calibration points (see Empirical calibrations, above) from the combined mineral-fluid system (CLAYTON et al., 1968 ; SHEPPARD et al., 1969 ; ESLINGER and SAVIN, 1973a ; BLATTNER, 1975 ; CLAYTON and STEINER, 1975 ; GRAHAM and SHEPPARD, 1980 ; LAMBERT and EPSTEIN, 1980). Methods for collecting fluid samples have been presented by GIGGENBACH (1976) and TRUESDELL and HULSTON (1980).

Interpretation of some of the isotopic data on both fluids and minerals may be more complex than at first sight for a number of reasons. The fluids may be a mixture coming from more than a single reservoir or isothermal zone which differs in temperature, residence time, host rock composition, etc. Mineral samples may be a mixture of newly formed and inherited minerals some of which may be in equilibrium or have partially exchanged with the fluid phase either at the measured or at some other earlier temperature. The measured temperature may not be the same as either the predrilling temperature or the formation temperature of the minerals and/or fluid. Thus evidence for equilibrium or fossil equilibrium must be carefully sought both among minerals, among fluid species and between minerals and fluid.

Isotopic thermometry between fluid species has provided much pertinent temperature information. Table 3 presents results for the principal isotopic thermometers from a selection of active geothermal systems and compares them with the measured temperature and a number of chemical thermometers. An estimated half-life of the reaction is also given. These latter data are still very scarce despite their critical importance for interpreting and understanding the natural fractionation data especially for exchange reactions where $t_{1/2}$ at 250°C is greater than about 10^2 years. For the H_2O-H_2 , CH_4-H_2 , CO_2-H_2O , SO_4-H_2O and other systems with estimated reaction rates of a year or so the isotopic temperatures are in general comparable among themselves and with the chemical thermometers.

TABLE 3. Observed chemical and isotopic temperatures (°C) and equilibration rates for some geothermal systems^a.

System	Type ^b	Observed temperatures	Quartz saturation	Na-K	Na-K-Ca	T(D) H ₂ O-H ₂	T(D) CH ₄ -H ₂	T(¹⁸ O) SO ₄ ⁼ -H ₂ O	T(¹³ C) CO ₂ -CH ₄
Yellowstone Park, Wy, USA	VD	82	<210	~120	<220		105	260-314	384
Raft River Idaho, USA	WD	147	137	90	139			142	
Ohtake Japan	WD	195	195-238	220	230			180-280	
Larderello Italy ^c	VD	145-310						152-329	240-402
Geysers Ca, USA	VD	245						232	390
Wairakei N.Z. ^d	WD	248	248	255	259			303	360
Broadlands N.Z.	WD	273-307	203-278	311	218-302	275	265		385
Reykjanes Iceland	WD	292				370			
Salton Sea Ca, USA	WD	300	230	354	308	220	255		380
White Island N.Z.		450							560
Estimated t 1/2 (years) at 250°C ^e			0.02	0.1	0.1	10 ⁻³	10 ⁻³	1	>10 ³

a. See TRUEDELL and HULSTON (1980, Table 5.1) and PANICHI and GONFIANTINI (1978) for references,

b. VD : vapour dominated system ; WD : water dominated system,

c. T(¹⁸O)_{CO₂-H₂O} = 140-270 ; t 1/2 = 10⁻⁵, d. T(³⁴S)_{SO₄-H₂S} = 373 ; t 1/2 = > 10³,

e. In addition to temperature, exchange rates may be very pH sensitive.

They may be similar or higher than the observed temperature particularly if the latter is a surface measurement (e.g. Yellowstone Park, Table 3). For exchange reactions between species which undergo a valence change, e.g. $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ or $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, the exchange rates may be so low that equilibrium between the couple is not typically attained during the residence time of the fluid, particularly at temperatures less than about 300°C . The isotopic temperatures from such couples are in general substantially higher than those measured either directly or by another chemical or isotopic thermometer (Table 3). Interpretation of such isotopic fractionations as temperatures is not necessarily straightforward (PANICHI et al., 1977 ; PANICHI and GONFIANTINI, 1978 ; SHEPPARD, 1981 ; GIGGENBACH, 1982). The following interpretations are possible :

- 1) the fractionation records isotopic equilibrium and the higher temperature refers to a deeper part of the system (Note that the "observed temperatures" of Table 3 are not necessarily the maximum temperature of the systems),

- 2) isotopic equilibrium was never established and therefore the "temperature" has little or no meaning,

- 3) the temperature calibration is in error.

More data, including more precise data for rates of reaction as a function of temperature, pH, etc., are needed to help resolve these problems. Nevertheless, combined studies using the various isotopic and chemical thermometers that equilibrate at different rates have helped to reconstruct the thermal history and profile of a number of geothermal systems and have thus greatly contributed to the exploration and development of geothermal energy.

4 - Hydrothermal systems

Application of isotopic thermometry to fossil hydrothermal systems and hydrothermal ore deposits have been numerous (SHEPPARD et al., 1971 ; RYE, 1974 ; RYE and OHMOTO, 1974 ; FIELD and GUSTAFSON, 1976 ; BATCHELDER, 1977 ; HEATON and SHEPPARD, 1977 ; TAYLOR and O'NEIL, 1977 ; KELLY and RYE, 1979 ; OHMOTO and RYE, 1979 ; O'NEIL and BAILEY, 1979 ; RYE and WILLIAMS, 1981 ; and others).

Relatively few studies have derived precise isotopic temperatures with supporting evidence for at least a close approach to frozen-in equilibrium. Many fractionations are interpreted as temperatures because the temperature appears to be geologically reasonable. Evidence for the attainment and retention of equilibrium may be difficult to find for a number of reasons. Some hydrothermal mineral assemblages are essentially biminerallitic - presence of only two sulphide minerals ; phyllic alteration with only quartz and muscovite or phengite

(note that there are in general two generations of quartz, one inherited from the host rock and the other newly formed quartz which is isotopically distinct (SHEPPARD et al., 1971)). Although textural evidence may suggest that the co-existing minerals could (or could not) be essentially cogenetic, retrograde exchange may be the rule rather than the exception, particularly for elements such as hydrogen and oxygen, because the presence of a circulating fluid during the cooling history can facilitate exchange. Also, in many of the older vein systems, for example certain Hercynian deposits, subsequent rejuvenation of the hydrothermal systems has aided retrograde exchange processes (JACKSON et al., 1982).

Many vein minerals, such as quartz, contain abundant fluid inclusions. Although such fluids can often be isotopically analysed for their D, ^{13}C and/or ^{18}O content an isotopic temperature cannot be derived from, for example, the oxygen isotope fractionation between quartz and the aqueous fluid because of retrograde exchange processes between the fluid and the same element in the host quartz (RYE and O'NEIL, 1968). However an hydrogen isotope fractionation can be derived between fluid inclusions in quartz and an associated hydrous mineral such as muscovite or chlorite or an oxygen isotope fractionation between fluid inclusions in fluorite or sphalerite, etc. and an associated quartz. An isotopic temperature can thus be derived assuming equilibrium. It should be noted however that an isotopic analysis of fluid inclusions in a mineral usually requires the crushing of several grams of the mineral. Thus great care has to be given to the selection of suitable material so that the released fluid is dominated by a single generation of fluid.

Qualitative temperatures and/or a minimum temperature of formation can sometimes be derived from combined hydrogen and oxygen isotope studies on the same mineral. In many meteoric-hydrothermal or seawater-hydrothermal systems combined hydrogen and oxygen isotope studies can characterize, at least to a satisfactory approximation, the isotopic composition of the water as it entered the thermal system and before it underwent any isotopic exchange. Using this value and the oxygen isotope composition of the mineral a minimum temperature can thus be derived. Although often qualitative such information can be of considerable value in many deposits. This approach can help to distinguish between supergene and hypogene clay minerals (SHEPPARD et al., 1969 ; TAYLOR, 1974 ; SHEPPARD, 1977a, b ; LOMBARDI and SHEPPARD, 1977 ; JACKSON et al., 1982). It can also set limits on the temperature of seawater-hydrothermal alteration processes (HEATON and SHEPPARD, 1977 ; SHEPPARD et al., 1977 ; SHEPPARD, 1980 ; GREGORY and TAYLOR, 1981 ; STAKES and O'NEIL, 1982).

5 - Sedimentary rocks and palaeotemperatures of the ocean

The very first application of isotopic geothermometry used the oxygen isotope fractionation between seawater and calcium carbonate deposited by marine animals to determine the temperature of the Cretaceous oceans (EPSTEIN et al., 1951, 1953 ; UREY et al., 1951). These papers are outstanding examples of the geochemical literature in showing how to set about and solve a geochemical problem and for their vision.

The temperature scale of EPSTEIN et al. (1953) is :

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16.5 - 4.3 (\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{W}}) + 0.14 (\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{W}})^2 \quad [24]$$

where δ_{C} is the $\delta^{18}\text{O}$ value of CO_2 released during the reaction of 100 % H_3PO_4 at 25°C with CaCO_3 , and δ_{W} is the $\delta^{18}\text{O}$ value of CO_2 in equilibrium with water at 25°C. The CaCO_3 - H_2O fractionation factor at earth surface temperatures has a temperature coefficient of about 0.2‰/°C. Therefore, with an analytical precision of ± 0.05 ‰ the temperature can be determined to $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$.

Application of equation [24] implicitly implies that the carbonate was deposited in isotopic equilibrium with the water. Certain organisms deposit their carbonate in apparent isotopic equilibrium with seawater - many foraminifera, nannofossils, molluscs, brachiopods, etc. - while others do not because of kinetic or metabolic effects, e.g. crinoidea, echinoderms, certain species of foraminifera, etc. (WEBER, 1968 ; DUPLESSY et al., 1970 ; SHACKLETON et al., 1973 and others). Practical application to fossil systems is also complicated by the fact that the value for δ_{W} usually has to be assumed. It is now known that there have been small fluctuations, probably less than 1.5‰, in the oxygen isotope composition of ocean water with time. For example, during the more usual non-glacial periods of the earth's history when large quantities of low- ^{18}O ice did not exist at the polar regions, the ^{18}O content of seawater was 0.8 to 1.3‰ lighter than at present. Salinity variations also have to be taken into consideration.

During the past few years there have been a large number of studies directed towards mapping out the variations in the isotopic composition of oceanic organisms on a global scale back to the Cretaceous. These variations have been interpreted in terms of a combination of a "temperature effect" and an "ice volume effect" (EMILIANI, 1954, 1955, 1966, 1972 ; SHACKLETON, 1967 ; DUPLESSY et al., 1970 ; SHACKLETON and OPDYKE, 1973 ; EMILIANI and SHACKLETON, 1974 ; SAVIN et al., 1975 ; SAVIN, 1977).

Core samples from the Deep Sea Drilling Project have provided a wealth of suitable material back to the Cretaceous. Separation of benthic fossils from

planktonic fossils enables the derivation of surface and deep water temperatures (Fig. 12). The relatively sudden increase in the $\delta^{18}\text{O}$ of benthic foraminifera during the Middle Miocene has been interpreted as a major decrease in the temperature of the deep ocean; the polar ice caps reached the sea to establish the cold deep ocean water circulation (SHACKLETON and KENNETT, 1975).

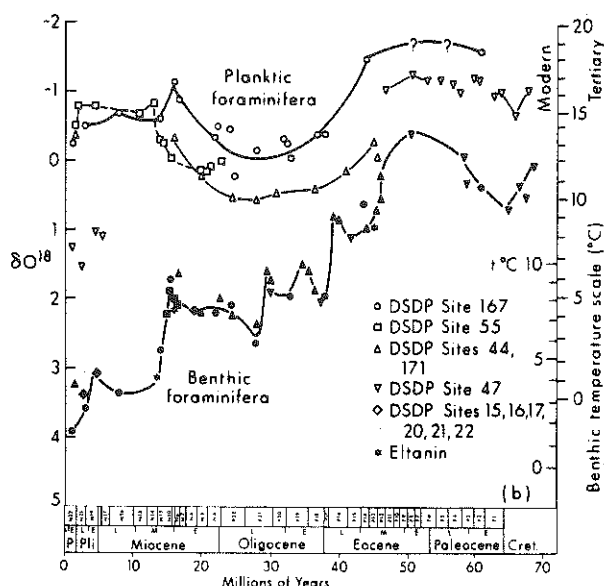


Figure 12 - Isotopic palaeotemperature data for Tertiary planktic foraminifera (open symbols) and benthic foraminifera (closed symbols) primarily from the North Pacific. A few points are from the South Atlantic and South Pacific. The curve through the benthic data was drawn to best fit the points from all the sites. The "Modern" and "Tertiary" benthic temperature scales were calculated assuming water $\delta^{18}\text{O}$ values of -0.08 per mil and -1.00 per mil respectively. To estimate isotopic temperatures of planktic foraminifera add approximately 2.5°C to appropriate benthic temperature scale (from SAVIN, 1977).

Analyses of Cretaceous nannofossils and foraminifera show that both surface and deep water temperatures were generally higher than present-day values (SAVIN, 1977). These results are also supported by the data on Cretaceous belemnites from Europe and North America (e.g. LOWENSTAM and EPSTEIN, 1954). Isotopic variations within individual belemnites have been interpreted as recording seasonal growth temperatures (UREY et al., 1951).

The quality of the reconstruction of global palaeotemperatures decreases dramatically for pre-Cretaceous times. This is principally because of sam

pling problems - the direct oceanic samples no longer exist and sediments now on the continents are much more likely to have been modified by diagenetic processes.

For the Quaternary, the quality of the global palaeotemperature picture is quite remarkable (Fig. 13). The δD and/or $\delta^{18}O$ values obtained on ice cores from Antarctica and Greenland, which go back more than 100 000 years, have been related to mean annual air temperatures (DANSGAARD et al., 1969 ; EPSTEIN et al., 1970 ; JOHNSON et al., 1972). Again the variations in isotopic composition are not necessarily just a function of temperature. However the general pattern of observed variations is consistent with that derived from the oceanic studies. The precision of these studies is such that the cyclic pattern has been of considerable interest to meteorologists concerned with predicting long term climatic changes (MASON, 1976).

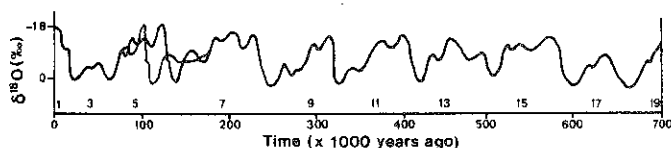


Figure 13 - Variation of $\delta^{18}O$ of Pleistocene carbonates from deep-sea cores. Assuming water $\delta^{18}O$ value of 0 $\delta^{18}O$ value of carbonate of 0 and - 1.8 ‰ gives temperatures of 16.5°C and 25°C respectively (after EMILIANI and SHACKLETON, 1974).

To avoid making assumptions about the isotopic composition of seawater other mineral-water isotopic thermometers have been examined. Both the phosphate-water and silica-water isotopic fractionations have temperature coefficients which are similar to that of calcite-water (LONGINELLI and NUTI, 1973 ; LABEYRIE, 1974). The mineral-mineral fractionations are therefore not temperature sensitive. Nevertheless insofar as diatoms may occur in carbonate-free sediments, considerable effort has been devoted to trying to establish the silica-water temperature scale. Meaningful analysis of silica is extremely complex because oxygen is present on more than one crystallographic site and these are exchangeable to different degrees (LABEYRIE and JUILLET, 1982 ; HAIMSON and KNAUTH, 1983).

An alternative approach has been proposed by RYE and SOMMER (1980) where coexisting calcite and aragonite from the same organism was analysed. An empirical calibration was presented and the method applied to determine palaeotemperatures and palaeosalinities.

The combined results of all of the above palaeotemperature studies have made a unique contribution both to our knowledge of ocean palaeotemperatures

and climatic variations on a global scale.

6 - Diagenesis

The application of isotopic geothermometry to the diagenetic environment is a relatively recent development. This is in large part because of the formidable problems of separating phases which might be in equilibrium with each other. It is not just a problem of physically separating fine grained minerals. Many of the minerals may be isotopically zoned because of overgrowths and other processes. Existing isotopic studies suggest that considerable thermal information is recorded in many diagenetically altered sediments (ESLINGER and SAVIN, 1973b ; HUDSON, 1977 ; YEH and SAVIN, 1977 ; ESLINGER et al., 1979 ; SUCHECKI and LAND, 1983 ; SAVIN and LEE, 1983 and in preparation). Ideally a technique, like the ion-probe, is required whereby an isotopic analysis of a mineral can be performed on a micron, or even submicron, scale with a precision comparable to existing techniques.

In the diagenetic environment many minerals (strictly phases if there are overgrowths) appear to retain their isotopic compositions from the time of their formation (detritic, authigenic or diagenetic) unless they have undergone chemical and/or mineralogical modifications. This implies that successful geothermometry demands a detailed mineralogical study. The quartz-clay oxygen isotope geothermometer has perhaps given the most-interesting results to-date (ESLINGER et al., 1979). Fig. 14 shows a comparison between the isotopic temperature calculated from the isotopic compositions of the finest quartz (0.1 to 0.5 μm) and associated clay (finer than 0.1 μm) and the measured well temperature from a core

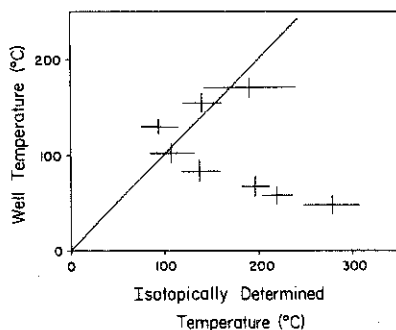


Figure 14 - Logged well temperatures versus calculated isotopic temperatures. CWRU Gulf Coast Well n° 6 from the quartz-clay oxygen isotope fractionation (after YEH and SAVIN, 1977).

drilled through the Gulf Coast sediments. Logged well temperatures and isotopic temperatures are concordant for temperatures greater than about 85°C. The degree and extent of concordancy between the two temperature scales may be improved as more refined methods of separating detrital and diagenetic quartz are developed.

A number of studies have tried to derive temperature data from the isotopic analysis of cherts either associated or not associated with another oxygen or hydrogen bearing mineral (BECKER and CLAYTON, 1976 ; KNAUTH and EPSTEIN, 1976 ; KOLODNY and EPSTEIN, 1976). The combined hydrogen and oxygen isotope analyses of cherts developed by KNAUTH and EPSTEIN (1976) should help to resolve the relative importance of temperature, isotopic composition of the seawater or diagenetic history in determining the isotopic compositions of the chert sample.

IX - CONCLUSIONS

Isotopic geothermometry in just over 35 years has grown from an idea to a method which has been applied to the complete range of geological temperatures - from the sub-zero temperatures of Arctic ice cores to the highest terrestrial and lunar magmatic temperatures. Although oxygen isotope thermometry has unquestionably dominated the field both in the range of applications and the general quality of the results, hydrogen, carbon and sulphur isotope thermometers have also made their contribution to our unravelling of the thermal history of natural systems (for example see Table 3).

The development of isotopic thermometry has depended upon the vital and essential interaction among the natural fractionation data and the experimental and theoretical approaches. The satisfactory resolution of some of the problems raised above will continue to require this multiple approach and more systematic confrontation among the different possible thermometers : isotopic, chemical and cation, fluid inclusion microthermometry, phase equilibria, etc.

Perhaps the most original contribution of isotopic thermometry has been and continues to be to palaeoceanography and palaeoclimatology where, in fact, the game began. Oxygen isotope thermometry remains the only widely available source of high quality temperature data in these domains.

When discussing the experimental studies above emphasis was placed on the importance of the direct complete exchange experiment to calibrate quantitatively the isotopic fractionation factor as a function of temperature. Such data are essential but insufficient to interpret many natural systems. This is perhaps most clearly brought out when attempting to interpret isotopic fractionations among minerals from plutonic and metamorphic rocks which give discordant temperatures

among either isotopic or other thermometers. (for example see Figs. 9 and 10). A similar problem exists for the system $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ in geothermal environments (Table 3). Attempts to interpret such data in terms of thermal information has only recently started and will require experimental studies aimed at giving kinetic information on the rates and mechanisms of exchange between phases as a function of fluid composition, pH, f_{O_2} , temperature, etc. A number of studies have considered different aspects of the kinetics of isotope exchange reactions (e.g. ANDERSON and CHAI, 1974 ; CHAI, 1974 ; YUND and ANDERSON, 1974, 1978 ; GILETTI et al., 1978 ; GRAHAM, 1981 ; GIGGENBACH, 1982 ; OHMOTO and LASAGA, 1982 ; COLE et al., 1983 ; MATTHEWS et al., 1983b ; GRAHAM et al., 1984).

Mineral systems including their associated fluid phases which have experienced either a complex cooling history such as plutonic and metamorphic rocks and samples from fossil hydrothermal systems or a multiple derivation such as some sedimentary and diagenetic rocks must more or less inevitably preserve a complex isotopic signature. Interpretation of this record requires considerable effort including the confrontation of different methods and consideration of geological and structural aspects of the system. Such an approach has and can help us to understand not only aspects of the thermal history of the system but also the nature of the fluid-rock interaction processes which are so characteristic and fundamental in the crustal domain.

Acknowledgements :

I am grateful to Drs C. Harris and D.A.C. Manning for their comments and to Mme Ch. Lehmann and M. A. Legros for technical assistance in preparing the manuscript.

REFERENCES

- ANDERSON T.F., CHAI B.H.T. (1974) Oxygen isotope exchange between calcite and dolomite under hydrothermal conditions. in : "Geochemical transport and kinetics". A.W. Hoffman, B.J. Gilotti, H.S. Yoder, R.A. Yund eds., Carnegie Inst. Washington, Publ. 634, p. 212-230.
- ANDERSON A.T., CLAYTON R.N., MAYEDA T.K. (1971) Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. *J. Geol.* 79, 715-729.
- BATCHELDER J. (1977) Light stable isotope and fluid inclusion study of the porphyry copper deposit at Copper Canyon, Nevada. *Econ. Geol.* 72, 60-70.
- BECKER R.H., CLAYTON R.N. (1976) Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1153-1166.
- BERTENRATH R., FRIEDRICHSEN H. (1975) Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Biotit und Wasser. *Fortschr. Mineral.* 53, 6.
- BERTENRATH R., FRIEDRICHSEN H., HELLNER E. (1973) Die Fraktionierung der Sauerstoffisotope O^{18}/O^{16} in System Eisenoxid-Wasser. *Fortschr. Mineral.* 50, 32-33.
- BIGEISEN J. (1955) Statistical mechanics of isotopic systems with small quantum corrections. I General considerations and the rule of the geometric mean. *J. Chem. Phys.* 23, 2264-2267.
- BIGEISEN J. (1961) Statistical mechanics of isotope effects on the thermodynamic properties of condensed systems. *J. Chem. Phys.* 34, 1485-1493.
- BIGEISEN J., MAYER M.G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261-267.
- BLACK P.M. (1974) Oxygen isotope study of metamorphic rocks from the Ouégoa district, New Caledonia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 47, 197-206.
- BLATTNER P. (1975) Oxygen isotopic composition of fissure-grown quartz, adularia and calcite from Broadland geothermal field, New Zealand. *Am. J. Sci.* 275, 785-800.
- BLATTNER P., BIRD G.W. (1974) Oxygen isotope fractionation between quartz and K-feldspar at 600°C. *Earth Planet. Sci. Lett.* 23, 21-27.
- BLATTNER P., BRAITHWAITE W.R., GLOVER R.B. (1983) New evidence on magnetite oxygen isotope geothermometers at 175° and 112°C in Wairakei steam pipelines (New Zealand). *Isotope Geoscience* 1, 195-204.

- BORSHCHEVSKIY Yu.A., BORISOVA S.L., PAVLOVSKIY A.B., MARSHUKOVA N.K. (1978) Oxygen isotope features of cassiterites from tin-ore deposits of central Asia. Intern. Geology Rev. 21, 937-944.
- BOTTINGA Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. J. Phys. Chem. 72, 800-808.
- BOTTINGA Y. (1969) Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. Earth Planet. Sci. Lett. 5, 301-307.
- BOTTINGA Y., JAVOY M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. Earth Planet. Sci. Lett. 20, 250-265.
- BOTTINGA Y., JAVOY M. (1975) Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. Rev. Geophys. Space Phys. 13, 401-418.
- BROECKER W.S., OVERSBY V.M. (1971) Chemical equilibria in the earth. McGraw-Hill, New York, 318 p.
- CHAI B.H.T. (1974) Mass transfer of calcite during hydrothermal recrystallization. in: "Geochemical transport and kinetics", A.W. Hoffman, B.J. Giletti, H.S. Yoder, R.A. Yund eds., Carnegie Inst. Washington, p. 205-218.
- CLAYTON R.N. (1959) Oxygen isotope fractionation in the system: calcium carbonate-water. J. Chem. Phys. 30, 1246-1250.
- CLAYTON R.N., MUFFLER L.J.P., WHITE D.E. (1968) Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Ranch n° 1 well, Salton Sea geothermal field, California. Am. J. Sci. 266, 968-979.
- CLAYTON R.N., O'NEIL J.R., MAYEDA T.K. (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. Jour. Geophys. Res. 77, 3057-3067.
- CLAYTON R.N., ONUMA N., MAYEDA T.K. (1971) Oxygen isotope fractionation in Apollo 12 rocks and soils. Geochim. Cosmochim. Acta 35, suppl. 2, 1417-1420.
- CLAYTON R.N., STEINER A. (1975) Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1179-1186.
- COLE D.R., OHMOTO H., LASAGA A.C. (1983) Isotopic exchange in mineral-fluid systems. I. Theoretical evaluation of oxygen isotopic exchange accompanying surface reactions and diffusion. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1681-1693.
- CRAIG H. (1963) The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. in: "Nuclear Geology on Geothermal Areas", E. Tongiorgi ed., Pisa, Consiglio Nazionale della Ricerche, Spoleto, 17-53.

- CRAIG H. (1966) Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines.
Science, 154, 1544-1548.
- CRISS R.E., TAYLOR H.P. Jr. (1983) An $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H study of Tertiary hydrothermal systems in the southern half on the Idaho batholith.
Geol. Soc. America Bull. 94, 640-663.
- CZAMANSKE G.K., RYE R.O. (1974) Experimental determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 275°C.
Econ. Geol. 69, 17-25.
- DANSGAARD W., JOHNSEN S.J., MOLLER J., LANGWAY C.C. (1969) One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet.
Science 166, 377-381.
- DANSGAARD W., TAUBER H. (1969) Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures.
Science 166, 499-502.
- DEINES P. (1977) On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous and metamorphic rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1709-1730.
- DOUTHITT C.B. (1982) The geochemistry of the stable isotopes of silicon.
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1449-1458.
- DOWNS W.F., TOUYSINHTIPHONEXAY E., DEINES P. (1981) A direct determination of the oxygen isotope fractionation between quartz and magnetite at 600° and 800°C and 5 kbar.
Geochim. Cosmochim. Acta 45, 2065-2072.
- DUPLESSY J.C., LALOU C., VINOT A.C. (1970) Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and palaeotemperatures reassessed.
Science 168, 250-251.
- ELCOMBE M.M., HULSTON J.R. (1975) Calculation of sulphur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics.
Earth Planet. Sci. Lett. 28, 172-180.
- EMILIANI C. (1954) Temperatures of Pacific bottom waters and polar superficial waters during the Tertiary.
Science 119, 853-855.
- EMILIANI C. (1955) Pleistocene temperature.
J. Geol. 63, 538-578.
- EMILIANI C. (1966) Isotopic palaeotemperatures.
Science 154, 851-857.
- EMILIANI C. (1972) Quaternary palaeotemperatures and duration of the high-temperature intervals.
Science 178, 398-401.
- EMILIANI C., SHACKLETON N.J. (1974) The Brunhes epoch : palaeotemperatures and geochronology.
Science 183, 511-514.

- EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H.A., UREY H.C. (1951) Carbonate-water isotopic temperature scale.
Bull. Geol. Soc. Am. 62, 417-426.
- EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H.A., UREY H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale.
Bull. Geol. Soc. Am. 64, 1315-1326.
- EPSTEIN S., SHARP R.P., DOWN A.J. (1970) Antarctic ice sheet : stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications.
Science 168, 1570-1572.
- EPSTEIN S., TAYLOR H.P. (1970) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of lunar rocks and minerals.
Science 167, 533-535.
- ESLINGER E.V., SAVIN S.M. (1973a) Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Ohaki-Broadlands, New Zealand geothermal area.
Am. J. Sci. 273, 240-267.
- ESLINGER E.V., SAVIN S.M. (1973b) Oxygen isotope thermometry of the burial metamorphic rocks of the Precambrian Belt Supergroup, Glacier National Park, Montana.
Bull. Geol. Soc. Am. 84, 2549-2560.
- ESLINGER E.V., SAVIN S.M., YEH H.W. (1979) Oxygen isotope geothermometry of diagenetically altered shales.
Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Pub. 26, 113-124.
- FIELD C.W., GUSTAFSON L.B. (1976) Sulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile.
Econ. Geol. 71, 1533-1548.
- FORESTER R.W., TAYLOR H.P. Jr. (1977) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of the Tertiary igneous complex of Skye, Scotland.
Am. J. Sci. 277, 136-177.
- FOURCADE S., JAVOY M. (1973) Rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les roches du vieux socle caténo-zonal d'In Ouzzal (Sahara algérien).
Contrib. Mineral. Petrol. 42, 235-244.
- FREY M., HUNZIKER J.C., O'NEIL J.R., SCHWANDER H.W. (1976) Equilibrium-disequilibrium relations in the Monte Rosa granite, Western Alps : petrological, Rb-Sr and stable isotope data.
Contrib. Mineral. Petrol. 55, 147-179.
- FRIEDMAN I., O'NEIL J.R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. in "Data of Geochemistry". M. Fleischer ed., U. S. Geological Survey Professional Paper 440-KK.
- GARLICK G.D. (1966) Oxygen isotope fractionation in igneous rocks.
Earth Planet. Sci. Lett. 1, 361-368.
- GARLICK G.D., EPSTEIN S. (1967) Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta 31, 181-214.

- GIGGENBACH W.F. (1976) A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples.
Bull. Volcanol. 39, 132-145.
- GIGGENBACH W.F. (1982) Carbon-13 exchange between CO_2 and CH_4 under geothermal conditions.
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 159-165.
- GILETTI B.J., SEMET M.S., YUND R.A. (1978) Studies in diffusion - III. Oxygen in feldspars : an ion microprobe determination.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 45-57.
- GRAHAM C.M. (1981) Experimental hydrogen isotope studies III : diffusion of hydrogen in hydrous minerals and stable isotope exchange in metamorphic rocks.
Contrib. Mineral. Petrol. 76, 216-228.
- GRAHAM C.M., HARMON R.S., SHEPPARD S.M.F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies IV : hydrogen isotope exchange in the system amphibole- H_2O .
Amer. Mineral. 68,
- GRAHAM C.M., SHEPPARD S.M.F. (1980) Experimental hydrogen isotope studies II : fractionations in the systems epidote- $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, epidote $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and epidote-seawater, and the hydrogen isotope composition of natural epidotes.
Earth Planet. Sci. Lett. 49, 237-251.
- GRAHAM C.M., SHEPPARD S.M.F., HEATON T.H.E. (1980) Experimental hydrogen isotope studies I : systematics of hydrogen isotope fractionation in the systems epidote- H_2O , zoisite- H_2O and $\text{AlO(OH)-H}_2\text{O}$.
Geochim. Cosmochim. Acta 44, 353-364.
- GREGORY R.T., TAYLOR H.P. Jr. (1981) An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman : evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the oceans by deep (> 5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid-ocean ridges.
Jour. Geophys. Res. 86, 2737-2755.
- GROOTENBOER J., SCHWARCZ H.P. (1969) Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals.
Earth Planet. Sci. Lett. 7, 162-166.
- HAIMSON M., KNAUTH L.P. (1983) Stepwise fluorination - a useful approach for the isotopic analysis of hydrous minerals.
Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1589-1595.
- HAMZA M.S., EPSTEIN S. (1980) Oxygen isotopic fractionation between oxygen of different sites in hydroxyl-bearing silicate minerals.
Geochim. Cosmochim. Acta 44, 173-182.
- HEATON T.H.E., SHEPPARD S.M.F. (1977) Hydrogen and oxygen isotope evidence for seawater hydrothermal alteration and ore deposition, Troodos complex, Cyprus. in "Volcanic processes in ore genesis". Spec. Pap. 7, Geol. Soc. London, p. 42-57.
- HOEFS J. (1980) Stable isotope geochemistry.
Minerals and Rocks, 2nd Edition, Springer-Verlag, 208 p.

- HOEFS J., FREY M. (1976) The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 945-951.
- HOERING T. (1961) The carbon isotope effect in the synthesis of diamond. *Carnegie Inst. Washington Yearb* 1960-61, 201-204.
- HOERNES S., FRIEDRICHSEN H.T. (1974) Oxygen isotope studies on metamorphic rocks of the western Hohe Tauern area, Austria. *Schweiz Mineral. Petrogr. Mitt.* 54, 769-788.
- HOERNES S., FRIEDRICHSEN H. (1978) Oxygen and hydrogen isotope study of the polymetamorphic area of the northern Otztal-Stubai Alps (Tyrol). *Contrib. Mineral. Petrol.* 67, 305-315.
- HOERNES S., FRIEDRICHSEN H. (1980) Oxygen and hydrogen isotopic composition of alpine and pre-alpine minerals of the Swiss central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 72, 19-32.
- HOERNES S., HOFFER E. (1978) Equilibrium relations of prograde metamorphic mineral assemblages. A stable isotope study of rocks of the Damara Orogen, Namibia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 377-389.
- HUDSON J.D. (1977) Stable isotopes and limestone lithification. *J. Geol. Soc. Lond.* 133, 637-660.
- HULSTON J.R. (1978) Methods of calculating isotopic fractionation in minerals. in: *Stable isotopes in the earth sciences*. DSIR Bull. 220, p. 211-219.
- JACKSON N.J., HALLIDAY A.N., SHEPPARD S.M.F., MITCHELL J.G. (1982) Hydrothermal activity in the St Just mining district, Cornwall, England. in: *"Metallization Associated With Acid Magmatism"*. A.M. Evans ed., John Wiley & Sons, Ltd, p. 137-179.
- JAMES H.L., CLAYTON R.N. (1962) Oxygen isotope fractionation in metamorphosed iron formations of the Lake Superior region, and in other iron-rich rocks. in: *"Petrologic studies (Buddington volume)"*. Geol. Soc. Am. p. 217-239.
- JAVOY M. (1977) Stable isotopes and geothermometry. *J. Geol. Soc. Lond.* 133, 609-636.
- JAVOY M., PINEAU F., IYAMA I. (1978) Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO₂ and carbon dissolved in tholeiitic magma. *Contrib. Mineral. Petrol.* 67, 35-39.
- JOHNSON S.J., DANSGAARD W., CLAUSEN H.B., LANGWAY C.L. (1972) Oxygen isotope profiles through the Antarctica and Greenland ice sheets. *Nature* 235, 429-434.
- KAJIWARA Y., KROUSE H.R. (1971) Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Can. J. Earth Sci.* 8, 1397-1408.

- KAWABE I. (1978) Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz-water system with special reference to the low temperature fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 613-621.
- KELLY W.C., RYE R.O. (1979) Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Econ. Geol.* 74, 1721-1822.
- KIEFFER S.W. (1982) Thermodynamics and lattice vibration of minerals : 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties. *Rev. Geophys. Space Phys.* 20, 827-849.
- KIYOSU Y. (1973) Sulfur isotope fractionation among sphalerite, galena and sulfide ions. *Geochim. J.* 7, 191-199.
- KNAUTH L.P., EPSTEIN S. (1976) Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1095-1108.
- KOLODNY Y., EPSTEIN S. (1976) Stable isotope geochemistry of deep sea cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1195-1211.
- KREULEN R., VAN BEEK P.C.J.M. (1983) The calcite-graphite isotope thermometer ; data on graphite bearing marbles from Naxos, Greece. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1527-1530.
- KULLA J.B., ANDERSON T.F. (1978) Experimental oxygen isotope fractionation between kaolinite and water. in : "Short Papers of the Fourth International Conf. Geochron., Cosmochron., Isotope Geology". R.E. Zartman ed. *Geol. Surv. Open-File Report* 78-701, p. 234-235.
- KYSER T.K., O'NEIL J.R., CARMICHAEL I.S.E. (1981) Oxygen isotope thermometry of basic lavas and mantle nodules. *Contrib. Mineral. Petrol.* 77, 11-23.
- KYSER T.K., O'NEIL J.R., CARMICHAEL S.E. (1982) Genetic relations among basic lavas and ultramafic nodules : evidence from oxygen isotope compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 88-102.
- LABEYRIE L. (1974) New approach to surface seawater palaeotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in silica of diatom frustules. *Nature* 248, 40-42.
- LABEYRIE L.D., JUILLET A. (1982) Oxygen isotopic exchangeability of diatom valve silica ; interpretation and consequences for palaeoclimatic studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 967-975.
- LAMBERT S.J., EPSTEIN S. (1980) Stable isotope investigations of an active geothermal system in Valles Caldera, Jemez Mountains, New Mexico. *J. Volcan. Geothermal Res.* 8, 111-129.
- LAWRENCE J.R., TAYLOR H.P. Jr. (1971) Deuterium and oxygen-18 correlation : clay minerals and hydroxides in quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 993-1003.

- LINDEMANN F.A., ASTON F.W. (1919) The possibility of separating isotopes.
Philos. Mag. 37, 523-534.
- LOMBARDI G., SHEPPARD S.M.F. (1977) Petrographic and isotopic studies of the altered acid volcanics of the Tolfa-Cerite area, Italy : the genesis of the clays.
Clay Minerals 12, 147-162.
- LONGINELLI A., NUTI S. (1973) Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones.
Earth Planet. Sci. Lett. 20, 337-340.
- LOWENSTAM H.A., EPSTEIN S. (1954) Palaeotemperatures of the post-Aptian Cretaceous as determined by the oxygen isotope method.
J. Geology 62, 207-248.
- LUSK J., CAMPBELL F.A., KROUSE H.R. (1975) Application of sphalerite geobarometry and sulfur isotope geothermometry to ores of the Quemont Mine, Noranda, Quebec.
Econ. Geol. 70, 1070-1083.
- MCCREA J.M. (1950) The isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale.
J. Chem. Phys. 18, 849-857.
- MCKENZIE W.F., TRUESDELL A.H. (1977) Geothermal reservoir temperatures estimated from the oxygen isotope compositions of dissolved sulfate and water from hot springs and shallow drillholes.
Geothermics 5, 51-61.
- McKINNEY C.R., MCCREA J.M., EPSTEIN S., ALLEN H.A., UREY H.C. (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios.
Rev. Sci. Instrum. 21, 724-730.
- MAGARITZ M., TAYLOR H.P. (1976) Oxygen, hydrogen and carbon isotope studies of the Franciscan formation, Coast Ranges, California.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 215-234.
- MASON B.J. (1976) Towards the understanding and prediction of climatic variations.
J. Royal Meteorological Soc. 102, 473-498.
- MATSUHIRA Y. (1979) Oxygen isotopic compositions of volcanic rocks from East Japan Island Arc and their bearing on petrogenesis.
J. Volcanol. Geotherm. Res. 5, 271-296.
- MATSUHIRA Y., GOLDSMITH J.R., CLAYTON R.N. (1978) Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 173-182.
- MATSUHIRA Y., GOLDSMITH J.R., CLAYTON R.N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1131-1140.
- MATTHEWS A., BECKINSALE R.D. (1979) Oxygen isotope equilibration systematics between quartz and water.
Am. Mineral. 64, 232-240.

- MATTHEWS A., GOLDSMITH J.R., CLAYTON R.N. (1983a) Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes : the calibration of mineral-pair geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 631-644.
- MATTHEWS A., GOLDSMITH J.R., CLAYTON R.N. (1983b) On the mechanisms and kinetics of oxygen isotope exchange in quartz and feldspars at elevated temperatures and pressures. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 94, 396-412.
- MATTHEWS A., GOLDSMITH J.R., CLAYTON R.N. (1983c) Oxygen isotope fractionation between zoisite and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 645-654.
- MATTHEWS A., KATZ A. (1977) Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1431-1438.
- MUEHLENBACHS K., KUSHIRO I. (1974) Oxygen isotope exchange and equilibrium of silicates with CO₂ and O₂. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 73, 232-236.
- NORTHROP D.A., CLAYTON R.N. (1966) Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. *J. Geol.* 74, 174-196.
- OHMOTO H., LASAGA A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727-1745.
- OHMOTO H., RYE R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. in : "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", 2nd ed. H.L. Barnes ed., John Wiley & sons, New York, p. 509-567.
- O'NEIL J.R., BAILEY G.B. (1979) Stable isotope investigation of gold-bearing jasperoid in the central Drum Mountains, Utah. *Econ. Geol.* 74, 852-859.
- O'NEIL J.R., CLAYTON R.N. (1964) Oxygen isotope thermometry. in "Isotopic and Cosmic Chemistry". H. Craig, S.L. Miller, G.J. Wasserburg eds., Amsterdam-North Holland, p. 157-168.
- O'NEIL J.R., CLAYTON R.N., MAYEDA T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.
- O'NEIL J.R., GHENT E.D. (1975) Stable isotope study of coexisting metamorphic minerals from the Esplanade Range, British Columbia. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86, 1708-1712.
- O'NEIL J.R., TAYLOR H.P. Jr. (1967) The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *Am. Mineral.* 52, 1414-1437.
- O'NEIL J.R., TAYLOR H.P. (1969) Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *J. Geophys. Res.* 74, 6012-6022.

- ONUMA N., CLAYTON R.N., MAYEDA T.K. (1970) Apollo 11 rocks. Oxygen isotope fractionation between minerals and an estimate of the temperature of formation. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta suppl.* 1, 2, 1429-1434.
- ONUMA N., CLAYTON R.N., MAYEDA T.K. (1972) Oxygen isotope temperatures of "equilibrated" ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 157-168.
- PANICHI C., FERRARA G.C., GONFIANTINI R. (1977) Isotope geothermometry in the Larderello geothermal fields. *Geothermics* 5, 81-88.
- PANICHI C., GONFIANTINI R. (1978) Environmental isotopes in geothermal studies. *Geothermics* 6, 143-161.
- RICHEL P., BOTTINGA Y., JAVOY M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 65-110.
- RUMBLE D., III, SPEAR F.S. (1983) Oxygen-isotope equilibration and permeability enhancement during regional metamorphism. *J. Geol. Soc. Lond.* 140, 619-628.
- RYE D.M., RYE R.O. (1974) Homestake gold mine, South Dakota : I. Stable isotope studies. *Econ. Geol.* 69, 293-317.
- RYE D.M., SOMMER M.A., II (1980) Reconstructing palaeotemperature and palaeosalinity regimes with oxygen isotopes. in : "Skeletal growth of aquatic organisms". D.C. Rhoads, R.A. Lutz eds. chap. 5, Plenum Press, New York, p. 169-202.
- RYE D.M., WILLIAMS N. (1981) Studies of the base metal sulfide deposits at McArthur river, Northern Territory, Australia : III. The stable isotope geochemistry of the H.Y.C. ridge and Cooley deposits. *Econ. Geol.* 76, 1-26.
- RYE R.O. (1974) A comparison of sphalerite-galena sulfure isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. *Econ. Geol.* 69, 26-32.
- RYE R.O., OHMOTO H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis : a review. *Econ. Geol.* 69, 826-842.
- RYE R.O., O'NEIL J.R. (1968) The O^{18} content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North Central Mexico. *Econ. Geol.* 63, 232-238.
- RYE R.O., SAWKINS F.J. (1974) Fluid inclusion and stable isotope studies on the Casapalca Ag-Pb-Zn-Cu deposit, Central Andes, Peru. *Econ. Geol.* 69, 181-205.
- RYE R.O., SCHUILING R.D., RYE D.M., JANSEN J.B.H. (1976) Carbon, hydrogen and oxygen isotope studies of the regional metamorphic complex at Naxos, Greece. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1031-1050.

- SAKAI H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.* 2, 29-49.
- SAKAI H. (1977) Sulfate-water isotope thermometry applied to geothermal systems. *Geothermics* 5, 67-74.
- SAKAI H., CASADEVALL T.J., MOORE J.G. (1982) Chemistry and isotope ratios of sulfur in basalts and volcanic gases at Kilauea Volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 729-738.
- SAKAI H., TSUTSUMI M. (1978) D/H fractionation factors between serpentine and water at 100° to 500°C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40, 231-242.
- SAVIN S.M. (1977) The history of the earth's surface temperature during the past 100 million years. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 319-355.
- SAVIN S.M., DOUGLAS R.G., STEHLI F.G. (1975) Tertiary marine palaeotemperatures. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86, 1499-1510.
- SAVIN S.M., EPSTEIN S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 25-42.
- SAVIN S.M., LEE M. (1983) Estimation of subsurface temperatures from oxygen isotope ratios of minerals. *Intern. Colloq. "Thermal Phenomena in Sedimentary Basins"* Inst. Français du Pétrole and Centre National de la Recherche Scientifique, 4 p., and in press.
- SCHNEIDER A. (1970) The sulfur isotope composition of basaltic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 25, 95-124.
- SCHWARCZ H.P., CLAYTON R.N., MAYEDA T. (1970) Oxygen isotopic studies of calcareous and pelitic metamorphic rocks, New England. *Bull. Geol. Soc. Am.* 81, 2299-2316.
- SHACKLETON N.J. (1967) Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures reassessed. *Nature* 215, 15-17.
- SHACKLETON N.J., KENNETT J.P. (1975) Palaeotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. in: "Initial reports of the Deep Sea Drilling Project". J.P. Kennett, R.E. Houtz et al. eds. XXIX, Washington (U. S. Government printing Office), p. 743-755.
- SHACKLETON N.J., OPDYKE N.D. (1973) Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures on a 10⁵ year and 10⁶ year scale. *Quat. Res.* 3, 39-55.

- SHACKLETON N.J., WISEMAN J.D.H., BUCKLEY H.A. (1973) Non equilibrium isotopic fractionation between seawater and planktonic foraminifera. *Nature* 242, 177-179.
- SHEPPARD S.M.F. (1977) The identification of the origin of ore-forming solutions by the use of stable isotopes. in : "Volcanic Processes in Ore Genesis", Institution of Mining and Metallurgy and the Geological Society of London, p. 25-41.
- SHEPPARD S.M.F. (1980) Isotopic evidence for the origins of water during metamorphic processes in oceanic crust and ophiolite complexes. *Coll. Intern. CNRS n° 272, Associations Mafiques-Ultra Mafiques dans les Orogènes*, p. 135-147.
- SHEPPARD S.M.F. (1981) Stable isotope geochemistry of fluids. in "Chemistry and Geochemistry of solutions at high temperature and pressure". D.T. Rickard and F.E. Wickman eds., *Physics and Chemistry of the Earth* 13-14, p. 419-445.
- SHEPPARD S.M.F., NIELSEN R.L., TAYLOR H.P. Jr. (1969) Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Econ. Geol.* 64, 755-777.
- SHEPPARD S.M.F., NIELSEN R.L., TAYLOR H.P. Jr. (1971) Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from porphyry copper deposits. *Econ. Geol.* 66, 515-542.
- SHEPPARD S.M.F., SCHWARCZ H.P. (1970) Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 26, 161-198.
- SHEPPARD S.M.F., TAYLOR H.P. Jr. (1974) Hydrogen and oxygen isotope evidence for the origins of water in the Boulder Batholith and the Butte ore deposits, Montana. *Econ. Geol.* 69, 926-946.
- SHIEH Y.N., SCHWARCZ H.P. (1974) Oxygen isotope studies of granite and migmatite, Grenville province of Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 21-46.
- SHIEH Y.N., TAYLOR H.P. Jr. (1969a) Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 20, 306-356.
- SHIEH Y.N., TAYLOR H.P. Jr. (1969b) Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. *J. Petrol.* 10, 307-331.
- SOFER Z., GAT J.R. (1972) Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions. Analytical and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15, 232-238.
- SPINDEL W., STERN M.J., MONSE E.U. (1970) Further studies on temperature dependences of isotope effects. *J. Chem. Phys.* 52, 2022-2030.

- STAKES D.S., O'NEIL J.R. (1982) Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermally altered oceanic rocks.
Earth Planet. Sci. Lett. 57, 285-304.
- STERN M.J., SPINDEL W., MONSE E.U. (1968) Temperature dependence of isotope effects.
J. Chem. Phys. 48, 2908-2919.
- SUCHECKI R.K., LANDS L.S. (1983) Isotopic geochemistry of burial-metamorphosed volcanogenic sediments, Great Valley sequence, northern California.
Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1487-1499.
- SUZUOKI T., EPSTEIN S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1229-1240.
- TAYLOR B.E., O'NEIL J.R. (1977) Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada.
Contrib. Mineral. Petrol. 63, 1-49.
- TAYLOR H.P. Jr. (1968) The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks.
Contrib. Mineral. Petrol. 19, 1-71.
- TAYLOR H.P. Jr. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition.
Econ. Geol. 69, 843-883.
- TAYLOR H.P. Jr. (1978) Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks.
Earth Planet. Sci. Lett. 38, 177-210.
- TAYLOR H.P. Jr. (1979) Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. in : "Geochemistry of hydrothermal ore deposits" 2nd edition. H.L. Barnes ed., p. 236-277.
- TAYLOR H.P. Jr., ALBEE A.L., EPSTEIN S. (1973) O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in three assemblages of kyanite zone pelitic schists.
J. Geol. 71, 513-522.
- TAYLOR H.P. Jr., COLEMAN R.G. (1968) O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in glaucophane-bearing metamorphic rocks.
Geol. Soc. Am. Bull. 79, 1727-1756.
- TAYLOR H.P. Jr., EPSTEIN S. (1970) Oxygen and silicon isotope ratios of lunar rock 12013.
Earth Planet. Sci. Lett. 9, 208-210.
- TAYLOR H.P. Jr., FORESTER R.W. (1971) Low- ^{18}O igneous rocks from the intrusive complexes of Skye, Mull and Ardnamurchan, Western Scotland.
J. Petrol. 12, 465-497.
- THODE H.G., CRAGG C.B., HULSTON J.R., REES C.E. (1971) Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide.
Geochim. Cosmochim. Acta 35, 35-45.

- TRUESDELL A.H. (1974) Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solution at elevated temperatures. Consequences for isotope geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 23, 387-396.
- TRUESDELL A.H., HULSTON J.R. (1980) Isotopic evidence on environments of geothermal systems. in : "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry". P. Fritz and J. Ch. Fontes eds. The Terrestrial environment, A, Elsevier, Amsterdam, 1, p. 179-226.
- TUDGE A.P., THODE H.G. (1950) Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. *Can. J. Res.* 28, 567-578.
- TURPIN L., SHEPPARD S.M.F. (1983) Stable isotope studies on Saint Sylvestre granitic complex and associated uranium mineralization (Limousin, Massif Central français). *Terra Cognita* 3, 176.
- UREY H.C. (1947) The thermodynamics of isotopic substances. *J. Chem. Soc. Lond.*, 562-581.
- UREY H.C., LOWENSTAM H.A., EPSTEIN S., MCKINNEY C.R. (1951) Measurement of palaeotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* 62, 399-426.
- VALLEY J.W., O'NEIL J.R. (1981) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ exchange between calcite and graphite : a possible thermometer in Grenville marbles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 411-420.
- VOGEL D.E., GARLICK G.D. (1970) Oxygen-isotope ratios in metamorphic eclogites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 28, 183-191.
- VOLKL J., ALEFELD G. (1975) Hydrogen diffusion in metals. in : "Diffusion in solids : recent developments". A.S. Nowick and J.J. Burton eds. Academic Press, p. 231-302.
- WADA H., SUZUKI K. (1983) Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 697-706.
- WEBER J.N. (1968) Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates - the Asteroidea, Ophiuroidea and Crinoidea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 33-70.
- WENNER D.B., TAYLOR H.P. Jr. (1971) Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32, 165-185.
- WILSON A.F., BAKSI A.K. (1984) Oxygen isotope fractionation and disequilibrium display by some granulite facies rocks from the Fraser Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (in press).

- WILSON A.F., GREEN D., DAVIDSON L.R. (1970) The use of oxygen isotope geothermometry on the granulites and related intrusives, Musgrave ranges, central Australia.
Contrib. Mineral. Petrol. 27, 166-178.
- YEH H.W., SAVIN S.M. (1977) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 3. O-isotope evidence.
Geol. Soc. Am. Bull. 88, 1321-1330.
- YUND R.A., ANDERSON T.F. (1974) Oxygen isotope exchange between potassium feldspar and KCl solution. in : "Geochemical transport and kinetics". A.W. Hoffman, B.J. Giletti, H.S. Yoder and R.A. Yund eds. Carnegie Inst. Washington, Publ. 634, p. 99-105.
- YUND R.A., ANDERSON T.F. (1978) The effect of fluid pressure on oxygen isotope exchange between feldspar and water.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 235-239.

CHAPITRE XII

UTILISATION DES INCLUSIONS FLUIDES EN GÉOTHERMOBAROMÉTRIE

Alain WEISBROD

UTILISATION DES INCLUSIONS FLUIDES EN GEOTHERMOBAROMETRIE

A. Weisbrod

I - INTRODUCTION

Dans les pages qui précèdent, l'énorme majorité de géothermomètres ou géobaromètres proposés utilise la nature et la composition des phases solides participant aux assemblages minéraux. Ces derniers sont supposés être bien représentatifs d'un stade donné de l'évolution de la roche à laquelle ils appartiennent. Il est clair que les estimations de température et/ou de pression que l'on en tire souffrent de la nature même des matériaux utilisés.

* En raison de la complexité chimique qui est le plus souvent de règle dans les roches, l'assimilation des systèmes choisis à des systèmes univariants - qui sont généralement utilisés en géothermo-barométrie - ne constitue fréquemment qu'une approximation dont la validité n'est pas toujours vérifiable.

* On a vu à plusieurs reprises que l'intervention de paramètres tels que fO_2 ou PH_2O / P_{total} pouvait enlever toute signification aux valeurs de T et/ou P obtenues. Or ces paramètres, qui concernent avant tout la phase fluide, ne sont pas accessibles par les méthodes classiques d'investigation employées pour l'analyse minérale.

* Les modèles de mélanges sollicités pour bien des solutions solides sont le plus souvent empiriques, parfois peu fiables et toujours approximatifs.

* Enfin, et peut-être surtout, il est souvent difficile et parfois impossible de reconnaître jusqu'à quel point la composition mesurée des phases d'une paragenèse est bien représentative de la composition originelle de cette paragenèse. Les phases solides une fois formées restent en contact les unes avec les autres et gardent donc au moins une partie de leur capacité d'échange au long de l'évolution postérieure à leur apparition : très généralement, elles ne peuvent être individuellement considérées comme des systèmes fermés. D'un autre côté, certains minéraux "fossilisent" au contraire les compositions successives qui caractérisent les stades successifs de leur évolution. Ces hétérogénéités chimiques -zonage par exemple- ont été utilisées afin d'évaluer les tendances générales (T,P) des métamorphismes (Toteu, 1982), mais ne peuvent -et pour cause !- conduire à l'estimation d'une pression et/ou d'une température bien déterminées.

La grande majorité des scientifiques admet l'existence quasi-systématique, à côté des phases cristallines constitutives des roches, d'une ou plusieurs phase(s) fluide(s). Pour les roches formées à une certaine profondeur, la pression de ces solutions était alors largement supérieure à la pression "normale" de 1 bar. Lors de la remontée de ces roches vers la surface, où elles affleurent maintenant, pratiquement la totalité des fluides présents dans les espaces intergranulaires, fractures et cavités diverses, a été expulsée. Toutefois, une petite partie en a souvent été préservée, et peut donc maintenant être étudiée : il s'agit des fluides piégés dans ces petites cavités intracristallines, de tailles presque toujours microscopique, et que l'on nomme inclusions fluides. Ces inclusions peuvent avoir été piégées durant une phase de croissance du minéral hôte ou postérieurement à cette phase (inclusions respectivement "primaires" et "secondaires" par rapport à cette phase ; les inclusions "secondaires" résultant généralement de la cicatrisation de microfractures affectant le minéral hôte). Pratiquement, tous les minéraux possèdent des inclusions fluides. Quoique des études fructueuses aient pu être menées sur des minéraux comme la cassitérite, les minéraux fortement colorés et/ou à forte réfringence ne sont pas très favorables. Feldspaths, topaze, beryl, calcite, apatite, fluorine, anhydrite, etc. sont couramment utilisés. Toutefois, compte-tenu des raisons mentionnées plus bas et à cause de ses caractères physiques (transparence, faible réfringence, absence de clivages visibles) et chimiques (minéral généralement très pur), le minéral hôte de la majorité des inclusions fluides étudiées est le quartz.

On sait que le volume molaire des corps varie en fonction de la température et de la pression. Pour les phases solides, la très faible amplitude de ces variations fait que, malgré quelques tentatives (cf. géothermomètres à feldspaths), cette propriété n'est en général guère utilisable. La situation est évidemment totalement différente pour un fluide piégé, dont la détermination du volume molaire et de la composition permet de remonter à l'ensemble des couples température-pression possibles de piégeage. Tel est le principe général de l'utilisation des inclusions fluides en géothermo-barométrie. Ainsi qu'il va être montré, de tels géothermomètres et/ou baromètres possèdent, sur ceux qui utilisent des phases solides, de sérieux avantages à condition toutefois que certaines contraintes soient respectées, qui concernent la signification réelle des inclusions fluides telles qu'elles s'offrent maintenant à l'analyse.

II - SIGNIFICATION DES INCLUSIONS FLUIDES

II-1- SIGNIFICATION GENERALE

La première et indispensable étape d'une bonne étude d'inclusions fluides consiste simplement à examiner, sous microscope, les divers types d'inclusions présentes dans l'échantillon, puis de grouper ces types en "populations" ou, mieux, en "générations" plus ou moins distinctes. On tente ensuite d'établir la chronologie relative de ces générations, puis de les corréler avec les paragenèses minérales successives. Ce travail, basé sur des critères tels que localisation et répartition dans les minéraux-hôtes, taille, forme, contenu à la température ordinaire, etc., des inclusions, géométrie des intersections de "plans d'inclusions" (microfractures cicatrisées), etc. peut sembler trivial ; c'est en réalité le plus difficile, le plus "naturaliste" (parce que le moins quantifiable), celui qui demande le plus d'expérience. Il est essentiel car c'est en grande partie sur lui que repose la signification des inclusions étudiées, en termes de marquage d'événements bien définis de l'histoire de la roche.

II-2- LE PIEGEAGE

Notre propos n'est pas ici de décrire en détail les divers mécanismes de piègeage, qui ne sont d'ailleurs pas tous bien connus. Il est plutôt de savoir si, lors du piègeage, le fluide inclus est bien représentatif du fluide qui "baigne" la roche. Des phénomènes d'adsorption ou de diffusion sélective pourraient en effet entraîner une certaine différenciation. Avec des réserves qui concernent les inclusions très petites et/ou les inclusions formées à des températures inférieures à 100-200°C (souvent beaucoup moins), les indications expérimentales et naturelles sont suffisamment nombreuses pour pouvoir répondre par l'affirmative (voir par exemple Roedder, 1979, 1981 ; Hollister and Crawford, 1981 ; Ramboz et al., 1982 ; Weisbrod, 1982).

En réalité, ceci n'est vrai que si le fluide en question était homogène lors du piègeage, c'est-à-dire s'il était monophasé (absence d'ébullition) et s'il ne contenait pas d'impuretés solides en suspension. Dans le cas contraire, le piègeage simultané de plusieurs phases (liquide + vapeur, liquide + solide(s), vapeur + solide(s), liquide + vapeur + solide(s) dans certains cas) dans une seule inclusion est un phénomène relativement commun : le résultat est un fluide inclus qui ne représente bien entendu aucune des deux (ou trois) phases en présence. Un tel piègeage hétérogène est en général assez facilement détecté ; dans ce cas, non seule-

ment il n'est pas -sauf exceptions- un inconvénient sérieux, mais encore il peut déboucher sur un des meilleurs géothermobaromètres (voir exemples plus bas et Ramboz, 1980 ; Ramboz et al, 1982).

II-3- MODIFICATIONS DES INCLUSIONS APRES PIEGEAGE : EVOLUTION RETROGRADE

Entre les conditions du piègeage et celles dans lesquelles l'inclusion est maintenant étudiée, une évolution rétrograde (à température décroissante) importante a eu lieu, qui peut avoir des conséquences sur l'interprétation finale. Signalons tout de suite que, moyennant certaines précautions élémentaires (augmentation de température suffisamment lente en particulier), cette évolution peut être reproduite -en sens contraire- lors de l'étude microthermométrique. L'apparition de nouvelles phases (bulle de vapeur ou ménisque de liquide, cristaux divers souvent appelés "minéraux fils") lors du refroidissement d'un fluide inclus initialement homogène est aisément renversée par chauffage lors des études microthermométriques : le phénomène, qui n'affecte d'ailleurs aucune des propriétés globales physiques (volume) et chimiques (composition) de l'inclusion, est même utilisé pour déterminer, au moins partiellement, ces propriétés. D'autres phénomènes par contre affectent ces propriétés ; certains sont pratiquement réversibles ou, de toutes façons, parfaitement négligeables. Citons en particulier (voir aussi Roedder et Bodnar, 1980) les variations de volume de l'inclusion, dues à la contraction du minéral-hôte lors du refroidissement (contraction d'ailleurs en partie compensée par l'expansion de ce minéral lors de la décompression correspondante).

Dans les fluides complexes du système C-O-H-(N) la rééquilibration des diverses espèces moléculaires (H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 , CO , H_2 , O_2 ...) pendant le passage de la température de piègeage à la température ordinaire ne s'effectue généralement qu'incomplètement. Il est donc à priori impossible de savoir jusqu'à quel point la composition observée s'écarte de la composition initiale. Ceci n'a en fait qu'une importance minime puisque, à partir de la composition (même métastable) et du volume molaire mesurés dans les conditions ordinaires, on peut toujours calculer la composition réelle à n'importe quelle température. En outre, des simulations d'évolutions effectuées sur le système C-O-H (Dubessy, 1984) ont montré que ce rééquilibrage était négligeable et que la composition analysée à 20°C est directement parfaitement représentative jusqu'à des températures supérieures à 600°C.

Dans les inclusions aqueuses, les réactions de rééquilibration entre le fluide inclus et le minéral-hôte sont susceptibles d'entraîner des changements de composition et de volume : précipitation de silice dans une inclusion de quartz, néoformation de serpentine, talc, etc. à la paroi d'une inclusion d'olivine, de

muscovite ou d'argile à la paroi d'une inclusion de feldspath, de topaze, etc. En réalité, ces réactions rétrogrades sont, là encore, incomplètes sinon nulles. De toutes façons, les concentrations normales en solutés sont si faibles que, sauf exceptions, l'effet risque d'être très minime, à moins que la température de piègeage soit extrêmement élevée (croissance forte de la solubilité à l'approche des températures de solidus) ou que le minéral-hôte soit très soluble (halite par exemple).

L'étranglement ("necking-down") d'une inclusion est la séparation d'une inclusion initiale unique, en deux ou plus nouvelles inclusions. Ce phénomène résulte en général de la poursuite de la cicatrisation d'une microfissure pendant l'évolution rétrograde, ou lors d'événements thermiques ou mécaniques ultérieurs au piègeage. Si cela se produit alors que le fluide inclus a commencé à se démixter, en réponse au refroidissement isochore, le résultat est deux (ou plus) inclusions dont aucune ne possède ni la composition, ni la densité du fluide original. Le processus, schématisé sur la fig. 1, est en général facilement repérable (forme particulière des inclusions souvent encore connectées entre elles par des canaux capillaires plus ou moins obstrués).

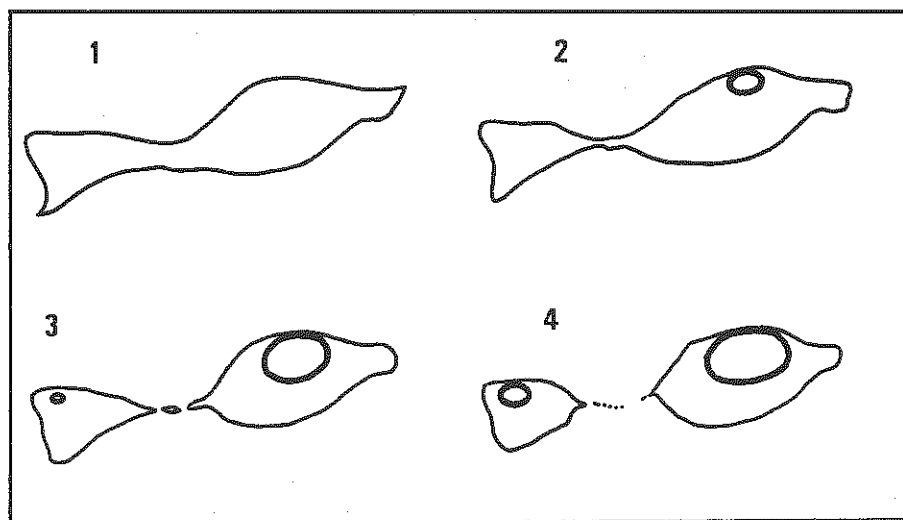


Fig. 1. Conséquences du phénomène d'étranglement d'une inclusion

L'évolution rétrograde s'effectue dans le sens 1-2-3-4

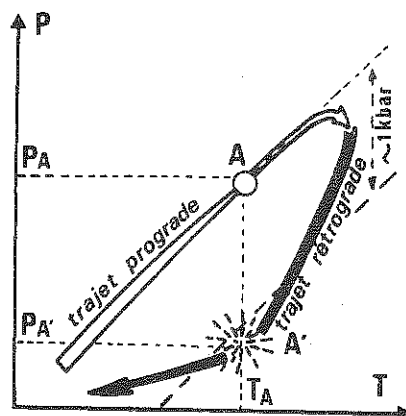
II - 4 - MODIFICATIONS DES INCLUSIONS APRES PIEGEAGE : FACTEURS "EXTERNES".

On sait que, à des températures suffisamment élevées, l'hydrogène peut diffuser au travers de matériaux variés en réponse à un gradient de fugacité d'oxygène. La fuite d'hydrogène hors des inclusions par ce processus, à la suite de modifications importantes des conditions externes d'oxydo-réduction, a été suggérée (Roedder et Coombs, 1968). Toutefois, en raison de l'énorme prédominance des espèces H_2O , CO_2 , CH_4 et à moindre titre C_2H_6 dans la plupart des conditions géologiques, le système C-O-H possède un pouvoir "d'auto-tampon" considérable. Aussi, à moins d'évacuer plus de 80% de l'hydrogène atomique total initial d'une inclusion, l'effet d'une telle fuite est plutôt modeste et ne conduit qu'à des modifications mineures, voire négligeables, de la composition moléculaire (Dubessy, 1984). Toutefois, l'effet sur la densité peut être sérieux.

La décrépitation naturelle des inclusions résulte d'une évolution qui, partant des conditions T,P de piègeage, porte la roche à une température plus élevée et/ou une pression plus faible. La pression interne de l'inclusion dépasse

Figure 2. Décrépitation naturelles des inclusions.

Une inclusion fluide est piégée en A lors de l'évolution (métamorphisme par exemple) prograde, sous les conditions (T, P). Lors de l'évolution rétrograde, l'inclusion repasse à la température T, avec donc la même pression interne P, mais sous une pression ambiante P' bien inférieure à P (point A') : l'inclusion décrépète.



alors la pression ambiante de la roche. Si l'écart est suffisamment important, le minéral-hôte ne peut supporter cette "surpression" et l'inclusion explose, donnant parfois naissance à un amas de nouvelles petites inclusions plus ou moins rééquilibrées avec les nouvelles conditions. Les surpressions maxima supportables par un

minéral comme le quartz sont de l'ordre de 1 kbar, mais cette valeur varie énormément avec la taille et la forme des inclusions, la nature et l'état de tension du minéral-hôte (voir A. Pêcher, ce volume). Une fuite partielle du contenu d'une inclusion, quoique moins brutale que la décrépitation appartient au même type de processus. Un tel phénomène doit être suspecté surtout lorsque le minéral-hôte est pourvu de clivages. Il conduit à un abaissement (en principe variable) de la densité du fluide inclus.

Une autre cause fréquente de perturbation du contenu des inclusions est la déformation du minéral-hôte, surtout lorsqu'elle s'accompagne (ce qui est fréquent) de recristallisations de ce minéral. Aussi, les inclusions qui parfois soulignent les joints et sous-joints intergranulaires doivent être considérées avec précautions, en particulier lorsqu'elles présentent des formes compliquées et des traces d'étranglements. Cela ne signifie pas qu'elles doivent être laissées de côté ; si les mesures conduisent à des résultats bien groupés, ces résultats ont forcément une signification, qu'il conviendra alors de trouver (voir A. Pêcher, ce volume).

III - METHODES D'ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES

Une revue détaillée des diverses méthodes et techniques d'études des inclusions fluides sortirait largement du cadre de cet ouvrage. Aussi nous limiterons-nous à un bref résumé. Pour plus de précisions, voir par exemple Hollister et Crawford (1981).

III - 1 - ETUDE MORPHOSCOPIQUE MICROSCOPIQUE

Nous avons déjà signalé (II-1) l'importance essentielle et les difficultés de cette première étape d'une bonne étude d'inclusions fluides.

III - 2 - ETUDE MICROTHERMOMETRIQUE

Elle consiste à déterminer la nature des changements de phases observés dans une inclusion lorsque, après l'avoir préalablement refroidie jusqu'à -150°C (et même plus bas), on la réchauffe (jusqu'à 600°C et plus), et à mesurer les températures auxquelles ces changements de phases se produisent. On notera ainsi, entre autres, la température de fusion du CO_2 (ou de tout autre constituant volatil) solide ($T_{m\text{CO}_2}$), du clathrate (T_{mc}), de la glace (T_{mI}), de la halite (T_{mH}) ou de la sylvite (T_{mS}) ; la température d'homogénéisation des phases non aqueuses (CO_2 liq + CO_2 vap $\rightleftharpoons$ fluide "carbonique" homogène ; $T_{h\text{CO}_2}$), la température d'homogénéisation

fluide globale de l'inclusion (liquide + vapeur $\rightleftharpoons$ fluide homogène)... On verra plus loin que, en raison de la contrainte du volume constant, une inclusion fluide constitue un système monovariant : les températures mesurées ont alors une signification précise en termes de composition et volume molaire (ou densité) du contenu de l'inclusion.

III - 3 - ANALYSES CHIMIQUES SUR ECHANTILLON DE MINERAL-HOTE

Elles sont obtenues par des moyens classiques (adsorption atomique, colorimétrie, chromatographie en phase gazeuse, etc.) après extraction du contenu d'une grande partie des inclusions de l'échantillon. Cette extraction, parfois précédée d'activation neutronique (réduction des effets de contaminations externes) fait toujours appel à des méthodes brutales : écrasement de l'échantillon suivi d'un lessivage, chauffage entraînant la décrépitation des inclusions, etc. Cette méthode est très sensible (dosage de teneurs de l'ordre du ppb dans les meilleurs cas) mais souffre du fait évident que l'on analyse ainsi un ensemble, souvent complexe, d'inclusions. En outre, le minéral-hôte (quartz le plus souvent) doit être très pur, et en particulier dépourvu d'inclusions solides.

III - 4 - ANALYSES D'INCLUSIONS INDIVIDUELLES

Non seulement ces méthodes permettent d'analyser chaque inclusion individuellement, mais encore, comme certaines d'entre elles ne sont pas destructives, elles peuvent (et même, en réalité, doivent) être combinées avec une étude microthermométrique. La spectroscopie RAMAN à excitation laser, sous sa forme microsonde MOLE, constitue certainement la technique d'analyse individuelle la plus puissante à l'heure actuelle, malgré ses limites (impossibilité de détecter -donc de doser - les espèces monoatomiques, en particulier les ions simples dissous). La microsonde à laser utilise un faisceau laser pour faire décrépiter une inclusion ; le spectre d'émission est analysé par spectrographie optique. Dans les appareils récents, un plasma est formé par l'impact laser, puis analysé par spectrométrie de masse. Ces techniques qui semblent pourtant prometteuses, n'ont guère jusqu'à présent donné de résultats fiables. Signalons encore les essais, également prometteurs, d'analyse d'inclusions préalablement gelées à la microsonde ionique. Enfin, il ne faut pas oublier que la microscopie électronique couplée avec un détecteur à dispersion d'énergie peut s'avérer fort utile pour analyser les phases solides d'inclusions préalablement ouvertes.

IV - LES EQUILIBRES DE PHASE DANS LES SYSTEMES FLUIDES ET LES INCLUSIONS.

IV - 1 - L'énorme majorité des fluides naturels observés dans les environnements géologiques les plus variés appartiennent au système C-O-H-N-S-sels dissous. L'essentiel de ces derniers est communément représenté par les chlorures alcalins et leurs produits de dissociation (Cl^- , Na^+ , K^+), surtout aux températures relativement élevées ($> 200-300^\circ\text{C}$) ; en-dessous, des espèces telles que Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , CO_3H^- peuvent prendre une importance non négligeable.

La plupart du temps, les fluides naturels sont approchés -de façon d'ailleurs souvent abusive- par des systèmes plus simples. On trouvera une bibliographie récente concernant les données quantitatives des systèmes "modèles" dans Pichavant et al. (1982), Ramboz et al. (1982), ainsi que dans le numéro spécial du Bulletin de Minéralogie (1984).

. Systèmes à un constituant : H_2O , CO_2 , CH_4 . Cette approximation est rarement valable, surtout pour H_2O , et n'est pratiquement plus jamais utilisée.

. Systèmes à deux constituants : $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, CO_2-CH_4 , $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Les données concernant ces systèmes binaires sont assez complètes, avec quelques exceptions gênantes vers les basses températures (CO_2-CH_4 , $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$), ou aux fortes teneurs en sel ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$). Ces trois systèmes sont les plus simples qui puissent représenter correctement, dans un nombre important de cas, les fluides naturels ; ce sont en outre des "systèmes modèles" :

$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: fluides aqueux-carboniques très peu salés,

CO_2-CH_4 : fluides carboniques non aqueux,

$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$: solutions essentiellement aqueuses,

On remarque que les deux premiers appartiennent en réalité au système ternaire C-O-H. En fait, compte-tenu des équilibres entre espèces dans ce dernier, on peut parfaitement les considérer comme des systèmes binaires.

. Systèmes à trois constituants : C-O-H (souvent décrit en termes de $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$, qui sont les espèces dominantes de ce système), $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$. Si les données concernant le premier sont satisfaisantes (avec les réserves signalées ci-dessus), elles sont encore très partielles pour les deux autres -bien que parfois suffisantes pour traiter un nombre non négligeable de problèmes. Ce sont bien entendu des "systèmes modèles", plus proches en général de la réalité que les systèmes binaires ci-dessus :

C-O-H : fluides aqueux-carboniques très peu salés,
 H_2O-CO_2-NaCl : fluides aqueux carboniques salés,
 $H_2O-NaCl-KCl$: solutions aqueuses à plusieurs électrolytes.

. Systèmes à quatre et cinq constituants : C-O-H-N, C-O-H-NaCl, C-O-H-N-NaCl. Ces systèmes, pour lesquels les données sont encore très insuffisantes, permettent de représenter pratiquement tous les fluides naturels complexes qui ne peuvent être raisonnablement approchés par les systèmes plus simples ci-dessus. On notera à ce propos que, de plus en plus, l'azote apparaît comme un constituant très répandu parfois en grande abondance, dans certains fluides naturels (Guilhaumou et al, 1981 ; Giuliani, 1982 ; Weisbrod, 1982 ; Bastoul, 1983).

Au cours des évolutions (naturelles dans les phénomènes naturels, provoquées lors des études microthermométriques des inclusions) des fluides, plusieurs phases sont susceptibles d'apparaître.

. Phases solides : Certaines sont pures (ou considérées comme telles) : glace, CO solide, CH solide, etc. D'autres sont des solutions solides plus ou moins limitées : la halite NaCl et la sylbite KCl sont pratiquement pures à la température ordinaire mais forment à température croissante des solutions solides semblables à celles des feldspaths. Les hydrates de sel (hydrohalite $NaCl \cdot 2H_2O$ p. ex.) ou de gaz (clathrates, comme $CO_2 \cdot 5,75 H_2O$ p. ex.) sont communs ; certains sont purs, d'autres forment des solutions solides (clathrates mixtes en particulier).

. Phases fluides : On peut habituellement en compter jusqu'à trois coexistant à l'équilibre. Théoriquement, les notions de liquide et de vapeur n'ont de sens que lorsque deux fluides immiscibles coexistent à l'équilibre. Toutefois, dans le domaine du fluide homogène, on peut convenir d'appeler liquide et vapeur des fluides dont les caractères sont respectivement proches de ceux du liquide vrai (faible volume molaire en particulier) ou de la vapeur vraie (grand volume molaire). Dans le cas d'un système fluide triphasé, on parlera par exemple de liquide 1, liquide 2 et vapeur, avec des caractéristiques physiques du "liquide 2" pouvant être plus proches d'une vapeur que d'un liquide.

Les seules phases compatibles avec les évolutions naturelles sont un liquide, une vapeur et une ou plusieurs phases solides telles que halite, sylbite ... Les autres phases susceptibles d'apparaître (hydrates, coexistence de deux liquides) ne se rencontrent guère qu'à la température ordinaire ou à basses températures, lors des études microthermométriques.

IV - 2 - VARIANCE ET TOPOLOGIE DES SYSTEMES FLUIDES

On se limitera aux conditions géologiques, c'est-à-dire aux températures supérieures à la température ordinaire. La topologie des systèmes aux basses températures est souvent extrêmement complexe (cf. par exemple Pichavant et al., 1982) et sa connaissance, si elle est indispensable pour les études microthermométriques (voir p. ex. Weisbrod et al, 1976 ; Pichavant et al, 1982 ; Weisbrod, 1982), ne présente aucun intérêt pour l'interprétation géothermométrique.

On peut calculer, à l'aide de la règle des phases (cf. Chapitre I) la variance des configurations suivantes. Les variables sont, pour un système à c constituants, T , P et les $(c - 1)$ variables de composition de la (ou des) phase(s) fluide(s) :

- fluide homogène	$\varphi = 1, v = c + 1$
- liquide + vapeur, ou fluide + solide	$\varphi = 2, v = c$
- liquide + vapeur + cristal, ou fluide + 2 solides	$\varphi = 3, v = c - 1$
- liquide + vapeur + 2 solides	$\varphi = 4, v = c - 2$

Si maintenant, on considère une composition donnée (mais quelconque) du système fluide, les seules variables restantes sont T et P , et la variance devient :

- fluide homogène	$\varphi = 1, v = 2$
- liquide + vapeur, ou fluide + solide	$\varphi = 2, v = 1$
- liquide + vapeur + cristal, ou fluide + 2 solides	$\varphi = 3, v = 0$

En d'autres termes, et quel que soit le nombre de constituants du système, le fluide homogène occupe sur une section $T-P$ (section à composition constante, dite souvent section isoplethe) une surface bivariante, les associations biphasées (liquide + vapeur, ou fluide + solide) sont représentées par des courbes univariantes, et les associations triphasées par des points invariants.

Dans le domaine du fluide homogène, on sait que le volume molaire de ce fluide est lié aux autres variables (T , P et les $(c - 1)$ variables de composition X_i) par une équation d'état, dont la forme la plus générale est :

$$f(T, P, V, X_i) = 0$$

On retrouve bien dans cette relation un des résultats obtenus plus haut: si les X_i sont fixés (fluide de composition donnée), on dispose de 3 variables (T , P , V) liées par une équation $f(T, P, V) = 0$: le système est bien bivariant. Si maintenant on fixe en outre la valeur de V , le système devient univariant et est représenté sur une section isoplethe par une courbe d'équation $f(T, P) = 0$. Une telle courbe est appelée isochore. Une isochore n'est donc rien d'autre que le lieu, dans le plan isoplethe (T, P), des couples température-pression pour lesquels le fluide homogène de composition fixée possède un volume molaire donné.

Les deux exemples suivants, très simples, illustrent bien l'ensemble de ces résultats.

IV - 2 - a - Le système H_2O

C'est un système à un seul constituant, et qui est donc entièrement représenté dans le plan de son unique composition possible (H_2O pure). En se limitant aux trois seules phases glace I, liquide, vapeur, on obtient (Fig. 3) trois surfaces bivariantes à une phase (glace ou liquide ou vapeur), trois courbes univariantes à 2 phases (glace + vapeur, glace + liquide, liquide + vapeur) qui convergent au point invariant à 3 phases (glace + liquide + vapeur). En réalité, la courbe uni-

Figure 3. Diagramme de phases TP de l'eau pure.

I : glace, L : liquide, V : vapeur.

Les trois courbes univariantes (associations biphasées IV, IL et LV) s'intersectent au point invariant T (association triphasée I+L+V = $0,008^\circ C$, 6×10^{-4} bar). La courbe LV se termine au point critique C ($374^\circ C$, 221 bar). Les lignes en trait interrompu représentent des isochores. La ligne en trait mixte correspond à l'isochore critique.

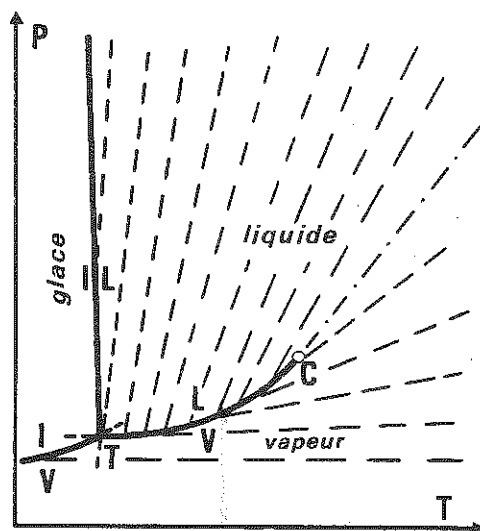
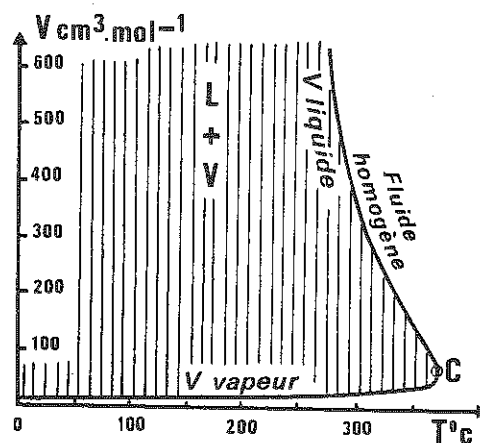
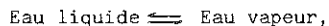


Figure 4. Diagramme TV de l'eau pure

Ce diagramme est une projection sur le plan TV de la courbe (Liq + Vap) entre le point triple et le point critique. Ce n'est donc pas un diagramme isobare. Au point critique C, on voit que : $V_{liq} = V_{vap}$. On aurait de même : $S_{liq} = S_{vap}$.



variante LV se termine au point critique C. Ceci est dû au fait que les dérivées premières (ΔV) et (ΔS) de l'enthalpie libre $(\Delta G)^{T,P}$ de la réaction :



s'annulent aux conditions T, P du point critique (Fig. 4). En ce point, les deux fluides ont donc exactement les mêmes propriétés et ne sont par conséquent plus distinguables.

Un certain nombre d'isochores est également représenté sur la fig. 3. On voit que, dans le domaine qui prolonge la courbe d'ébullition (courbe LV) au-delà du point critique, la distinction entre un "liquide" et une "vapeur", même avec les définitions élargies données plus haut, n'a guère de sens. Elle n'a en particulier aucun sens le long de l'isochore critique (isochore issue du point critique correspondant au volume molaire critique). On peut alors préciser la définition élargie de liquide et vapeur : on convient de désigner par les vocables liquide et vapeur, les fluides situés de part et d'autre de la courbe liquide + vapeur prolongée par l'isochore critique. Cette nouvelle définition s'applique à tout système plus complexe sitôt que sa composition est fixée.

La géométrie générale des courbes univariantes, telle qu'elle ressort de la figure 3, n'est pas quelconque. Comme elle reste valable pour tout système fluide, il est bon de l'expliciter.

La condition de l'équilibre des deux phases coexistant le long d'une quelconque de ces courbes est (voir Chapitre II) :

$$(\Delta G)^{T,P} = (\Delta H)^{T,P} - T(\Delta S)^{T,P} = 0$$

Pour les réactions solide $\Rightarrow$ liquide, solide $\Rightarrow$ vapeur et liquide $\Rightarrow$ vapeur, la variation réactionnelle d'entropie est toujours positive ; c'est par conséquent toujours l'état le moins condensé (fluide par rapport au solide, vapeur par rapport au liquide) qui est stable vers les hautes températures. Partant d'un point quelconque d'une de ces courbes univariantes, $(\Delta G)^{T,P} = 0$, faisons varier T et P de dT et dP de façon à ce que l'on se déplace sur cette courbe. (ΔG) varie de $d(\Delta G)$, mais puisque l'équilibre est conservé, on doit donc avoir $d(\Delta G) = 0$. Sachant que, dans un système à composition constante :

$$d(\Delta G) = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} dT + \frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} dP, \text{ et que :}$$

$$\partial(\Delta G)/\partial T = -(\Delta S) ; \quad \partial(\Delta G)/\partial P = (\Delta V), \text{ il vient :}$$

$$-(\Delta S)^{T,P} dT + (\Delta V)^{T,P} dP = 0, \text{ soit enfin}$$

$$dP/dT = (\Delta S)^{T,P} / (\Delta V)^{T,P} \quad (\text{équation de Clapeyron})$$

L'équation de Clapeyron, qui donne la pente de la courbe en un quelconque de ses points est très intéressante.

. Le passage d'une phase condensée (solide, liquide) à une phase plus "dispersée" (liquide, vapeur) s'accompagne très généralement d'une augmentation de volume : $(\Delta V) > 0$. Comme on a vu que (ΔS) était toujours positif, on en déduit que la pente générale des courbes dP/dT est très généralement positive. Une exception est très classique : c'est celle de la transition glace I $\Rightarrow$ eau, pour laquelle $(\Delta V) < 0$: la courbe de fusion de la glace I a une pente négative (on peut noter que la fusion des glaces II, III ... suit la règle générale).

. Les liquides ont des volumes molaires relativement faibles, du même ordre de grandeur que ceux des solides correspondants. Ils sont en outre peu compressibles ($\partial V / \partial P$ faible). Dans les réactions solide $\Rightarrow$ liquide, (ΔV) est donc petit (surtout en regard de ΔS) et assez constant, et les courbes de fusion sont généralement proches de droites très redressées.

. En raison du très grand volume molaire des vapeurs par rapport à celui des solides, les courbes de sublimation (solide $\Rightarrow$ vapeur) sont au contraire toujours très "plates".

. Le cas des courbes "d'ébullition" (liquide $\Rightarrow$ vapeur) est un peu plus complexe. A basse température, la situation est la même que dans le cas précédent, avec $V_{vap} \gg V_{liq}$: la courbe est très plate et même, au point triple, de pente très légèrement inférieure à celle de la courbe de sublimation. Lorsqu'on se déplace le long de la courbe d'ébullition, la température et la pression augmentent, le volume molaire du liquide augmente et celui de la vapeur diminue ; par conséquent $(\Delta V) = V_{vap} - V_{liq}$ diminue, ce qui a pour effet d'augmenter la pente de la courbe et de lui conférer ainsi cette allure exponentielle, à concavité tournée vers les fortes pressions et basses températures, tout à fait caractéristique des courbes d'ébullition des systèmes à un constituant.

IV - 2 - b - Le système CO_2-CH_4

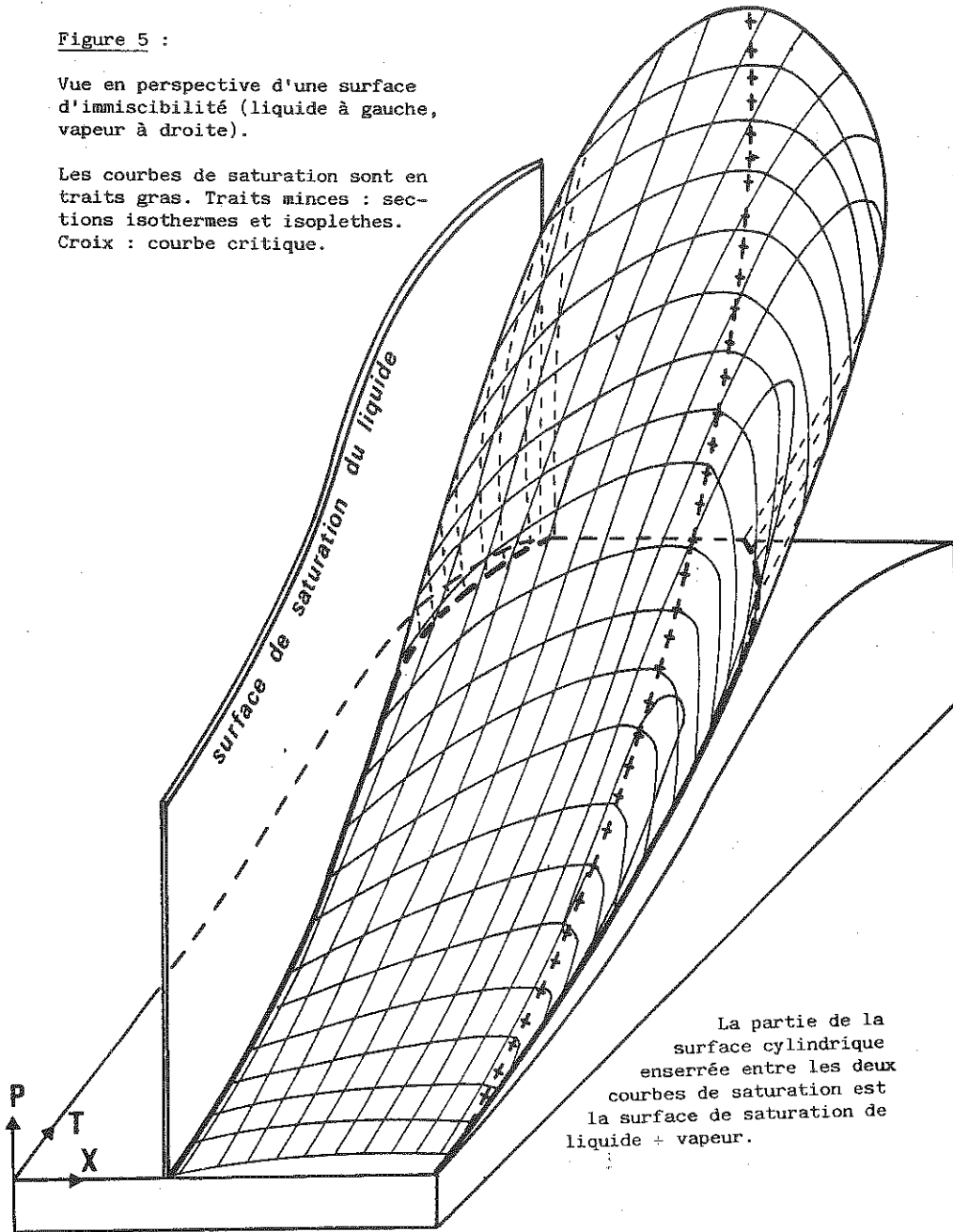
C'est le plus simple des systèmes binaires. Il comprend bien entendu deux systèmes dégénérés CO_2 et CH_4 qui chacun possède son point triple et ses trois courbes de sublimation, fusion et ébullition, cette dernière se terminant par son point critique. Pour l'ensemble du système, les seules phases possibles sont : S_{CO_2} (CO_2 solide), S_{CH_4} (méthane solide), liquide L et vapeur V. Soit X la variable de composition, par exemple la fraction molaire de CO_2 . La règle des phases conduit aux résultats suivants (Fig. 6 à 8) :

. $\varphi = 4$, $v = 0$. Dans l'association à 4 phases, T et P sont fixés, ainsi que la composition du liquide X_L et celle de la vapeur X_V . Dans l'espace (TPX), l'association $S_{CO_2}(pur) + S_{CH_4}(pur) + L + V$ est donc représentée par deux points, de

Figure 5 :

Vue en perspective d'une surface d'immiscibilité (liquide à gauche, vapeur à droite).

Les courbes de saturation sont en traits gras. Traits minces : sections isothermes et isoplethes. Croix : courbe critique.



mêmes coordonnées T et P mais de coordonnées X_l et X_v différentes (partage du CO_2 et du CH_4 entre liquide et vapeur) (ces deux points se projettent donc en un point unique, appelé eutectique principal, sur le plan TP).

. $\varphi = 3$, $v = 1$. Les associations triphasées sont : $S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} + L$, $S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} + V$, $S_{\text{CO}_2} + L + V$ et $S_{\text{CH}_4} + L + V$. Les deux premières sont représentées chacune par une courbe univariante $X = f_s(T \text{ ou } P)$. Les deux autres sont représentées chacune par une paire de courbes univariantes $X_l = f_l(T \text{ ou } P)$, $X_v = f_v(T \text{ ou } P)$. Chaque paire de courbes est issue d'un point triple (CH_4 pour $S_{\text{CH}_4} + L + V$, CO_2 pour $S_{\text{CO}_2} + L + V$) et aboutit au couple de points de l'eutectique principal. Comme lui, chaque paire de courbes se projette bien entendu selon une courbe unique sur le plan T, P . Ces courbes $S + L + V$ sont souvent appelées "courbes de pression de vapeur du liquide saturé" ou "courbes de saturation".

. $\varphi = 2$, $v = 2$. Il existe cinq associations biphasées, représentées par des surfaces. Les quatre premières, $S_{\text{CO}_2} + L$, $S_{\text{CH}_4} + L$ et $S_{\text{CO}_2} + V$, $S_{\text{CH}_4} + V$, s'appuient respectivement sur les courbes univariantes $S_{\text{CO}_2} + L_{\text{CO}_2}$, $S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} + L$, $S_{\text{CH}_4} + L_{\text{CH}_4}$ et $S_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}_2}$, $S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} + V$, $S_{\text{CH}_4} + V_{\text{CH}_4}$. La dernière association ($L + V$) est représentée par une surface (surface d'immiscibilité ou solvus) formée de deux parties ; l'une correspond au liquide ($X_l = f_l(T, P)$, surface d'ébullition) et s'appuie sur les branches "liquide" des deux courbes de saturation, l'autre correspond à la vapeur ($X_v = f_v(T, P)$, surface de rosée) et s'appuie sur les branches "vapeur" de ces mêmes courbes. Ces deux parties se réunissent (avec discordance angulaire) le long des courbes $L + V$ des pôles purs (CO_2 et CH_4) ou passent en continuité de l'une à l'autre, le long d'une courbe critique qui joint les deux points critiques des pôles purs. Le long de cette courbe critique, on a les relations :

$$X_l = X_v$$

$$\partial T / \partial X_l = \partial T / \partial X_v = \partial P / \partial X_l = \partial P / \partial X_v = 0$$

Une telle surface est représentée en perspective sur la figure 5.

Sur une section isoplethe, les surfaces $S_{\text{CO}_2} + L$ ou $S_{\text{CH}_4} + L$ sont représentées par une courbe très redressée, plus ou moins parallèle aux courbes univariantes $S_{\text{CO}_2} + L_{\text{CO}_2}$, $S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} + L$, $S_{\text{CH}_4} + L_{\text{CH}_4}$ et issue, selon la composition de la section, des branches liquides de l'une ou l'autre des courbes de saturation. De même, les surfaces correspondantes S_{CO_2} ou $S_{\text{CH}_4} + V$ sont représentées par des courbes très plates, plus ou moins parallèle aux courbes univariantes $S_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}_2}$, $S_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} + V$, $S_{\text{CH}_4} + V_{\text{CH}_4}$, et enracinées sur les branches vapeur des courbes de saturation. Quant à la surface d'ébullition, sa section isoplethe apparaît comme une courbe en forme de ballon allongé et enracinée d'un côté sur la branche liquide, de l'autre sur la branche vapeur de l'une ou l'autre (ou les deux) courbe de saturation. Cette courbe est elle-même séparée en deux branches par le point critique correspondant à



Figure 6 : Projection sur les plans $\overline{TP}$ (a), $\overline{PX}$ (b) et $\overline{TX}$ (c) des courbes univariantes dans un système du type $\text{CH}_4\text{-CO}_2$.
S : solide, L : liquide, V : vapeur.
Les courbes en trait mixte sont les courbes univariantes des pôles purs.
Pour plus de clarté, les tracés ont été extrêmement déformés par rapport au système vrai $\text{CH}_4\text{-CO}_2$.

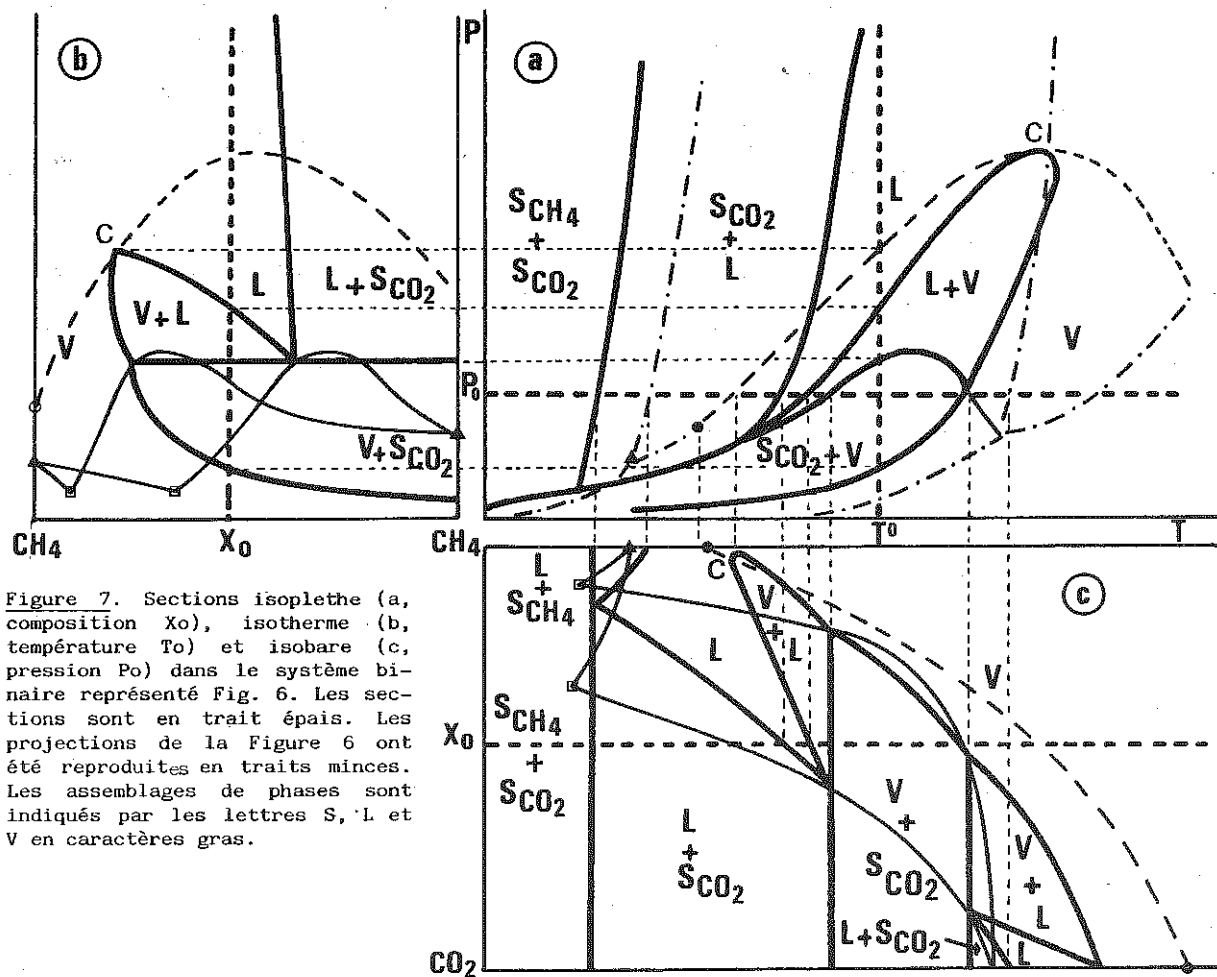


Figure 7. Sections isoplethe (a, composition X_0), isotherme (b, température T_0) et isobare (c, pression P_0) dans le système binaire représenté Fig. 6. Les sections sont en trait épais. Les projections de la Figure 6 ont été reproduites en traits minces. Les assemblages de phases sont indiqués par les lettres S, L et V en caractères gras.

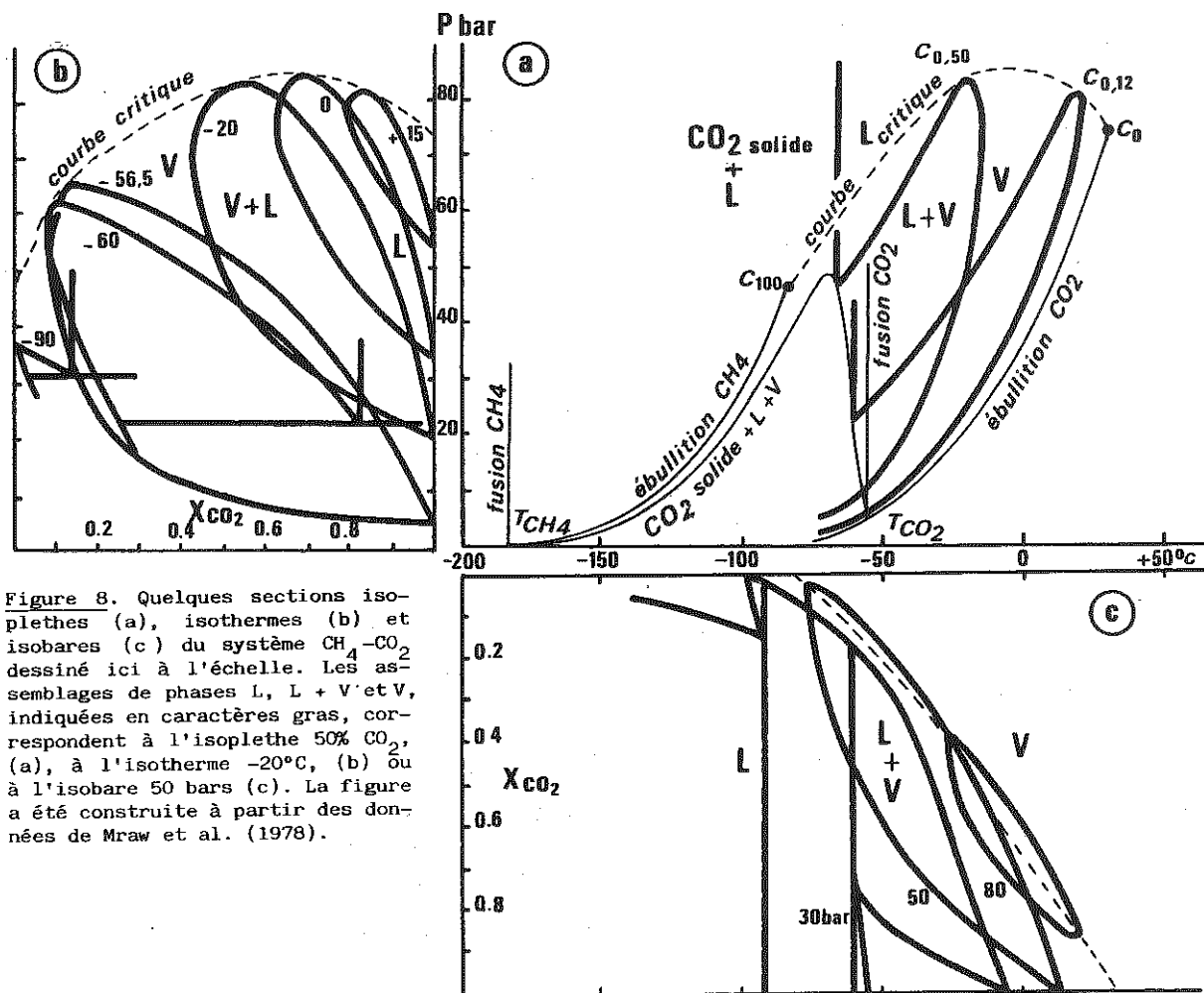


Figure 8. Quelques sections isoplethes (a), isothermes (b) et isobares (c) du système CH_4 - CO_2 dessiné ici à l'échelle. Les assemblages de phases L, L + V et V, indiqués en caractères gras, correspondent à l'isoplethe 50% CO_2 , (a), à l'isotherme -20°C , (b) ou à l'isobare 50 bars (c). La figure a été construite à partir des données de Mraw et al. (1978).

l'intersection de la courbe critique par la section isoplethe considérée. La branche côté liquide s'appelle courbe d'ébullition, celle côté vapeur se nomme courbe de rosée. A l'intérieur du "ballon" se trouve le domaine liquide + vapeur. Les figures 5 à 8 permettent de mieux visualiser cette géométrie déjà fort complexe.

IV - 3 - LES SYSTEMES MODELES H_2O -NaCl ET H_2O - CO_2

IV - 3 - a - Le système H_2O -NaCl. Sa topologie ne diffère de celle du système CO_2 - CH_4 qu'aux basses températures (inférieures à $0^\circ C$) par la présence d'un hydrate $NaCl \cdot 2H_2O$ (hydrohalite). La Figure 9 présente des sections isoplethes, la Figure 10, des sections isobares et isothermes.

IV - 3 - b - Le système H_2O - CO_2 . C'est certainement le plus complexe des systèmes binaires. Aux températures inférieures à $31^\circ C$ (température critique du CO_2 pur), il est compliqué, non seulement par la présence d'un hydrate (clathrate CO_2 , $5,75 H_2O$) comme dans le système précédent, mais aussi par l'existence d'un domaine à deux liquides. A une température à peine supérieure à celle du point critique du CO_2 , la courbe critique, issue de ce point, intersecte la "courbe de saturation", (représentée ici par l'association deux liquides + vapeur) définissant ainsi un point critique terminal inférieur (LCEP). On retrouve une autre branche de la courbe critique, issue du point critique de l'eau, qui se termine aux très hautes pressions par un point critique terminal supérieur (UCEP). Entre le LCEP et le UCEP, ni la courbe critique, ni la courbe de saturation n'existent. La Figure 11 présente la géométrie générale et quelques sections isoplethes du système.

III - 3 - c - Le système H_2O - CO_2 -NaCl. On se contentera de donner quelques sections isoplethes de ce système extrêmement utile mais pour lequel les données sont encore très insuffisantes (Fig. 12).

IV - 4 - COMPORTEMENT DES FLUIDES DANS UNE INCLUSION

On a vu (topologie des systèmes fluides) que la variance d'un fluide homogène, de composition et de volume molaire fixés, est forcément égale à l'unité. On peut démontrer assez facilement (voir Pichavant et al., 1982) que ce résultat reste valable pour un système fluide multiphasé, quel que soit le nombre de phases présentes, à condition que son évolution soit isoplethe (composition globale constante) et isochore (volume molaire global constant). Il est clair que, une fois prises les précautions soulignées dans les paragraphes précédents, les inclusions fluides remplissent bien cette double condition. Sur une section isoplethe tempéra-

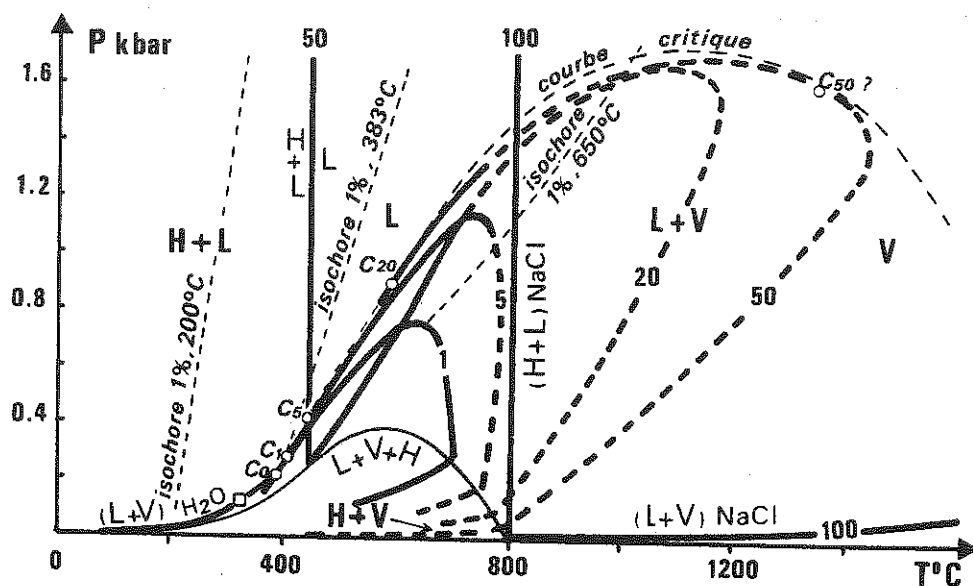


Figure 9. Quelques sections isoplethes du système H₂O-NaCl. Les sections sont en traits épais et sont définies par leur composition (en masse % NaCl : 0,1, 5, 20, 50 et 100). Les points critiques correspondants sont désignés par C₀, C₁, C₅, etc. La projection de la courbe critique (tirets) et celle des courbes de saturation L+V+H (trait mince) sont en trait mince. Les assemblages de phases indiqués en caractères gras (H+L, H+V, L, V, L+V) se rapportent à la section 50% NaCl. Trois isochores de la section 1% NaCl ont également été représentées. Au-delà de 700°C, le tracé des courbes d'immiscibilité (limites du domaine L+V) est hypothétique. Ce diagramme, comme ceux de la fig. 10 a été tracé à partir des données de Sourirajan et Kennedy (1962), Urusova (1975), Potter et Brown (1977). H : halite, V : vapeur, L : liquide.

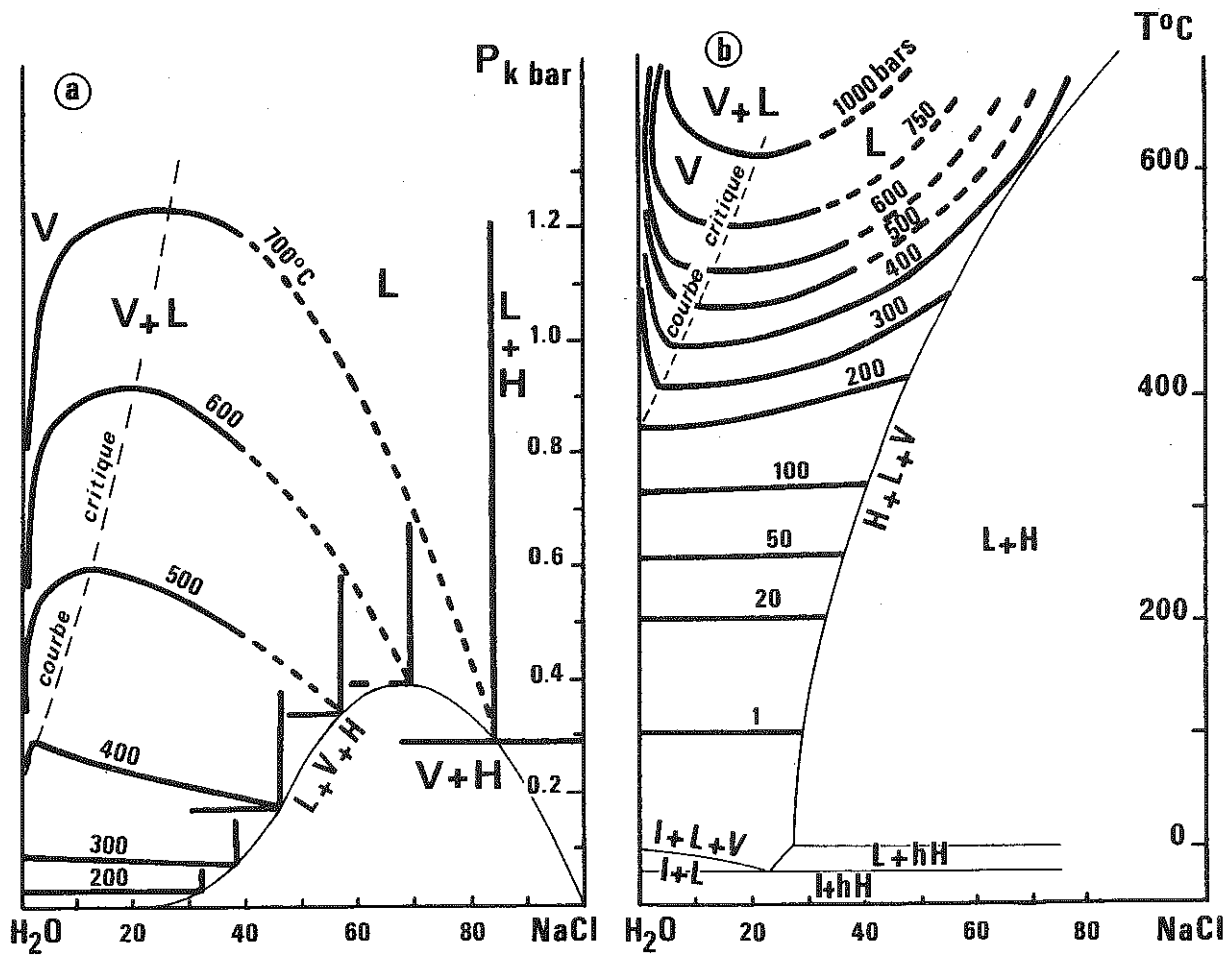


Figure 10. Sections isothermes (a) et isobares (b) du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Même légende que la Fig. 9. Les assemblages de phases indiqués en caractères gras se rapportent à l'isotherme 700°C (Fig. 10a) et à l'isobare 1000 bar (Fig. 10b).

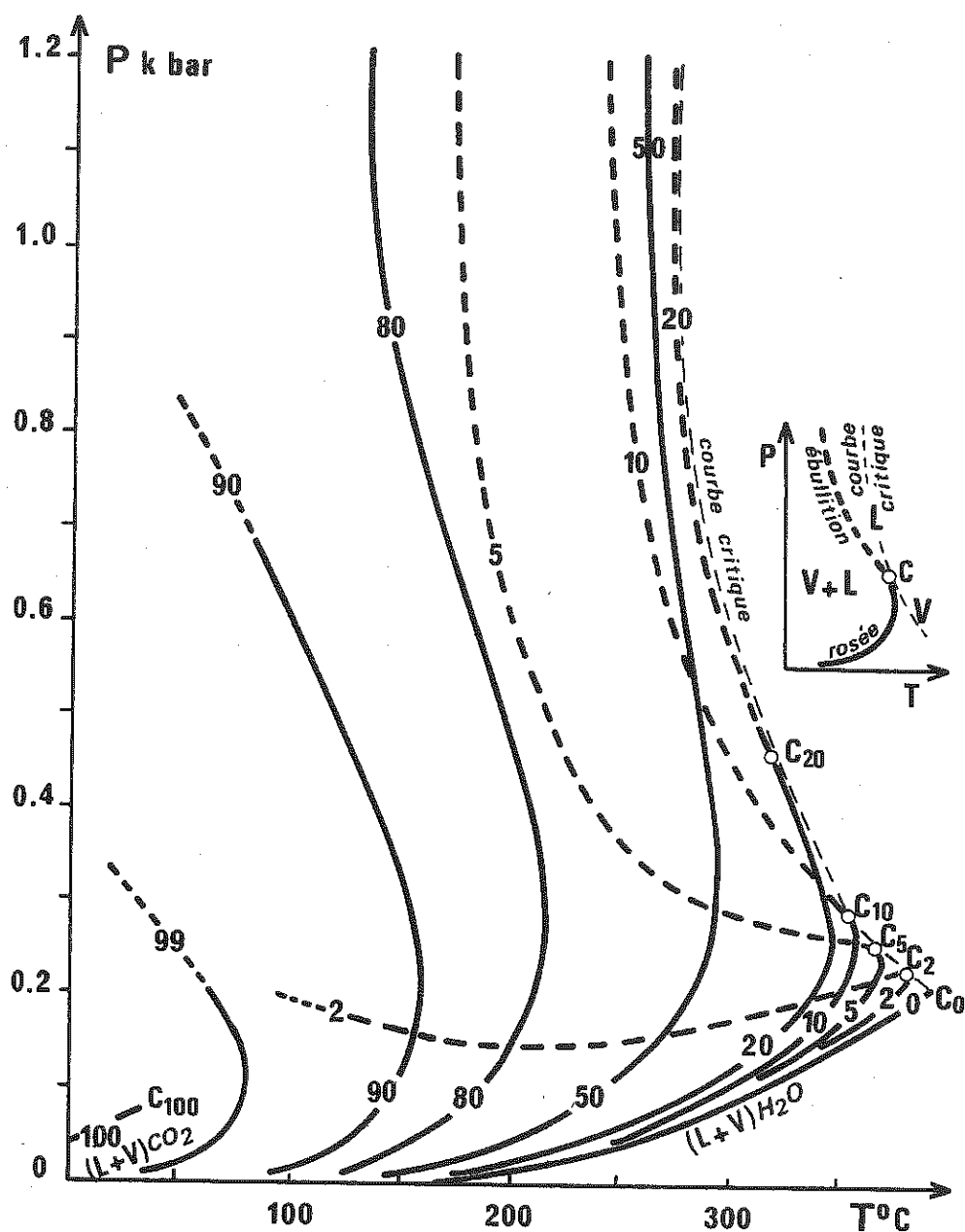


Figure 11. Sections isoplethes du domaine liquide (L) + vapeur (V) dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Les courbes de rosée (vapeur) sont en trait plein, les courbes d'ébullition en traits interrompus. Les nombres indiquent la composition des sections, en mole % CO_2 . La répartition des assemblages de phases est indiquée en cartouche. La figure a été tracée à partir des données de Takenouchi et Kennedy (1962) et Todheide et Frank (1963).

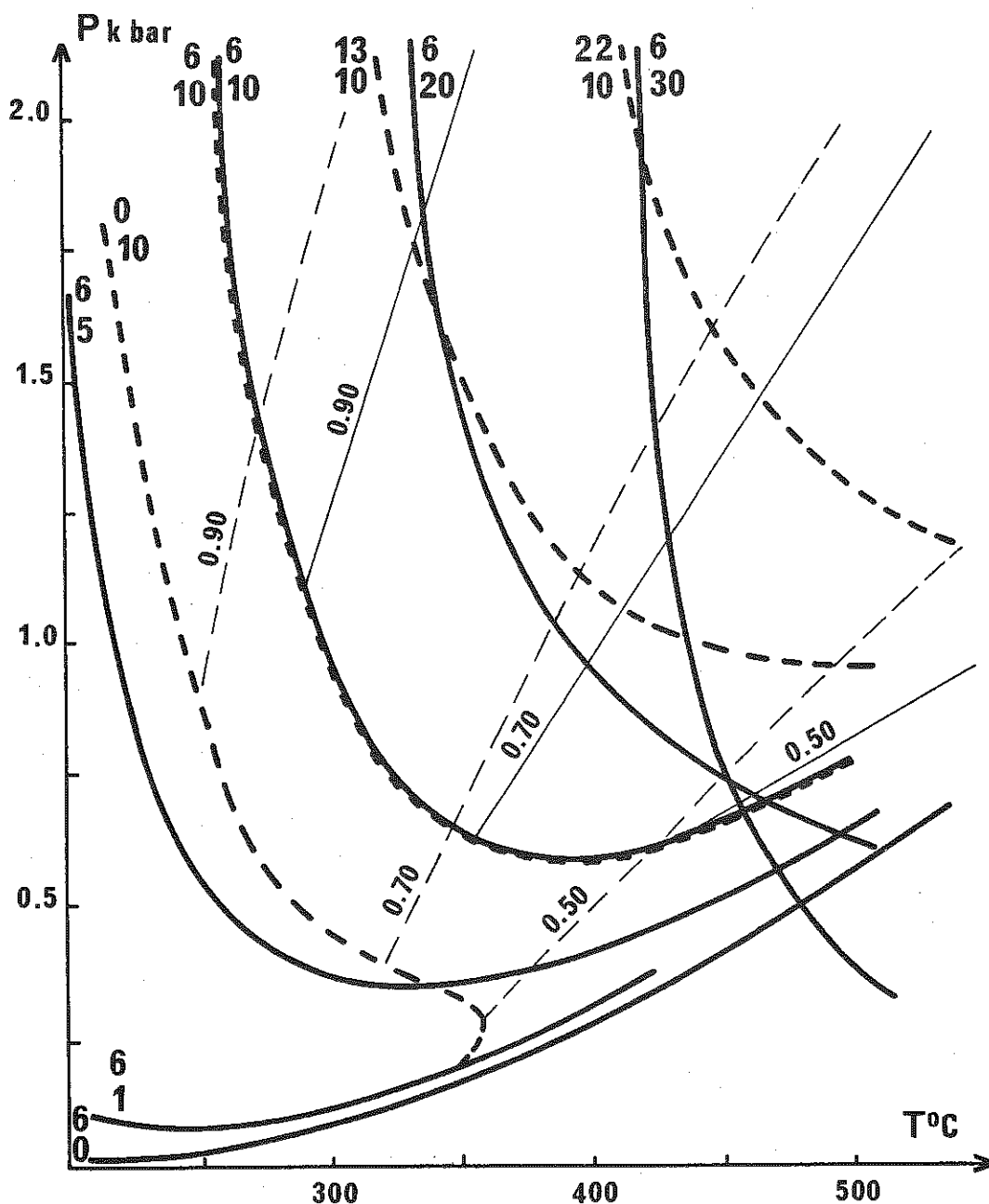


Figure 12. Sections isoplethes (traits épais, continus et interrompus) du domaine d'immiscibilité liquide + vapeur (localisé à gauche et en bas des courbes) dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. Les sections sont indiquées par le pourcentage (en masse) de NaCl dans l'eau (nombre supérieur) et le pourcentage (en mole) de CO_2 (nombre inférieur). Quelques isochores ont été tracées pour les compositions 6/10 et 0/10 (masse volumique en g. cm^{-3}). Figure construite à partir des données de Gehrig (1980).

ture-pressure du système adéquat, l'évolution d'une inclusion fluide est donc représentée par un trajet univariant unique, dit trajet isochore. De tels trajets suivis dans le sens rétrograde par l'inclusion après piègeage, sont reproduits en

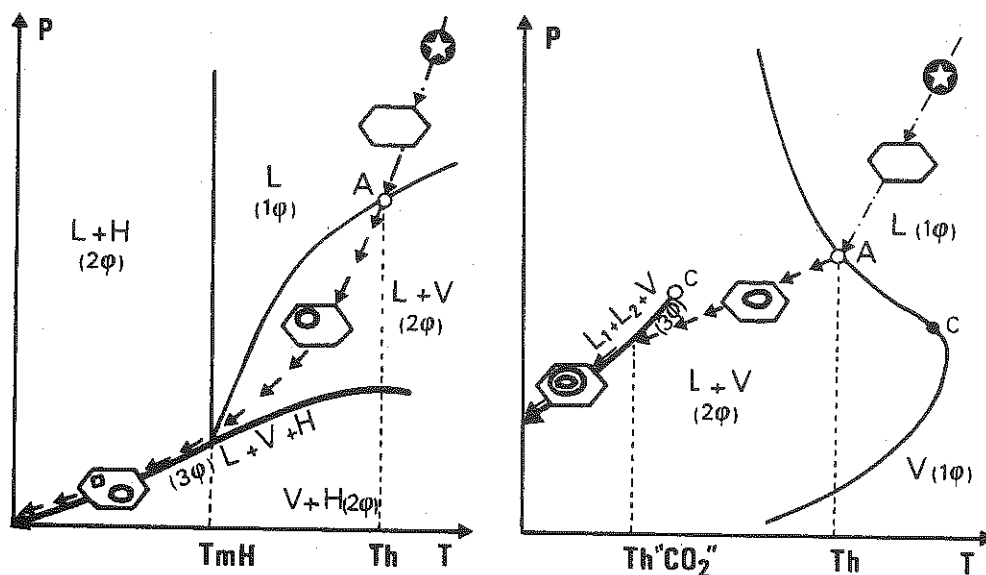


Figure 13. Exemple de trajets TP isochores suivis par une inclusion fluide depuis les conditions de piègeage (étoiles) jusqu'aux conditions actuelles (points), dans les systèmes type $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (a) et $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (b). L : liquide, V : vapeur, H : halite. T_h : température d'homogénéisation fluide globale de l'inclusion. Voir texte.

sens inverse lors des études microthermométries à hautes températures. La figure 13 en donne deux exemples. Il est clair que l'inclusion a obligatoirement été piégée quelque part sur l'isochore correspondant à sa composition et à son volume molaire-donc aussi à sa composition et sa température d'homogénéisation.

Ces résultats sont fondamentaux car ils constituent la base de la géothermobarométrie sur inclusions fluides. Il suffit en effet, de déterminer (par microthermométrie, associée si besoin est à d'autres méthodes d'analyse, microsonde RAMAN par exemple) la composition et le volume molaire global de l'inclusion. Si cette dernière appartient à un système pour lequel on dispose de suffisamment de données, la détermination de l'isochore correspondant est immédiate. Deux cas peuvent alors de produire.

Il n'y a aucune raison de penser que le fluide n'était pas homogène lors du piègeage. L'inclusion a été piégée quelque part sur l'isochore, qui donne simplement une relation $f(T, P) = 0$. Le couplage de cette donnée avec un autre géothermomètre ou géobaromètre conduit à la détermination de T et P.

. Il y a de bonnes raisons de penser que, au moment du piégeage, le fluide était en voie de démixtion (coexistence de liquide et de vapeur). Il a alors été obligatoirement piégé au point origine de l'isochore (point A sur la figure 13), c'est-à-dire à l'intersection de cette isochore et de la surface d'immiscibilité. Les pages qui suivent décrivent un certain nombre d'exemples d'utilisation des inclusions en géothermobarométrie.

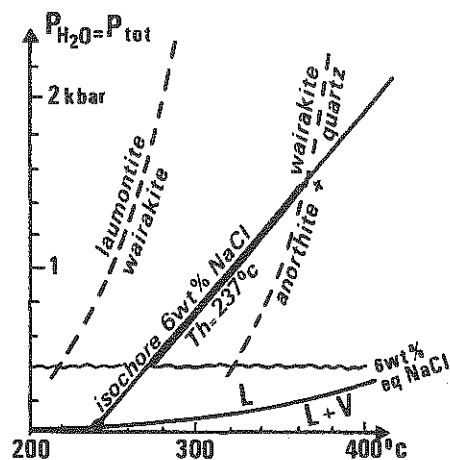
V - EXEMPLES D'UTILISATION DES INCLUSIONS EN GEOTHERMO-BAROMETRIE

V - 1 - UTILISATION CONJOINTE D'UN GEOTHERMOBAROMETRE INDEPENDANT

V - 1 - a- Métamorphisme océanique dans l'Atlantique Nord

Le plus commun, mais aussi le moins précis des géothermobaromètres utilise le domaine (T,P) de stabilité d'une paragenèse minérale bivalente donnée, domaine limité bien entendu par des courbes univariantes. L'utilisation conjointe d'inclusions fluides associées à cette paragenèse peut parfois affiner quelque peu la première estimation, comme le montre l'exemple qui suit, tiré de Jehl et al. (1977). Lors d'une étude sur le métamorphisme océanique dans l'Atlantique du Nord, de très nombreuses inclusions fluides furent observées et analysées. Ces inclusions sont piégées dans des minéraux néoformés (quartz, calcite, albite, adulaire) des veines hydrothermales qui caractérisent ce type de métamorphisme. Elles sont en général bien corrélables avec la paragenèse associée. Une de ces paragenèses, particulièrement intéressante contient de la wairakite (équivalent calcique de l'analcime), déterminée à la microsonde électronique. Le domaine de stabilité de ce minéral est bien connu (Liou, 1970); il a été représenté Fig. 14. Sur cette figure, on

Figure 14. Domaine de stabilité de la wairakite. Les conditions de piégeage des fluides, donc celles du métamorphisme, se trouvent sur la partie épaissie de l'isochore. La ligne ondulée correspond à la pression minimum possible, due à l'épaisseur d'eau de mer.



a aussi tracé l'isochore moyenne des inclusions associées (salinité moyenne 5 wt% eq. NaCl, température d'homogénéisation moyenne 237°C, volume spécifique moyen 1,16 dm³ kg⁻¹). La seule présence de wairakite permet d'estimer la température de ce métamorphisme à zéolites, entre 220 et plus de 380°C, et ne peut fixer de limite supérieure à la pression. L'utilisation conjointe des propriétés des inclusions restreint le domaine thermique à 320 + 40°C et la pression à 1000 + 500 bars. Les incertitudes restent bien entendu importantes mais sont tout de même considérablement diminuées : plus de la moitié pour la température, dans une proportion énorme pour la pression.

V - 1 - b - Dépôts sulfurés-sulfatés de la Ride du Pacifique Oriental.

Les estimations thermo-barométriques, telles que celles qui sont ici proposées en exemples, ont été bien entendu effectuées en prenant toutes les précautions nécessaires signalées plus haut. On a en particulier pris le plus grand soin d'éliminer les cas possibles de "perturbations" lors du piégeage ou après celui-ci. On est toutefois en droit de rester sceptique quant à la précision et même à la signification réelle de ces estimations. Il est en effet très généralement pratiquement impossible de vérifier par voie directe les résultats obtenus (ceci est d'ailleurs vrai pour tous les géothermomètres et géobaromètres, et ne saurait donc pénaliser plus particulièrement les études utilisant les inclusions). Pourtant, il existe quelques cas de phénomènes actuels où la température a été directement mesurée, et où un contrôle peut donc être fait. Tel est l'objet de l'exemple qui suit.

Dans la zone des amas sulfurés massifs de la dorsale du Pacifique Oriental récemment découverts, on a, plus récemment encore, observé par 21° de latitude N, des événements actifs desquels s'échappe un fort courant d'eaux chaudes (Mac Donald et al, 1980). Parmi les types principaux d'événements, on distingue en particulier : les "black smokers" qui forment des cheminées plus ou moins tubulaires, de 1 à 5 m de haut, d'un diamètre de 20 à 50 cm. Les fluides chauds en sortent à grande vitesse et semblent précipiter, à leur rencontre avec l'eau de mer, une grande quantité de petites particules de sulfures, donnant un aspect de fumées noires. La température du flux hydrothermal, mesurée in situ par sondes thermométriques (engin submersibles ALVIN), souvent dans des conditions difficiles, est de l'ordre de 350°C. Les cheminées sont constituées d'une zone interne essentiellement constituée de sulfures (pyrrhotite, chalcopryrite, würtzite) et d'une zone externe, en contact avec l'eau de mer, essentiellement formée d'anhydrite.

La profondeur du site est de l'ordre 2600 m, ce qui correspond à une pression hydrostatique moyenne d'environ 260 bars. Les inclusions fluides, apparemment primaires et de taille moyenne appréciable (jusqu'à 60 µm), ont été étudiées

dans la wüirstite et l'anhydrite de trois "black smokers" actifs et d'un inactif (Le Bel et Oudin, 1982). La température de fusion de la glace est un peu plus faible dans les inclusions de l'anhydrite ($-2,2$ à $-2,6^{\circ}\text{C}$) que dans celle de la wüirstite ($-1,8$ à -2°C). Cette petite différence est due à la solubilité rétrograde de l'anhydrite : lors du refroidissement des inclusions, la solubilité de ce minéral dans l'eau salée augmente de façon significative. Malgré la très faible quantité de matière mise en jeu, l'effet est perceptible en raison de l'action des ions bivalents (ici le calcium) sur l'abaissement de la température de fusion de la glace, action beaucoup plus importante que celle des alcalins monovalents. En utilisant les données expérimentales de Blount et Dickson (1969), il est possible d'effectuer la correction correspondante 350°C , 260 bars et 0°C , moins de 1 bar. On aboutit ainsi à un résultat bien constant, soit à peu près 3,5 wt% eq. NaCl. On notera en passant que cette valeur correspond pratiquement à la salinité de l'eau de mer du Pacifique. Les températures d'homogénéisation se situent entre 300 et 350°C , avec une répartition unimodale très marquée (Fig. 15) et des valeurs moyennes de 300 à 320°C . Les isochores correspondants ont des masses volumiques de 0,74 à 0,71 g. cm⁻³, ce qui conduit, pour une pression de 260 bar, à des températures moyennes de piègeage de 315 à 340°C . Ces valeurs sont un peu plus faibles que les températures mesurées in situ dans les événements (env. 350°C). Globalement, cet écart s'explique assez bien par le fait que l'anhydrite, dans laquelle sont localisées les inclusions étudiées, occupe une position plutôt excentrée - donc plus "froide". Le Bel et Oudin (op. cit.) reconnaissent que le mécanisme de formation des cheminées doit être passablement compliqué. Des études géochimiques récentes sur ces événements semblent même indiquer des phénomènes encore plus complexes (Albarède, comm. pers.). Il est clair que le zonage minéralogique doit être mis en relation avec des gradients chimiques et thermiques, qui dépendent eux-mêmes de la porosité et de l'épaisseur des parois et, plus généralement de la dynamique des fluides dans le système. Quoiqu'il en soit et avec toutes les précautions que l'on doit prendre quant à leur interprétation en termes d'évolution des événements, tout ceci ne saurait remettre en cause les estimations thermométriques dont l'accord global avec les estimations directes est trop raisonnable pour être l'effet du hasard.

V - 1 - c - Pression de mise en place de l'intrusion alcaline d'Illimaussaq
(Groenland)

L'intrusion d'Illimaussaq (province de Gardar, Groenland) est formée d'un complexe stratifié peralcalin et sous-saturé en SiO_2 (de bas en haut : naujaite, foyaite à sodalite, pulaskite) entouré d'une bordure figée plus ou moins continue de syénite à augite localement associée à un granite alcalin. Des intrusions un peu plus tardives percent cet ensemble (kakortokite et lujavrite). Les études expé-

riméntales de Piotowski et Edgar (1970) ont permis de déterminer un liquidus entre 900 et 1200°C, un solidus entre 450 et 650°C ainsi que les domaines de stabilité de

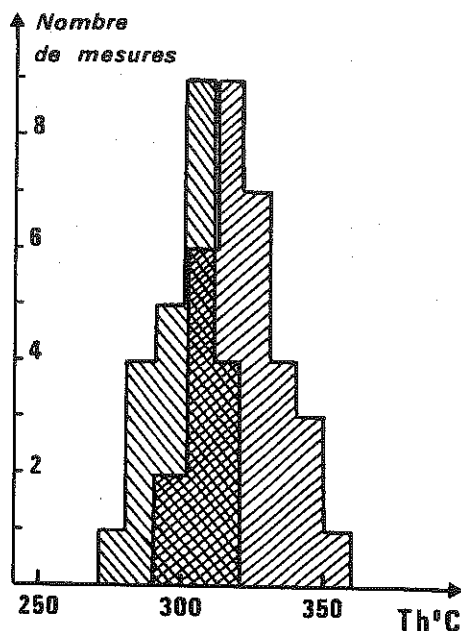


Figure 15. Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions fluides dans deux échantillons d'anhydrite des "black smokers" actifs de la ride du Pacifique oriental

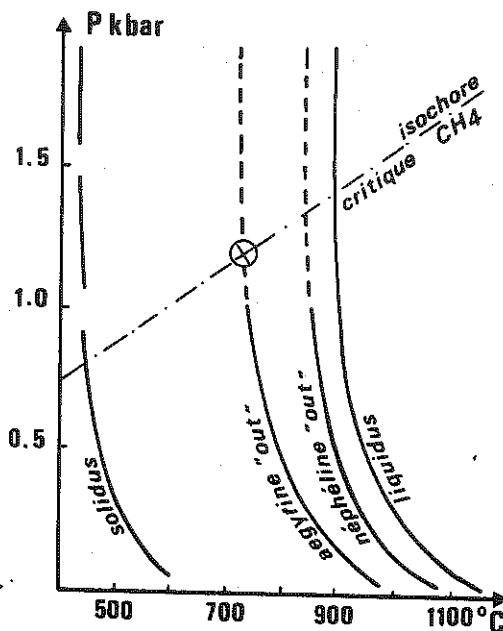


Figure 16. Courbes de la fusion de la naujaite d'Illimaussaq (d'après Piotrowski et Edgar) et isochore critique du méthane pur (trait mixte). Le cercle indique les conditions probables de piégeage de ce méthane (voir texte).

aegyrine + liquide et néphéline + liquide (Fig. 16). Quoique le tampon d'oxydo-réduction quartz + magnétite + fayalite soit classique dans ce type de roche, des fugacités d'oxygène bien plus basses ont été proposées (Larsen, 1976 ; Kogarko et Romanchov, 1977). Les inclusions fluides ont été étudiées par Sobolev et al. (1970) et surtout par Konnerup-Madsen et al. (1979). C'est au travail de ces derniers qu'il est fait référence dans ce qui suit.

Plusieurs types d'inclusions ont été reconnus dans la naujaite. Parmi eux, le type IV offre un intérêt particulier. Le contenu de ces inclusions est en effet apparemment dépourvu d'eau et de CO_2 , et contient du méthane (33 à 75 vol%), C_2H_6 (4 à 18 vol%) et d'autres hydrocarbures plus lourds (moins de 4 vol%). II

faut noter aussi l'abondance de l'hydrogène (4 à 34 vol %) et de l'azote (4 à 25%). Certaines de ces inclusions homogénéisent de façon critique (disparition de l'interface liquide-vapeur sans modification nette du volume relatif des deux phases) entre -57 et -80°C. Or -80°C correspond pratiquement au point critique du méthane pur. En supposant donc que le contenu de l'inclusion correspondante contienne effectivement du méthane pur, on peut tracer son isochore (isochore critique, $T_h = -80^\circ\text{C}$). Or quelques inclusions présentant ce caractère ont été observées dans la néphéline, où elles semblent étroitement associées à de petits cristaux isolés d'aegyrine. On peut donc penser que le piégeage de l'inclusion est contemporain de la précipitation du clinopyroxène, et les conditions de piégeage sont celles de l'intersection de l'isochore critique du méthane et de la courbe de stabilité maximale de l'aegyrine (courbe "CPX out") (Fig. 16), soit environ 730°C, 1,3 Kbar. La précision est ici tout à fait remarquable. On doit toutefois signaler que le principe même de l'estimation souffre dans cet exemple, d'un fait gênant : les mêmes inclusions, avec les mêmes caractères, se rencontrent également dans des "veines hydrothermales" qui recoupent l'intrusion. On peut alors penser que les inclusions d'aegyrine dans la néphéline ont joué le rôle d'anisotropies mécaniques favorisant le piégeage ultérieur d'inclusions fluides à leur contact (voir Weisbrod, 1981, pp. 254-256). Ces inclusions fluides seraient donc représentatives d'événements hydrothermaux tardimagmatiques et non des phénomènes magmatiques, avec des conditions de piégeage toujours situées sur le même isochore, mais à des températures et pressions sensiblement plus basses. Il n'en reste pas moins que la méthode proposée est excellente et peut constituer, pour des cas moins douteux, un très bon géothermobaromètre.

V - 2 - UTILISATION CONJOINTE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES INCLUSIONS FLUIDES

D'une façon générale, la composition d'une solution aqueuse circulant dans une roche résulte, au moins en partie, des interactions et échanges chimiques entre cette solution et la roche. Si la circulation n'est pas trop rapide et/ou si la roche est homogène en composition sur une grande longueur du trajet du fluide, on peut estimer que ce dernier est en équilibre avec la roche. Cet équilibre est encore plus net si des minéraux néoformés apparaissent en réponse à ces interactions eau-roche.

On connaît depuis fort longtemps les "fours à cristaux" (géodes, fissures ouvertes) des massifs cristallins externes des Alpes franco-suisse. Le minéral le plus spectaculaire en est le quartz, souvent accompagné d'adulaire et d'albite (cette dernière plutôt localisée, en minéraux également néoformés, aux parois des géodes). On peut raisonnablement penser que le fluide piégé en inclusions pri-

maires dans ces cristaux de quartz était en équilibre avec deux feldspaths alcalins lors du piégeage. La condition d'équilibre entre une solution aqueuse chlorurée alcaline et deux feldspaths alcalins s'écrit très simplement :

$$m_K / m_{Na} = k(T, P, m_T \dots)$$

m_K et m_{Na} sont les molalités globales en potassium total et sodium total en solution aqueuse ($m_K = m_{KCl} + m_{K^{++}} \dots$ par exemple) ; m_T est la molalité totale en espèces dissoutes ; $k(T, P, m_T \dots)$ est la "constante" apparente d'équilibre. On sait (Orville, 1963 ; Poty et al., 1974 ; Lagache et Weisbrod, 1977) que, sauf aux très basses pressions où intervient l'immiscibilité dans le système $H_2O-NaCl$ (KCl), la constante k est pratiquement indépendante de la pression et de m_T . Sa variation avec la température est importante et a été expérimentalement déterminée (Cf. Lagache et Weisbrod, 1977) (Fig. 17).

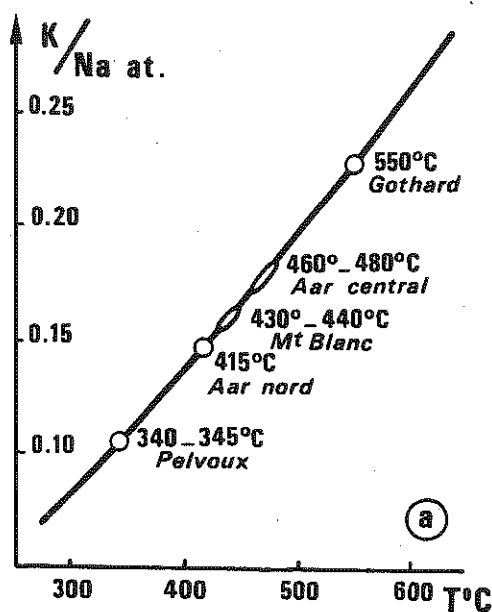


Figure 17a. Variation de la constante apparente d'équilibre $k = m_K / m_{Na}$ pour un fluide aqueux chloruré alcalin en présence de deux feldspaths alcalins. (d'après Lagache et Weisbrod, 1977)

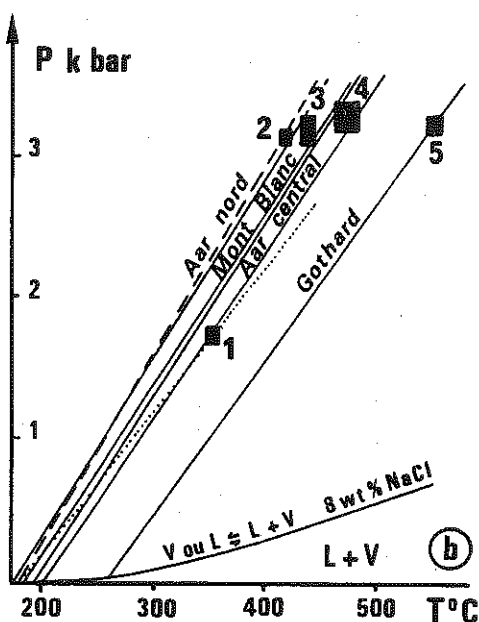


Figure 17b. Condition de piégeage des fluides des "fours à cristaux" des massifs cristallins externes, Alpes franco-suisse. (1) : Pelvoux, (2) : Aar externe, (3) : Mont Blanc, (4) : Aar central ; (5) : Gothard.

Un bon nombre d'inclusions fluides des cristaux de quartz a fait l'objet de mesures microthermométriques et leur composition a été déterminée par la méthode d'écrasement et lessivage (Poty et al., 1974). Les résultats sont indiqués dans le Tableau I.

Tableau I. Caractères physique et chimiques et conditions de piègeage des fluides inclus dans les cristaux de quartz des fentes alpines des massifs cristallins externes (les écart-types sont entre parenthèses). La salinité (wt% NaCl) et la température d'homogénéisation (Th) ont été déterminées par microthermométrie. La constante d'équilibre (K/Na) a été déterminée par dosage de K et Na par adsorption atomique après broyage et lessivage.

	<u>wt% NaCl</u>	<u>Th</u>	<u>K/Na</u>	<u>T(°C)</u>	<u>P(bar)</u>
Pelvoux	17	183	0,106	340-345	1700-1800
(Alpe d'Huez)					
Aar externe	5	182	0,148	415	3100-3200
(Kammeg)					
Mont Blanc	8(0,5)	178 (10)	0,161 (0,005)	430-440	3100-3300
(moyenne)					
Aar Central	8 (1)	196 (10)	0,179 (0,007)	460-480	3200-3400
(moyenne)					
Gotthard	9	252	0,23	550	3200-3300
(Piz Garviel)					

La connaissance de la salinité totale et de la température d'homogénéisation des inclusions permet de calculer le volume molaire du fluide inclus, donc l'isochore correspondant. Comme la température de piègeage est déterminée à partir de la valeur de la constante $k = m_K / m_{Na}$, mesurée sur le même fluide, on en tire facilement la pression de piègeage (Fig. 17b et Tableau I). On notera que cette pression est en réalité la pression fluide qui peut être différente de la pression lithostatique et doit donc être interprétée avec prudence en termes de profondeur. Enfin, si les conditions thermobarométriques ainsi estimées correspondent bien à la formation des cristaux dans les géodes, il reste à replacer cette étape dans l'ensemble de l'évolution tectonométamorphique alpine. Malgré tout, on constate que les températures calculées, croissantes des massifs les plus externes (Aar externe) vers les plus internes (Gotthard) sont en bon accord avec l'intensité du métamorphisme alpin dans ces régions, et on notera l'opposition entre cette augmentation de température et la remarquable constance de la pression.

V - 3 - UTILISATION DE LA DEMIXTION DES FLUIDES

V - 3 - a - Généralités.

Dans un système fluide quelconque, l'immiscibilité est simplement la coexistence à l'équilibre de deux phases fluides ; les volumes molaires et (pour les systèmes à plus d'un constituant), la composition de ces deux phases sont différents. La phase la plus dense enrichie en sels dissous et appauvrie en volatils est le plus souvent appelée liquide. L'autre phase, moins dense, appauvrie en solutés et enrichie en volatils est bien entendu la vapeur. L'immiscibilité fluide implique évidemment que les deux phases soient à la même température et à la même pression, mais aussi que leurs compositions respectives -et donc leurs volumes molaires- obéissent aux règles de l'équilibre chimique hétérogène.

Supposons que liquide et vapeur soient piégés séparément dans des inclusions distinctes. Dans les conditions du piégeage, ces inclusions contiennent donc des fluides homogènes. Mais dès que ces inclusions vont amorcer leur évolution rétrograde, elles vont commencer à se démixer, les unes (liquide) par apparition d'une bulle de vapeur, éventuellement suivie de la précipitation de sel(s) dissous ; les autres (vapeur) par apparition d'un film de liquide. Cette démixtion "interne" va se poursuivre jusqu'aux conditions ordinaires, où l'on observe :

- des inclusions à petite bulle de vapeur, très salées et contenant même souvent des cristaux de sel ("minéraux fils") ("types L ou S"),
- des inclusions à grande bulle de vapeur, peu salées ("type V").

Lors de l'étude microthermométrique, cette évolution est inversée, et la température commune d'homogénéisation (en phase liquide pour les types L ou S, en phase vapeur pour le type V) correspond donc exactement à la température de piégeage. Comme en outre, les courbes isoplethes (liquide + vapeur) sont univariantes dans l'espace (T, P), on en déduit immédiatement la pression de piégeage. La Figure 18 résume tout ceci dans le système binaire $H_2O-NaCl$.

Les critères de reconnaissance de l'immiscibilité en phase fluide ont été exposés et discutés en détail dans deux publications récentes (Pichavant et AL., 1982 ; Ramboz et al., 1982). Aussi nous contenterons-nous de résumer les trois conditions essentielles d'immiscibilité. Chacune est nécessaire, mais seul l'ensemble des trois est suffisant.

* Les deux types d'inclusions définis ci-dessus (L ou S et V) doivent homogénéiser à la même température T_h , le premier type en phase vapeur, le second en phase liquide. Pour les inclusions de type S le (ou les) cube de sel doit être complètement dissous à une température inférieure à celle de l'homogénéisation liquide-vapeur.

* La courbe d'ébullition correspondant à la composition du type L (ou S) et la courbe de rosée correspondant à la composition du type V doivent s'intersecter, sur une projection (T, P), à la température commune d'homogénéisation T_h . La pression d'intersection est la pression de piègeage.

* Les deux types d'inclusions doivent avoir été piégées en même temps.

En principe, si les deux premières conditions sont remplies, il est hautement improbable que la dernière ne le soit pas aussi. Si ce n'était pas le cas, il faudrait en effet que deux fluides différents piégés à des époques différentes dans des conditions (T, P) différentes sur leurs isochores respectifs (voir p. ex. Fig. 18), aient des volumes molaires et des compositions telles que l'intersection des deux isochores coïncide justement avec l'intersection des courbes d'ébullition et de rosée correspondantes : une telle coïncidence tiendrait du miracle ! En fait, ceci est vrai pour les systèmes dont les données sont parfaitement connues ($H_2O-NaCl$, H_2O-CO_2) ; ça ne l'est plus pour les systèmes plus complexes (à commencer par H_2O-CO_2-NaCl) dans lesquels les données concernant l'immiscibilité sont encore très partielles, et en tous cas insuffisantes pour vérifier à coup sûr la seconde condition -et donc la troisième. En pratique, et chaque fois que cela est possible, on a donc intérêt à accumuler les données tendant à confirmer l'immiscibilité, en particulier la valeur des volumes molaires des deux types coexistants d'inclusions.. Enfin, la mise en évidence de piègeage hétérogène (piégeage simultané dans la même inclusion, de liquide et de vapeur), est un bon critère d'immiscibilité fluide, quoiqu'il soit, à lui seul, insuffisant (ce n'est pas en effet, au contraire des deux premières conditions citées plus haut, un critère d'équilibre). Le piègeage hétérogène se traduit par des inclusions de compositions et densités intermédiaires entre les "pôles purs" (liquide et vapeur) et des températures d'homogénéisation anormalement élevées.

Quoiqu'il en soit, dès qu'une immiscibilité fluide peut être suspectée, il est important d'accumuler les données qui permettent de confirmer le phénomène : on dispose alors en effet d'un des meilleurs moyens de déterminer, avec une remarquable précision, la température et la pression auxquelles la démixtion a pris place. Même si cette démixtion n'est pas instantanée, même si elle n'est pas isotherme et/ou isobare, il est souvent possible d'en préciser non seulement les conditions moyennes, mais encore parfois le détail de l'évolution. Dans ce sens, le pessimisme

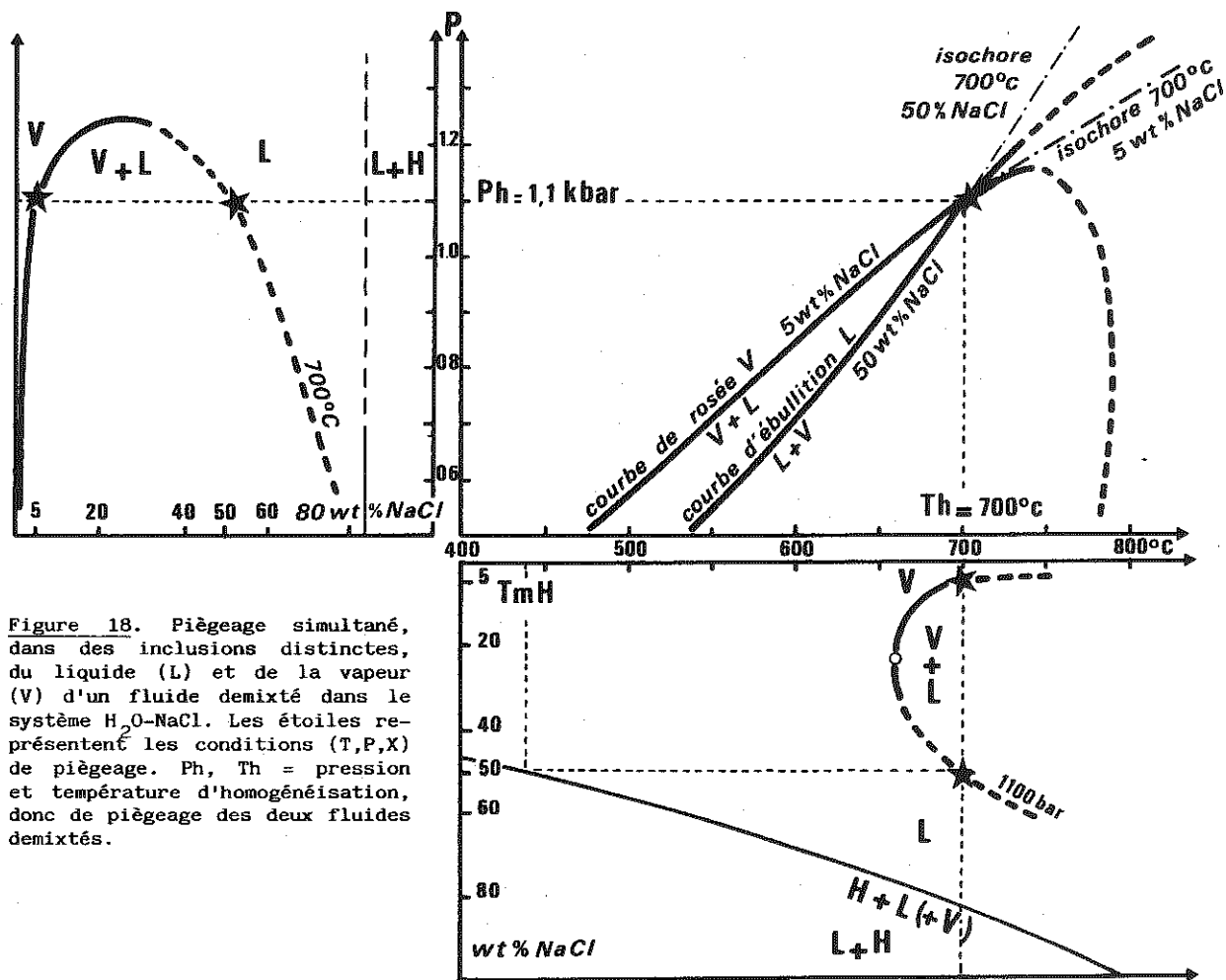


Figure 18. Piègeage simultané, dans des inclusions distinctes, du liquide (L) et de la vapeur (V) d'un fluide demixté dans le système $H_2O-NaCl$. Les étoiles représentent les conditions (T,P,X) de piègeage. Ph, Th = pression et température d'homogénéisation, donc de piègeage des deux fluides demixtés.

de la conclusion de Roedder et Bodnar (1980, p. 294) semble pour le moins très excessivement exagéré. L'expérience a montré -et les exemples qui suivent en témoignent- que les résultats sont fréquemment concluants.

V - 3 - b - Les porphyres cuprifères.

Durant ces quinze dernières années, l'importance des concentrations minérales (cuivre surtout, mais aussi molybdène, tungstène) associées aux intrusions dioritiques à granitiques peu profonde de type "porphyre" n'a cessé de croître. A la fin de la cristallisation des corps magmatiques, une intense fracturation permet une importante circulation fluide dans les intrusions et leur encaissant proche. Quoique des concentrations métalliques primaires puissent résulter des différenciations magmatiques, on admet généralement que l'essentiel des minéralisations est déposé par ces fluides post-magmatiques. On attribue aussi à ces fluides les altérations hydrothermales si caractéristiques de ce type de formation : altération potassique, muscovitique ou séricitique, propylitique, etc. En raison de leur abondance et de leur variété, les inclusions fluides des porphyres n'ont cessé d'attirer l'attention des scientifiques depuis les premiers travaux de Roedder (1971) et Nash et Theodore (1971) (voir par exemple Denis, 1974 ; Etminan, 1977 ; Eastoe, 1978 ; Denis et al., 1980 ; Le Bel, 1980 ; Ramboz, 1980).

Le premier exemple concerne les inclusions fluides piégées dans des veines précoces à quartz, feldspath potassique et chalcopryrite de la zone d'altération potassique du porphyre cuprifère de Sar-Cheshmeh (Iran). Les données utilisées ci-dessous sont extraites du travail d'Etminan (1977). Des inclusions de type S (présence d'un cube de sel à 25°C, $T_{mH} = 250$ à 400°C, 35 à 45 wt% NaCl ; petite bulle de vapeur, homogénéisation en phase liquide entre 470 et 520°C) sont intimement associées à des inclusions de type V ($T_{mI} = 3$ à 4°C, moins de 5wt% eq. NaCl ; grande bulle de vapeur, homogénéisation en phase vapeur entre 480 et 530°C). Le report de ces valeurs, par exemple sur une projection isobare (Fig. 19a)) montre bien que, dans l'ensemble, les conditions définies ci-dessus sont parfaitement respectées. On peut donc conclure à une démixtion du fluide vers $500 \pm 20^\circ\text{C}$, entre 550 et 350 bars. Mais il est même encore possible d'aller plus loin. Les points représentatifs des inclusions S sont répartis selon une tendance assez nette sur la projection isobare (Fig. 19a) : salinité croissante à température et pression décroissantes. Ceci est encore mieux perceptible si l'on reporte les couples T, P correspondants à chaque inclusion sur une projection température-pression (Fig. 19b) : on met ainsi en évidence une évolution thermobarométrique de type quasi-adiabatique entre 520°C, 575 bars et 470°C, 350 bars. Ce type d'évolution est assez caractéris-

tique des fluides associés aux phénomènes magmatiques peu profonds (Weisbrod et Poty, 1975 ; Ramboz et al., 1982). On trouve aussi, associées aux inclusions S et V

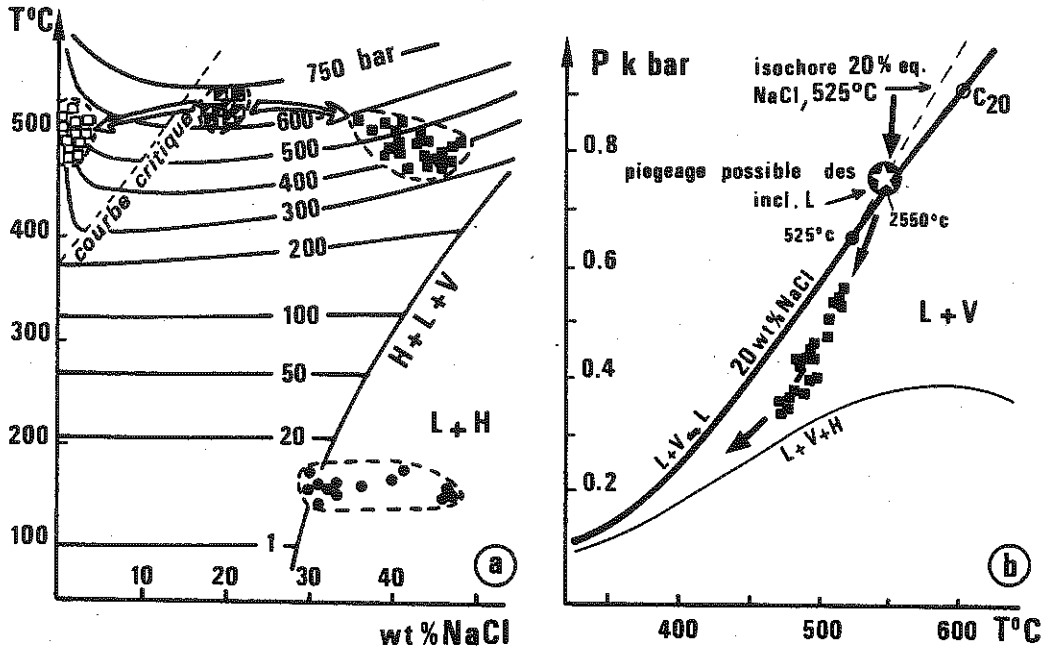


Figure 19a. Report des inclusions S (symboles pleins), V (symboles vides) et L (symboles demi-pleins) de porphyres cuprifères sur le diagramme salinité-température du système H₂O-NaCl. I : glace, H : halite, L : liquide, V : vapeur. Les courbes étalonnées de 1 à 750 bars sont les sections isobares de la surface liquide + vapeur. On voit que les inclusions S et V de Sar Cheshmeh (carrés) sont situées sur le même faisceau d'isobares, dans la même gamme de températures : elles représentent bien le liquide et la vapeur d'un fluide demixté, dont la composition globale originelle pourrait être représentée par les inclusions de type L. Prospect de SWTintic : cercles (voir texte).

Figure 19b. Report des inclusions S de Sar Cheshmeh sur un diagramme T, P sachant qu'elles représentent le liquide d'un fluide demixté. L'évolution T, P, de type quasi adiabatique, apparaît très nettement. La courbe en trait plein est la limite L + V $\rightleftharpoons$ L d'un fluide dont la composition moyenne est celle des inclusions L (env. 20 wt% NaCl). Trait mixte : isochore Th : 525°C, 20 wt% NaCl. Flèches : évolution possible du fluide.

mais, semble-t-il, un peu plus précoces (encore que ce point ne soit pas indubitable) des inclusions de type L, à salinité assez forte (entre 17 et 22 wt% eq. NaCl), homogénéisant à hautes températures (525 + 15°C). La courbe moyenne d'ébullition de tels fluides a été indiquée sur la Figure 19b. On voit (Fig. 19a) que ces inclusions pourraient bien représenter le fluide originel, piégé peu avant son

ébullition, ébullition due essentiellement à une chute de pression, telle que celle représentée sur la Fig. 19b. Bien entendu, les résultats quantitatifs remarquablement précis obtenus ici devraient être en réalité un peu modifié pour tenir compte de la présence, dans les solutions, de sels dissous autres que NaCl (KCl en particulier, encore que la proportion de ce sel, dans ces conditions, ne devrait guère excéder 10 à 20%, voir Lagache et Weisbrod, 1977).

Le second exemple concerne des inclusions tardives, de type S (TmH de 150 à plus de 400°C, 30 à plus de 50 wt% eq. NaCl ; Th assez constant : 160 + 10°C), observés dans des veines quartzzeuses tardives minéralisées en pyrite (chalcopyrite absente) d'un indice de type porphyre du district minier de South West Tintic (Utah, USA) (Ramboz et Weisbrod, données non publiées ; voir aussi Ramboz, 1979). Les données correspondantes ont également été reportées sur la Figure 19. On remarque qu'une majorité de points se trouve à proximité immédiate de la "courbe de saturation" halite + liquide + vapeur. Quoique les inclusions correspondant à la vapeur n'aient pas été observées, une telle disposition ne peut guère s'expliquer autrement que par l'ébullition d'un fluide saturé en halite à une température moyenne de 160°C et une pression moyenne d'environ 10 bars. La tendance marquée par la dispersion des points à l'intérieur du domaine liquide + halite résulte simplement du piégeage hétérogène, avec le liquide, de cristaux de sel de tailles variables. En raison de la pression excessivement faible, donc de la faible profondeur à laquelle ce phénomène a eu lieu, la vapeur a pu être évacuée très facilement et rapidement hors du système et n'a donc pas pu être piégée en inclusions. Là encore, et peut être plus encore que dans le premier exemple, la précision de l'estimation thermométrique et barométrique est très remarquable.

V - 3 - C - Evolution rétrograde des métamorphites du Morse Basin, Colombie Britannique (Canada)

Les micaschistes à disthène du Morse Basin contiennent des veines de quartz concordantes (Crawford et al; 1979). Des inclusions fluides, localisées dans des fractures cicatrisées de ces veines, ont été observées et étudiées par Hendel et Hollister (1981). Selon ces auteurs, les fluides observés concernent très probablement des stades assez tardifs de l'évolution rétrograde du métamorphisme.

La plupart des inclusions a montré la fusion d'un solide entre -56,6 et -56,8°C indiquant une quantité importante de CO₂, mais aussi une teneur pratiquement négligeable en volatils autres que cette espèce. La température de fusion du clathrate, dans le système H₂O-CO₂-NaCl, conduit à une salinité très constante (2,6wt%NaCl). Cette température permet également de calculer la densité des phases aqueuse et carbonique entre 10 et 20°C, puis, avec l'estimation des proportions

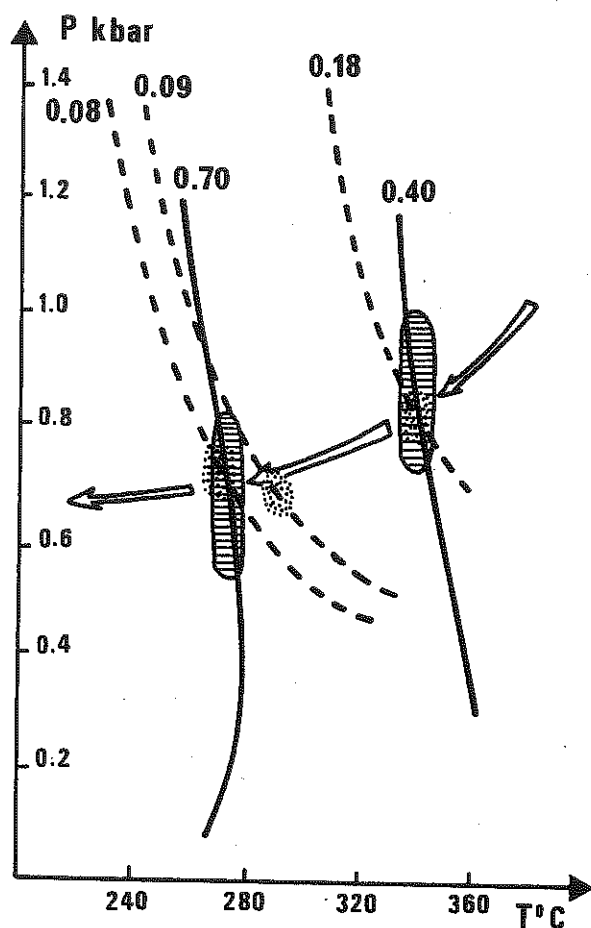


Figure 20 - Conditions de piègeage des fluides tardifs du Morse Basin (Colombie Britannique).

Courbes en trait plein : limite L+V (à gauche) $\Rightarrow$ V (à droite).

Les nombres indiquent la fraction molaire de CO_2 . La teneur en NaCl est constante (2,6 wt % NaCl dans la phase aqueuse).

Aires en pointillé : condition de piègeage d'après les inclusions de type L. Aires hachurées, id., d'après les inclusions de type V.

Les flèches représentent le trajet TP possible lors de l'évolution rétrograde.

volumiques, la composition globale des fluides. Les températures moyennes d'homogénéisation et la nature de cette homogénéisation (V : en phase vapeur, L : en phase liquide) ainsi que les compositions moyennes globales sont résumées ci-dessous :

271°C (L),	8 mol % CO_2 (3 valeurs)
273°C (V),	70 mol % CO_2 (4 valeurs)
291°C (L),	9 mol % CO_2 (2 valeurs)
340°C (presque critique, assimilé à un liquide),	18 mol % CO_2 (1 valeur)
340°C (presque critique, assimilé à une vapeur),	40 mol % CO_2 (1 valeur)

Le fait que des inclusions "L" et "V" homogénéisent aux mêmes températures (à 272 et 340°C) est une présomption d'immiscibilité fluide. Les auteurs qui ne disposaient pas des données de Gehrig (1980), ont admis cette immiscibilité et ont utilisé les valeurs ci-dessus pour établir, de façon quasi-empirique le solvus (limite du domaine L + V) du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-2,6 wt\% NaCl}$. La pression a été estimée entre 1 et 2 kbar, compte-tenu du fait qu'un certain nombre d'inclusions ont décrépit peu avant ou peu après la température d'homogénéisation.

En utilisant les données expérimentales de Gehrig (1980), on a reporté sur la figure 20, les limites d'immiscibilité pour les compositions données ci-dessus. Le résultat est tout à fait remarquable : les courbes $\text{L + V} \Rightarrow \text{L}$ (8 mol % CO_2) et $\text{L+V} \Rightarrow \text{V}$ (70 mol % CO_2) s'intersectent vers 274°C, à comparer avec les températures d'homogénéisation des inclusions correspondantes (271-273°C). De même les courbes semblables pour les fluides à 18 mol % CO_2 et 40 mol % CO_2 s'intersectent vers 342°C, à comparer avec la température d'homogénéisation (340°C). Ceci suffit à confirmer définitivement la démixtion du fluide, et donc aussi le fait que les températures d'homogénéisation sont aussi les températures de piègeage des fluides. Les pressions sont obtenues simplement en reportant sur les limites d'immiscibilité les températures correspondantes. Compte-tenu des incertitudes sur la position précise des courbes et sur la composition exacte des inclusions étudiées, les conditions (T, P) de piègeage ont été indiquées sur la figure 20 par des aires en pointillé (inclusions L) et hachures (inclusions V ; on y a adjoint les inclusions homogénéisant en phase liquide à 291°C, en supposant qu'elles étaient aussi à l'équilibre avec une vapeur, lors du piègeage. L'évolution retromorphique apparaît très nettement avec un premier stade de piègeage vers 340°C, 800 à 850 bar, puis deux stades de piègeage très voisins vers 290-270°C, 700 bar. On remarquera que les pressions ainsi calculées sont sensiblement inférieures à celles estimées par Hendel et Hollister (1 à 2 kbar), mais on sait le peu de fiabilité que l'on doit accorder, surtout dans ces roches, aux pressions déduites des températures de décrépitation.

VI - CONCLUSIONS GENERALES

Lorsqu'une grandeur physique n'est pas directement accessible à la mesure, il est toujours préférable chaque fois que cela est possible, de l'estimer par plusieurs méthodes différentes. C'est évidemment particulièrement vrai pour la détermination des températures et des pressions qui président aux phénomènes profonds. L'utilisation des inclusions fluides constitue une des méthodes possibles. A ce titre, elle ne saurait jouer le rôle de panacée universelle et on ne doit pas, en principe, lui accorder plus (ni moins !) de crédit que les autres approches.

Pourtant, à condition de prendre toutes les précautions soulignées au long des pages qui précèdent, on doit lui reconnaître bon nombre d'avantages (voir aussi Weisbrod, 1981, 1982 ; Weisbrod et al, 1976).

* Le calage du phénomène de piégeage des inclusions dans l'évolution de la roche étudiée est généralement au moins aussi précis -et parfois plus- que celui des phénomènes utilisés dans les autres méthodes.

* La plupart des méthodes géothermobarométriques utilise les propriétés chimiques d'objets particuliers (minéraux, verres, fluides inclus). Avec les fluides inclus, on prend également en compte certaines propriétés physiques (masse volumique en particulier), ce qui impose des contraintes supplémentaires et entraîne donc une meilleure précision.

* Une fois le piégeage effectué et en éliminant les cas douteux, les propriétés physiques et chimiques des fluides inclus demeurent inchangées. Ce n'est généralement pas le cas pour les phases solides.

* Enfin, les inclusions fluides constituent parfois, à elles seules, d'excellents et très précis géothermobaromètres. C'est le cas, par exemple, de l'approche qui consiste à utiliser la même inclusion pour mesurer la constante d'équilibre entre le fluide inclus et un tampon minéral (première relation TP) et la masse volumique de ce même fluide inclus (seconde relation -isochore-TP). Mais le meilleur géothermobaromètre disponible à l'heure actuelle est certainement celui qui utilise l'immiscibilité fluide, relativement aisée à mettre en évidence lors de l'étude des inclusions, et bien plus fréquente qu'on pourrait le penser dans un grand nombre de phénomènes géologiques profonds.

BIBLIOGRAPHIE

- BASTOUL A. (1983) - Etude des fluides carbo-azotés associés au métamorphisme de contact des schistes noirs sur l'exemple des Jebilet Centrales (Maroc). Comparaison avec les régions des Bondons et de Pen Ar Ran (France). Thèse Spéc., Univ. Nancy I, 1 vol, 181 p.
- BLOUNT C.N. and DICKSON F.W. (1969) - The solubility of anhydrite (CaSO_4) in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. *Geoch. Cosm. Acta*, 33, 227-245.
- CRAWFORD M.L., KRAUS D. and HOLLISTER L.S. (1979) - Petrologic and fluid inclusion study of calcsilicate rocks, Prince Rupert, B.C. *Am. J. of Sci.*, 9, 1135-1159.

- DENIS M. (1974) - Altérations et fluides associés dans le porphyre cuprifère de Sierrita (Arizona, USA). Thèse Spéc., Univ. Nancy, 1 vol., 146 p.
- DENIS M., PICHAVANT M., POTY B. et WEISBROD A. (1980) - Le porphyre cuprifère de Sierrita-Esperanza, Arizona. Comparaison avec quelques porphyres voisins. Bull. Min., 103, 613-622.
- DUBESSY J. (1984) - Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides. Bull. Min., sous presse.
- EASTOE C. (1978) - A fluid inclusion study of the Panguna Porphyry Copper Deposit, Bougainville, Papua-New Guinea. Econ. Geol., 73, 721-748.
- ETMINAN H. (1977) - Le porphyre cuprifère de Sar Cheshmeh, Iran. Rôles des phases fluides dans les mécanismes d'altération et de minéralisation. Sc. de la Terre, 34, 1-242.
- GEHRIG M. (1980) - Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternäre Mischungen aus Wasser, CO und NaCl bis 3 kbar und 550°C. These IPC, Univ. Karlsruhe (RFA).
- GIULIANI G. (1982) - Contribution à la géologie du massif granitique des Zaër (Maroc Central). Thèse Spéc., INPL, Nancy, 1 vol., 340 p.
- GUILHAUMOU N., DHAMELIN COURT P., TOURAY J.C. et TOURET J. (1981) - Etude des inclusions fluides du système N_2 -CO₂ de dolomites et de quartz de Tunisie Septentrionale. Geoch. Cosm. Acta, 45, 657-673.
- HENDEL A.M. and HOLLISTER L.S. (1981) - An empirical solvus for CO₂-H₂O-2,6 wt% salt. Geoch. Cosm. Acta, 45, 225-228.
- HOLLISTER L.S. and CRAWFORD M.L. (editors) (1981) - Short course in fluid inclusions. Application to petrology. Min. Assoc. of Canada, 6.
- JEHL V., POTY B., and WEISBROD A. (1977) - Hydrothermal metamorphism of the oceanic crust in North Atlantic Ocean. Bull. Soc. Geol. Fr., 19, 1213-1221.
- KOGARKO L.N. and ROMANCHEV B.P. (1977) - Temperature, pressure, redox conditions and mineral equilibria in agpaitic nepheline syenite and apatite-nepheline rocks. Geoch. Intern., 14-1, 113-128.

- KONNERUP-MADSEN J., LARSEN E. and ROSE-HANSEN J. (1979) - Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland. *Bull. Min.*, 102, 642-653.
- LAGACHE M. and WEISBROD A. (1977) - The system : two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures. *Contr. Min. Petr.*, 62, 77-101.
- LARSEN L.M. (1976) - Clinopyroxenes and coexisting minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion. *J. Petrol.*, 17, 258-290.
- LE BEL L. (1980) - Caractéristique de la phase fluide associée à la minéralisation de Cerro-Verde-Santa-Rosa (Peru). *Mem. BRGM*, 99, 129-139.
- LE BEL L. et OUDIN E. (1982) - Fluid inclusion studies of deep sea hydrothermal sulfide deposits on the East Pacific Rise near 21°N. *Chem. Geol.*, 37, 129-136.
- LIU J.G. (1970) - Synthesis and stability relations of wairakite. *Contr. Min. Petr.*, 27, 259-282.
- MAC (1981) voir Hollister and Crawford, 1981.
- MAC DONALD K.C., BECKER K., SPIESS F.N. and BALLARD R.D. (1980) - Hydrothermal heat flux of the "black smoker" vents on the East Pacific Rise. *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 48, 1-7.
- MRAW S.C., HWANG S.C., and KOBAYASHI R. (1978) - Vapor-liquid-equilibrium of the CO₂-CH₄ system at low temperatures. *J. Chem. and Ingen. Data*, 23, 135-139.
- NASH J.T. and THEODORE T.G. (1971) - Ore fluids in the porphyry copper deposit of Copper Canon, Nevada. *Econ. Geol.*, 66, 385-399.
- ORVILLE P.M. (1963) - Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. *Am. J. Sci.*, 261, 201-237.
- PICHAVENT M., RAMBOZ C. and WEISBROD A. (1982) - Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusions data. I : Phase equilibria analysis. *Chem. Geol.*, 37, 1-28.

- PIOTROWSKI J.H. and EDGAR A.D. (1970) - Melting relations of undersaturated alkali-ne rocks from South Greenland. *Medd. Grøn. Dann.* 181-9, 1-62.
- POTTER R.W. and BROWN D.L. (1977) - The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 500°C and pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in literature. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1421-C, 36 p.
- POTY B., STALDER H.A. et WEISBROD A. (1974) - Fluid inclusion study in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 54, 717-752.
- RAMBOZ C. (1980) - Géochimie et étude des inclusions fluides des gisements et indices d'étain-tungstène du Sud du Massif Central (France). Thèse Spé., INPL, Nancy, 1 vol., 280 p.
- RAMBOZ C., PICHAVANT M. and WEISBROD A. (1982) - Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusions data. II : Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chem. Geol.*, 37, 29-48.
- ROEDDER E. (1971) - fluid inclusions study on the porphyry type ore deposit at Bingham (Utah), Butte (Montana) and Climax (Colorado). *Econ. Geol.*, 66, 98-120.
- ROEDDER E. (1979) - Fluid inclusions as samples of ore fluids. In Barnes H.L. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Wiley, New-York, 2nd ed., 684-737.
- ROEDDER E. (1981) - Natural occurrence and significance of fluids indicating high T and P conditions. In Rickard and Wickman (ed.), *Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures*. *Phys. Chem. Earth*, 13-14, 9-40.
- ROEDDER E. and COOMBS D.S. (1967) - Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from ascension Island. *Journ. Petr.*, 8, 417-451.
- ROEDDER E. and BODNAR R.J. (1980) - Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sc.*, 8, 263-301.
- SOURIRAJAN S. and KENNEDY G.C. (1962) - The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. Journ. Sc.*, 260, 115-141.

- TAKENOUCHI S. and KENNEDY G.C. (1964) - The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures. *Am. Journ. of Sci.*, 262, 1055-1074.
- TOHEIDE K. and FRANK E.U. (1963) - Das Zweiphasengebiet und die Kritische Kurve im System CO_2-H_2O bis zu Drücken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem., Neus Folge*, 37, 387-401.
- URUSOVA M.A. (1975) - Volume properties of aqueous solutions of sodium chloride at elevated temperatures and pressures. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20, 1717-1721.
- WEISBROD A. (1981) - Fluid inclusions in shallow intrusives. In : Hollister and Crawford (ed.), *Short course on fluid inclusions*, Min. Ass. Canada, 6, 241-271.
- WEISBROD A. (1982) - Physical and chemical changes in natural fluids in hydrothermal processes and mineral deposition, studied with fluid inclusions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86, 1016-1027.
- WEISBROD A. et POTY B. (1975) - Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres Pegmatite. *Petrologie*, 1, 1-16 et 89-102.
- WEISBROD A., POTY B. et TOURET J. (1976) - Les inclusions fluides en pétrologie-géochimie : tendances actuelles. *Bull. Min.*, 99, 140-152.

CHAPITRE XIII

CHRONOLOGIE ET RÉ-ÉQUILIBRAGE DES INCLUSIONS FLUIDES : QUELQUES LIMITES A LEUR UTILISATION EN MICROTHERMOMÉTRIE

Arnaud PÉCHER

CHRONOLOGIE ET RÉ-ÉQUILIBRAGE DES INCLUSIONS FLUIDES : QUELQUES LIMITES A LEUR UTILISATION EN MICROTHERMOMÉTRIE

Arnaud PÉCHER

I - INTRODUCTION

Les inclusions fluides (IF), presque omniprésentes dans les cristaux naturels, sont les seuls témoins directs du paléo-fluide existant autour d'un cristal lors de sa formation. Elles sont donc de plus en plus largement utilisées en métallogénie et en pétrologie.

Parmi les différentes techniques qui permettent aujourd'hui de les étudier, l'une des plus fructueuses, l'une des moins coûteuses aussi, reste sans conteste la microthermométrie, ou mesure des températures de changements de phase observés au microscope dans les inclusions lors de leur chauffage ou lors de leur refroidissement. On obtient en effet ainsi des données de deux ordres, concernant :

- le chimisme de la phase fluide piégée,
- la densité actuelle du fluide piégé, déduite de sa température d'homogénéisation T_h (Fig. 1). Si l'on admet qu'elle n'a pas varié depuis la fermeture de l'inclusion, elle nous fournit la relation pression fluide - température qui existait à ce moment. A ce titre, les IF doivent pouvoir jouer le rôle d'un excellent géo-barothermomètre.

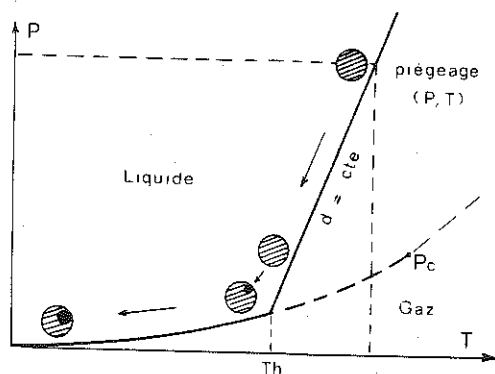


Figure 1 : Diagramme P-T d'un système simple. P_c = point critique. Une inclusion piégée à P, T a une densité d correspondant à une température d'homogénéisation (liq + gaz $\rightleftharpoons$ liq) T_h .

L'utilisation des IF pose néanmoins un certain nombre de problèmes, qui ont peut-être été sous-estimés :

1 - Que l'on s'intéresse au chimisme du paléo-fluide ou à sa densité, l'interprétation des données passe nécessairement par leur couplage avec les autres données géologiques, minéralogiques surtout. Ceci implique que l'on sache situer la formation des inclusions étudiées dans l'histoire de la roche. Autrement dit, il faut pouvoir :

- caler le cristal hôte de l'inclusion par rapport à son environnement géologique,
- caler les différentes générations d'inclusions par rapport à l'histoire du cristal.

2 - On admet, souvent implicitement, que le fluide observé aujourd'hui a conservé les caractéristiques du fluide initialement piégé.

De ce point de vue, il semble que les données sur le chimisme du fluide ne soient que peu sujettes à caution : il n'existe apparemment pas de modifications chimiques significatives du fluide après son piégeage. Par ailleurs, la finesse des résultats obtenus s'est beaucoup améliorée ces dernières années avec la connaissance de plus en plus complète des diagrammes de phase à utiliser en microthermométrie (voir par ex. Ramboz et al., 1982, Weisbrod, ce volume), et avec l'apparition de techniques qui, telle la microsonde Raman, permettent l'analyse ponctuelle directe du contenu de l'inclusion.

Par contre, lorsqu'on utilise la densité ⁽¹⁾ du fluide comme thermobaromètre (Fig. 1), on admet qu'elle est restée constante pendant toute l'évolution post-fermeture de l'inclusion : on suppose que ni le volume de l'inclusion, ni la masse du fluide piégé n'ont varié au cours du temps. Or certains exemples naturels ou certaines données expérimentales montrent que cela n'est peut-être pas toujours le cas. Il faut donc savoir reconnaître, et éventuellement exploiter, les cas où des ré-équilibrages se sont produits.

II - LE CALAGE CHRONOLOGIQUE DES INCLUSIONS FLUIDES

Il est évident que les informations fournies par des IF ne prennent toute leur valeur que si ces IF sont calées chronologiquement dans l'histoire géologique de leur encaissant. La pratique montre cependant que ce nécessaire calage est souvent très délicat et non dépourvu d'ambiguïté: les minéraux dans

(1) Rappelons que la densité, contrairement à une erreur répandue, n'a pas d'unité. La masse volumique s'exprime dans le système CGS en gr.cm^{-3} par le même chiffre que la densité.

lesquels se font les études d'IF (dans de très nombreux cas, le quartz) n'ont pas toujours (re)cristallisé en même temps que les paragenèses utilisées par ailleurs. Et si, dans un minéral, il est relativement facile de fixer l'âge maximum d'une inclusion (c'est l'âge du cristal qui la contient), il est beaucoup plus difficile de lui attribuer un âge minimum certain (sauf cas d'une IF réellement primaire, dont l'âge est alors celui du cristal hôte). Aussi nous évoquerons rapidement ci-dessous quelques-uns des problèmes que pose ce calage.

1 - Chronologie des inclusions dans le cristal

Le plus souvent, un cristal présente plusieurs générations d'IF. Il est très difficile de déterminer l'âge réel de ces différents familles ; on peut néanmoins tenter une chronologie relative, en se basant sur des critères géométriques. Classiquement, on distingue (Fig. 2) les inclusions primaires, formées au cours de la croissance du cristal, et les inclusions secondaires, formées au cours de l'histoire ultérieure du cristal.

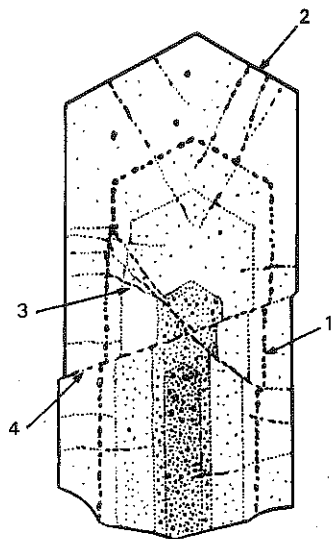


Figure 2 : Section schématique d'un cristal montrant des IF primaires le long de surfaces de croissance (1) ou à l'intersection de 2 zones de croissance (2), des inclusions pseudo-secondaires le long de fractures précoces (3), et des IF secondaires le long de fractures tardives (4) (Eadington et Wilkins, 1980).

Les IF primaires correspondent à des défauts de croissance du cristal, qui apparaissent :

- 1 - lors de variations de la vitesse de croissance,
- 2 - lors de changements des mécanismes de croissance,
- 3 - lors de changements d'activité chimique des constituants de la solution,
- 4 - lorsque des particules se plaquent sur une face de croissance

(particules solides, en général, mais aussi liquides ou gazeuses, dans le cas d'un fluide en ébullition).

5 - par corrosion le long de dislocations lors d'une sous-saturation momentanée de la solution,

6 - quand la croissance du cristal se fait en mosaïque, avec plusieurs zones de croissance faiblement désorientées les unes par rapport aux autres bien qu'issues d'un même noyau.

Tous ces défauts ont piégé la solution qui baignait le cristal en cours de croissance. Les IF qui en résultent doivent donc bien refléter les conditions physico-chimiques de la paléo-solution "primaire". Mais ces défauts ne sont pas toujours reconnaissables au microscope optique, et il n'y a guère de critère qui permette d'affirmer qu'une IF est réellement primaire. Néanmoins :

- Les mécanismes (1), (2) et (3) aboutissent en général à des IF regroupées par plans, soulignant de manière caractéristique les bandes de croissance du cristal.

- Le mécanisme (4) donne plutôt des IF isolées, dans lesquelles on retrouve parfois le minéral impurifié à l'origine de l'IF ; sa signification est bien sûr très différente de celle des minéraux inclus apparus plus tardivement par précipitation directe dans l'IF (par exemple, cubes de sel).

- Les IF formées dans les canaux de corrosion (5) se disposent en ligne selon des directions de dislocation (phénomène très net, par exemple, dans le quartz synthétique ; cf. Wilkins et Mc Laren, 1981), tandis que les IF du dernier type (6) jalonnent les jonctions entre plages de croissance.

Ces deux derniers mécanismes seraient les plus importants (Eadington et Wilkins, 1980). Malheureusement, les défauts correspondants - dont l'observation permettrait de conclure au caractère primaire très probable de l'IF - ne sont révélés que par des méthodes "lourdes", telles que topographie RX, MET, irradiation par protons.

On remarquera enfin que cette notion d'IF primaire ne s'applique guère qu'à des cristaux s'étant formés par croissance libre au sein d'une phase liquide ou gazeuse (cristaux de fentes ouvertes ou de géodes). Elle perd un peu de sa signification dans les roches où la croissance cristalline s'est faite en milieu solide, par migration de joints de grains accompagnée ou non de changements de phase (cas notamment des roches métamorphiques). Dans ce dernier cas, les inclusions précoces, dues au piégeage d'un film fluide intergranulaire, seront toujours très difficiles à mettre en évidence, l'équilibrage textural de la roche étant bien souvent postérieur à l'équilibrage minéralogique de ses différentes phases.

Les IF secondaires ont plusieurs origines possibles.

En général, elles se forment lors de la cimentation de microfractures du cristal par croissance dendritique du minéral à partir des lèvres de la fissure (Fig. 3) (Lemlein et Kliya, 1960; Shelton et Orville, 1980).

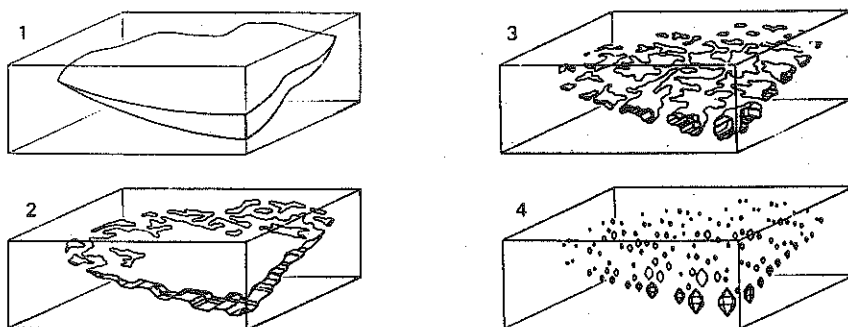


Figure 3 : Formation d'IF secondaires par croissance dendritique du minéral à partir des lèvres d'une microfracture (Roedder, 1962). A la fin du processus (4), le volume total des inclusions néo-formées est égal au volume initial de la fracture (1).

De telles microfractures peuvent d'ailleurs apparaître, même dans les cristaux géodiques, au cours de la croissance du cristal, et être ensuite recouvertes par les couches cristallines ultérieurement formées : on parle dans ce cas d'IF "pseudo-secondaires" (Fig. 2) ; leur remplissage reflète théoriquement les caractères du fluide "primaire".

Le plus souvent, la fracture une fois recimentée ne se distingue plus. En effet, la désorientation du réseau cristallin de l'une à l'autre de ses lèvres étant toujours très faible, il y a continuité cristalline - et donc optique - presque parfaite entre le cristal ancien et le matériel nouvellement déposé ; la fracture ne se suivra donc que par les IF qui la jalonnent en alignements planaires. Le remplissage des inclusions formées dans une même fracture est souvent très homogène ; cependant, si la fracture finit de se cicatriser en dessous de la température d'homogénéisation, les phénomènes d'étranglement (necking) peuvent entraîner une dispersion assez forte des densités (voir Darimont et Coipel, 1982).

Contrairement au cas des inclusions primaires, certains critères permettent d'affirmer sans ambiguïté le caractère secondaire de certaines IF : IF formant des groupements planaires ou curvilineaires

- non parallèles à une orientation cristallographique simple,

- ou issus d'un joint de grain ou d'une IF de plus grande taille,
- ou recoupant un joint de grain ou une figure de déformation plastique (sous-joint, bande de pliage),
- ou au contraire jalonnant l'une de ces figures.

La chronologie relative des microfractures à IF secondaires se fait assez aisément, à l'aide des critères classiques d'intersection des plans de fracture successifs. Par contre, le calage de ces fractures par rapport aux événements régionaux successifs peut être beaucoup plus difficile. De ce point de vue, il faut distinguer les fractures formées sous l'effet des contraintes régionales, et les fractures d'origine locale :

Les premières se distribuent normalement en réseau régulier, souligné par de longues trainées d'IF bien réglées et recoupant les joints de grain (voir Tuttle, 1949). On peut les traiter géométriquement comme n'importe quel réseau de fractures en traction (trainées sub-parallèles à la direction de raccourcissement locale maximale), et les corrélérer aux épisodes fragiles méso- ou macro-tectoniques (dans la mesure bien sûr où on a pris soin d'orienter échantillons et sections) (Fig. 4).

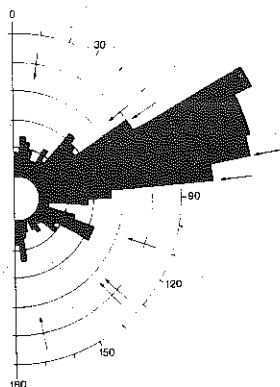


Figure 4 : Diagramme en rose des orientations des plans d'IF dans un échantillon de quartzite. Les flèches représentent l'orientation de l'axe C des différents grains de quartz. On remarque que l'orientation des plans d'IF ne dépend pas de l'orientation du cristal hôte, mais de celle de l'échantillon par rapport au référentiel externe choisi (Boullier, 1982)

Les secondes, par contre, sont très difficiles à caler puisque leur orientation ne dépend que peu de l'état de contrainte régional. Elles sont liées principalement à deux phénomènes :

- L'anisotropie directionnelle des propriétés thermiques et mécaniques des cristaux, qui peut créer localement, par exemple lors du refroidissement de la roche, des états de contrainte suffisants pour fracturer le minéral. Il apparaît alors des fissures partant des joints de grains et se dirigeant vers le centre des cristaux (fissures dP/dT , Simons et Richter, 1976).

- La décrépitation (rupture de l'inclusion par augmentation de sa pression fluide interne), qui se marque par des microfractures issues de l'inclusion décrépitée et d'orientation assez nettement guidée par les plans de clivage du minéral hôte (Fig. 5). Lorsqu'elles sont entièrement recimentées, elles donnent souvent lieu à des groupements caractéristiques de petites IF secondaires "en grappes" ("decrépitation clusters", cf. Swanenberg, 1980, et Fig. 6) ou en "aile de papillon" (cf. Pécher et Boullier, 1983, et Fig. 7).

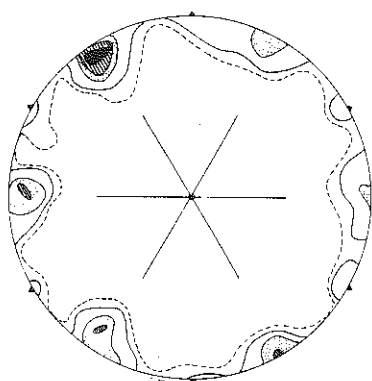


Figure 5 : Orientation des plans de fracture apparus lors de la décrépitation naturelle d'un quartz filonien, Australie. Canevas de Schmidt, plan de projection = plan basal du quartz. 98 mesures, densité maximale : 13%. Triangles : pôles des faces des IF en "cristal négatif" (plans prismatiques m) (Pécher et Wilkins, travail en cours).

Figure 6 : Figure de décrépitation naturelle dans un quartz des Alpes : IF "en grappes". Echelle : 15 μ m (Jenatton, 1981).

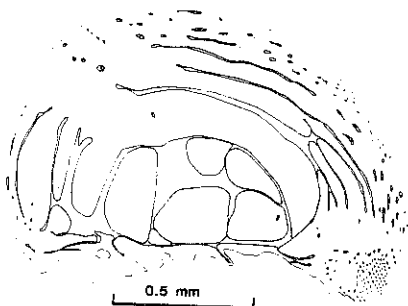


Figure 7 : Figure de décrépitation "en aile de papillon" dans un quartz synthétique. Fracture mal cicatrisée avec formation de grandes IF secondaires partiellement connectées par des capillaires. La limite externe de la fissure est soulignée par de très petites IF secondaires (Pécher et Boullier, 1983).

A côté des inclusions formées par déformation rupturelle, il existe aussi des inclusions modifiées ou initiées par déformation plastique. Mais il n'existe encore que peu de données sur ces IF, qui sont pourtant importantes : nombreuses même dans les filons et les fentes assez superficielles, ce sont pratiquement les seules inclusions relativement précoces que l'on retrouve dans les roches métamorphiques.

Au microscope, on reconnaît ces IF à leur association géométrique avec les figures de déformation plastique du cristal (les "extinctions onduleuses" des minéraux), ou avec les figures de recuit de l'agrégat polycristallin :

- Dans l'exemple du quartz, elles jalonnent les lamelles de déformation (très fines lamelles, assez difficiles à voir au microscope optique, souvent orientées selon le plan $[0001]$) (Fig. 8) et les bandes de pliage (structures plus larges, généralement prismatiques et marquées par l'alternance de zones faiblement désorientées les unes par rapport aux autres).

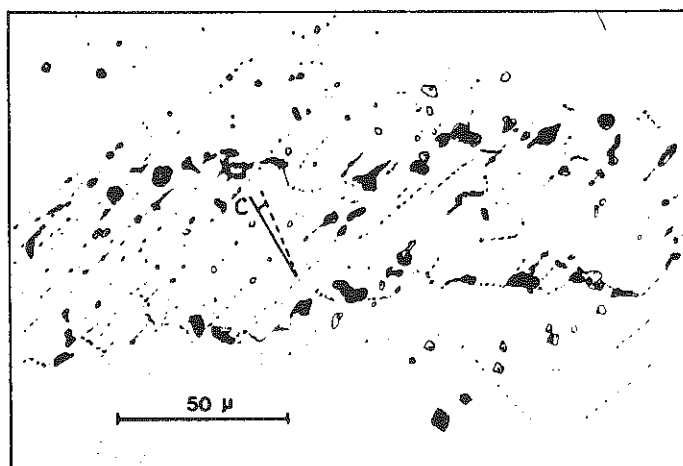


Figure 8 : IF dans un cristal de quartz déformé plastiquement : les deux alignements principaux d'IF dessinent les limites d'une bande de pliage, tandis que de très petites IF, en trainées à peu près perpendiculaires à la direction C du quartz, soulignent les lamelles de glissement (Boullier, 1982).

- Elles soulignent les sous-joints et les joints de grain. Il semble que, lors des phénomènes de restauration, les anciennes IF puissent migrer dans le cristal, disparaissant des sous-grains pour se concentrer dans les sous-joints; de telles migrations seraient à l'origine des transpositions partielles d'anciennes trainées d'inclusions (cf. fig. 44 et 45 in Swanenberg, 1980). De manière un peu

analogue, la migration d'un joint de grain (recuit) peut "drainer" les IF qui interfèrent avec lui ; la zone de croissance du grain (il s'agit ici de croissance à l'état solide, et non en solution) se caractérisera par sa rareté relative en IF, à l'opposé de la zone située à l'extérieur du joint, qui a gardé toutes ses IF antérieures (Wilkins et Barkas, 1978).

On ne connaît pas la signification baro-thermométrique précise des IF des zones déformées plastiquement ou recuites. Mais leur densité ne reflète certainement plus les conditions P-T anté-déformation, comme le montrent en particulier les deux exemples suivants :

- En comparant dans une même veine de quartz des zones non déformées et des zones déformées plastiquement, Kerrich (1976) a pu mettre en évidence dans ces dernières une nette diminution conjointe du nombre d'IF et de leur densité (Fig. 9).

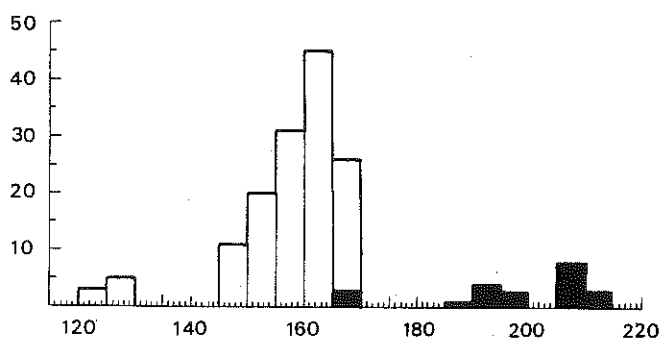


Figure 9 : Histogramme des Th mesurées dans une zone apparemment non déformée (en blanc) et dans une zone déformée plastiquement (en noir) d'un même fragment de quartz de veine (d'après Kerrich, 1976).

- Dans des quartzites métamorphiques himalayens (Bouchez et Pécher, 1981) d'abord fortement déformés plastiquement (acquisition d'une texture en mosaïque aplatie), puis recuits (croissance exagérée de certains grains), on observe (Pécher, 1978) que : (i) il n'y a pas d'IF dans les anciens grains de la mosaïque, et (ii) dans les zones où il y a eu croissance par migration de joints de grains, les IF sont assez peu nombreuses et ont des densités compatibles avec les conditions supposées du recuit, mais non avec celles du métamorphisme initial accompagnant la déformation plastique.

Il existe enfin des IF secondaires formées par précipitation : en effet, tous les minéraux, y compris ceux réputés anhydres (Wilkins et Sabine, 1973),

contiennent une quantité non négligeable d'ions OH (quartz : jusqu'à plus de 500 ppm H/Si) qui peuvent précipiter sous forme d'inclusions aqueuses.

Ainsi, Mc Laren et Phakey (1966) ont montré que des cristaux d'améthyste, chauffés à 600°C pendant quelques heures, devenaient laiteux par précipitation de petites IF (< 1000 Å) selon les bandes de croissance du cristal (IF d'allure donc typiquement "primaires"). De même, des expériences de Jones (1977) et de Paterson et Kekulawala (1979) de recuit sous pression de monocristaux de quartz synthétique ou naturel (P = 100 à 1000 MPa, T = 800 à 1000 °C) mettent en évidence la précipitation des ions OH du réseau sous forme de petites inclusions décorant les dislocations. Pour Spear et Selverstone (1983), il faudrait voir là l'origine de bon nombre d'IF "primaires" observées dans les roches métamorphiques.

Néanmoins, ces inclusions par précipitation ne semblent pas pouvoir atteindre les dimensions des IF étudiées habituellement (quelques microns). En effet, le calcul montre (J.C. Doukhan, comm. pers.) qu'à l'équilibre leur rayon limite ne devrait guère excéder quelques 1/10 de μm .

2 - Calage du minéral hôte dans la roche

Même si l'âge du minéral hôte ne représente, la plupart du temps, que l'âge maximum de l'IF, toute interprétation des données IF nécessite un calage du minéral étudié dans l'histoire de la roche encaissante. Ceci se fait sur des critères microtectoniques connus, qu'il n'y a pas lieu de rappeler ici. On peut simplement souligner que, si l'on veut utiliser les IF comme géo-barothermomètre, il existe deux types de minéral hôte qui soulèvent des questions différentes.

a - Les IF sont étudiées dans un minéral d'une paragenèse magmatique ou métamorphique, ou dans une loupe d'exsudation :

- Le minéral est-il en équilibre avec les autres minéraux utilisés comme thermomètre ou baromètre externe ?

- On est très généralement confronté à des phénomènes de rétro-morphose et de recristallisation dynamique ou statique post piégeage : bien souvent, les IF, même d'apparence précoce, se sont formées à un moment difficile à préciser de la décroissance des conditions P-T dans l'encaissant. Ceci est particulièrement vrai pour les inclusions du quartz, minéral qui continue à (re)cristalliser dans des conditions P-T beaucoup plus basses que celles où se bloquent les minéraux index des conditions métamorphiques ou magmatiques.

b - Les IF appartiennent à un cristal d'un filon ou d'une fente en traction. Ce cas est plus favorable à la persistance d'IF primaires ou très précoces, mais :

- la corrélation entre ces fentes (déformation rupturale) et l'histoire de l'encaissant est parfois mal aisée ;

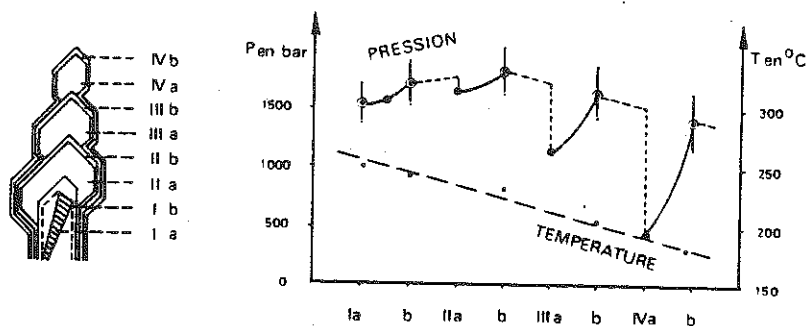


Figure 10 : Quartz géochronique du Val d'Illiez, Alpes suisses. Evolution saccadée des valeurs de pression fluide lors de l'ouverture de la fente, déduite des températures d'homogénéisation mesurées dans les zones de croissance successives du cristal (Mullis, 1976).

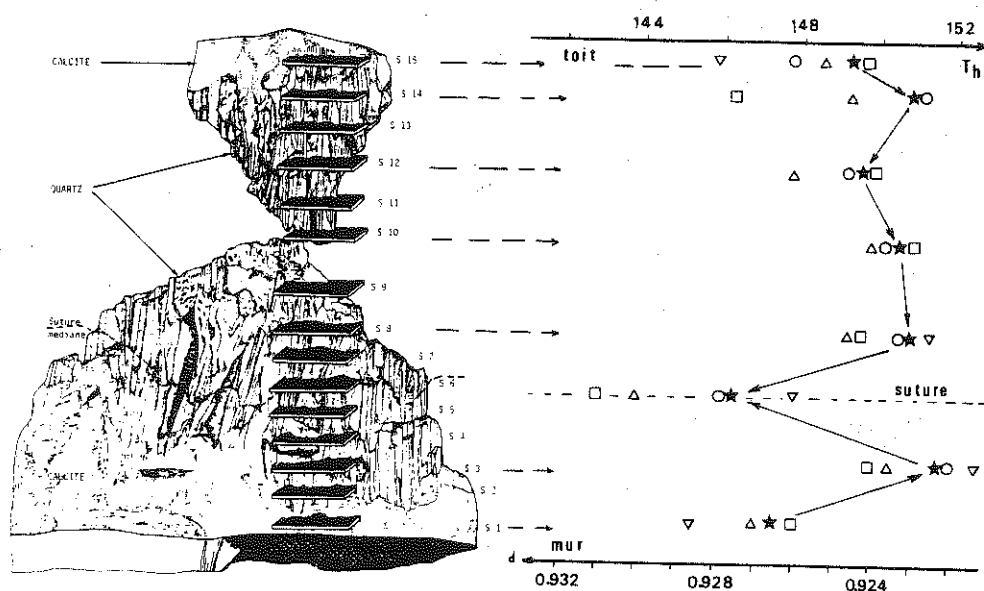


Figure 11 : Fente tardive à quartz, région de Bourg d'Oisans, Alpes françaises. Evolution des densités depuis les épontes (début de la croissance du quartz) jusqu'à la suture médiane (fin de la croissance). Les différents symboles correspondent à la valeur des densités pour différentes morphologies d'IF. Etoiles : pic de l'histogramme, toutes IF confondues (Jenatton, 1981).

- La relation entre la pression fluide dans la fente (reflétée par la densité du fluide piégé) et la pression de confinement est en général mal définie. Elle dépend beaucoup des modèles de circulation fluide et de comportement rhéologique de l'encaissant adoptés (voir par exemple Roedder et Bodnar, 1980, Pollard et Holzhausen, 1979). Dans des fentes ouvertes, proches de la surface, il est sans doute souvent justifié d'admettre que la pression fluide fossilisée dans les IF reflète une pression de type hydrostatique. Dans les zones plus profondes, la pression des fluides doit se rapprocher en moyenne de la pression de confinement, mais avec des hétérogénéités locales importantes tant que le terrain a encore un comportement partiellement élastique.

Par ailleurs, quelques études de détail (Mullis, 1976 ; Jenatton, 1981) montrent qu'il existe même dans des fentes très simples et très tardives des variations de densité assez importantes, correspondant sans doute à l'ouverture de la fente par ruptures successives avec chutes concomitantes de pression fluide (Fig. 10 et 11).

III - LES MODIFICATIONS POST-PIEGEAGE DE LA DENSITE

Même en admettant que les IF utilisées soient parfaitement calées par rapport à leur encaissant, l'utilisation des données IF implique que la densité aujourd'hui mesurée ne soit pas significativement différente de celle qu'avait le fluide lors de son piégeage. On trouvera ci dessous quelques éléments qui montrent que, là aussi, une certaine prudence est nécessaire : exemples de quelques cas naturels où il y aurait eu modification de la densité (bien que dans les exemples naturels, il soit difficile de faire la part entre ré-équilibrage et formation tardive des IF discordantes); données expérimentales qui soulignent la possibilité de variations lentes de la densité du fluide inclus.

1 - Quelques exemples de ré-équilibrages naturels

On remarque souvent un désaccord entre les densités des IF et les (thermo-)baromètres externes, surtout lorsqu'il s'agit d'IF formées à assez haute pression (plusieurs Kb) dans des roches magmatiques ou dans des tectonites. Quelques exemples sont analysés (Fig. 12); mais cette liste est loin d'être exhaustive, en particulier pour ce qui concerne les études anciennes (voir à ce sujet Roedder et Skinner, 1968).

a - Il existe des cas où l'inclusion a pu résister à de hautes pressions internes :

- Roedder, 1965, phénocristaux d'olivine dans des basaltes : IF secondaires (soulignant des microfissures), de petite taille, à CO_2 , de densité 0.8,

ce qui implique une pression interne de 3 à 5 Kb lors de l'arrivée des basaltes à la surface (environ 1200°C).

- Bilal et Touret, 1976, enclaves catazonales du Massif Central français : IF à CO_2 "précoces", formées à environ 8 Kb ($d > 1$), coexistant avec des IF à CO_2 "tardives", formées à moins de 2Kb, mais à température équivalente ; les IF précoces ont donc résisté à des pressions internes de l'ordre de 6 Kb.

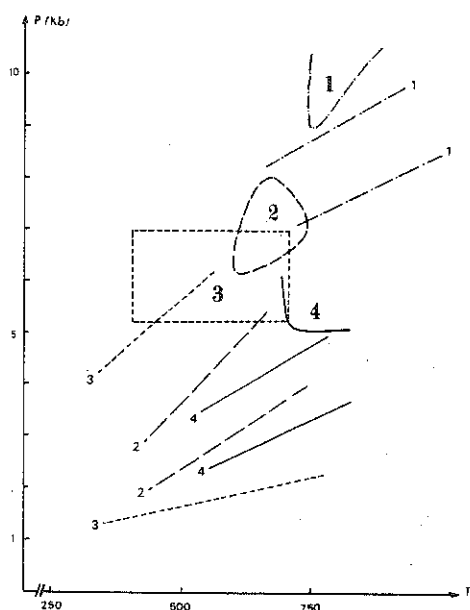


Figure 12 : Conditions du métamorphisme déduites des barothermomètres sur minéraux (chiffres gras), et limites supérieures et inférieures des isochores déduites des mesures sur les IF "synchrones" du métamorphisme (petits chiffres). 1 = Tanzanie (Coolen, 1982), 2 = Himalaya (Pécher, 1979), 3 = Naxos, Grèce (Kreulen, 1980), 4 = Colombie Britannique, Canada (Hollister et Burrus, 1976).

b - Quand il y a décalage entre les données des IF et celles de l'encaissant, il provient en général d'une densité apparemment trop faible des IF.

- Hollister et Burrus, 1976, complexe catazonal du lac Ktada, dans les Rocheuses canadiennes : les IF à CO_2 les plus denses et les plus précoces coïncident avec les conditions minimales possibles pour le métamorphisme.

- Pécher, 1979, Sauniac et Touret, 1983, Himalaya : des IF d'allure parfois primaire, à $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, dans du quartz de loupes d'exsudation à disthène synchrones du métamorphisme donnent des pressions de 2 à 4 Kb inférieures au métamorphisme indiqué par la minéralogie.

- Coolen, 1980, 1982, granulites de Tanzanie : dans du quartz, du plagioclase et du grenat, des IF primaires et syngénétiques donnent une pression inférieure de 1 à 3 Kb aux 10 Kb déduits des équilibres minéralogiques.

c - Les IF peuvent aussi, mais plus rarement, avoir une densité trop forte.

- Poty et al., 1976, Bernard et al., 1977, Saliot et al., 1982 : IF des fentes de la couverture dauphinoise des massifs cristallins externes alpins dont les densités impliquent des taux de recouvrement trop forts.

- Swanenberg, 1980, précambrien du Sud-Ouest de la Norvège : des IF à CO_2 , à densité trop élevée (jusqu'à 1.23) pour correspondre au pic du métamorphisme, existent préférentiellement dans les zones déformées plastiquement ou rétro-morphosées. Il s'agirait d'un ré-équilibrage après piégeage, sous l'effet d'un refroidissement isobarique.

De manière plus générale, lorsqu'on étudie les IF des cas naturels, on s'aperçoit que :

- L'étalement des mesures est toujours assez grand, même lorsque l'on a affaire à des IF apparemment congénères, dans un contexte géologique simple : environ 10°C dans les meilleurs des cas. Ceci s'oppose aux histogrammes obtenus à partir des mesures sur les inclusions des cristaux synthétiques (Fig. 13). S'agit-il là d'un effet du vieillissement des IF ? de la non-homogénéité thermique lors du piégeage ? d'une distribution des pressions fluides non homogène à l'échelle du grain ?

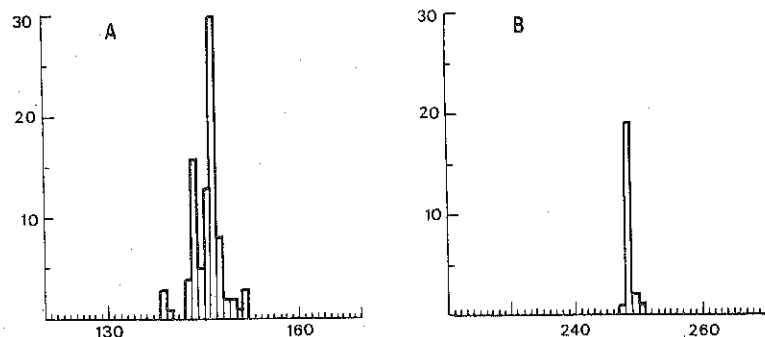


Figure 13 : Histogrammes des Th déterminées (A) sur des IF de même forme (cristaux négatifs) dans une zone restreinte d'un quartz de la veine de la figure 11 (Jenatton, 1981) et (B) sur des IF d'un cristal synthétique de quartz.

- En utilisant les valeurs de pic des histogrammes, il existe souvent des différences significatives entre les valeurs P-T estimées à partir des IF et celles déduites d'autres méthodes. Néanmoins, les résultats trouvés sur IF montrent une certaine cohérence en grand ; ils sont donc sans doute significatifs et utilisables.

- Dans la majorité des cas, on peut mettre en doute le caractère primaire des IF. Il s'agit surtout d'IF secondaires dans des fractures cimentées. Il

faudra alors distinguer : (i) la microfissuration générale, qui a permis la percolation et le piégeage de différentes générations successives de fluides, par exemple lors de la rétro-morphose, et (ii) la microfissuration d'origine locale, surtout due à la décrépitation des IF précoces (fracturation hydraulique par augmentation de P_i/P_c), qui conserve le chimisme des fluides, mais abaisse leur densité.

- La déformation plastique et le recuit modifient fortement les densités des IF. Il faut donc a priori se méfier des IF associées aux figures de déformation plastique, c'est à dire aux figures soulignées par des désorientations optiques. Néanmoins, certains exemples (Himalaya) laissent penser que le ré-équilibrage par recuit donne des densités assez significatives de ce recuit.

2 - Données expérimentales

Dans la mesure où la possibilité de ré-équilibrage est un facteur crucial dans les études d'IF, d'assez nombreux tests expérimentaux ont été réalisés dans les années 50, avec des résultats parfois assez pessimistes. Roedder et Skinner (1968), après de nouvelles expériences, réfutent la plupart des résultats antérieurs et arrivent à la conclusion que la majorité des IF se comportent bien comme un réservoir étanche et de volume constant. Les données présentées ci-dessous sont fournies par des expériences récentes (Leroy, 1979 ; Pécher, 1981 ; Sabouraud, 1981 ; Gratier, 1982 et 1983 ; Pécher et Boullier, 1983), réalisées dans des conditions plus proches de la réalité géologique que les précédentes (expériences de plus longue durée, à plus haute température, et pour certaines avec pression de confinement). C'est ainsi qu'ont pu être mises en évidence des modifications significatives de forme et de coefficient de remplissage (densité) des inclusions des cristaux testés.

a - Modifications de densité.

Quand on impose à l'intérieur de l'IF une pression P_i (par chauffage à $T > T_h$) supérieure à la pression de confinement P_c , deux types de comportement ont été observés, qui aboutissent tous deux à une baisse de la densité du fluide piégé (i.e P_i tend à se rapprocher de P_c) : décrépitation de l'inclusion, au dessus d'un certain seuil $P_i - P_c$, et modification lente de densité en dessous de ce seuil.

- Décrépitation : c'est la rupture fragile de l'IF quand P_i a dépassé d'une valeur suffisante P_c . La surpression nécessaire est assez variable, dépendant sans doute pour un minéral donné de nombreux paramètres (forme de l'IF, état de surface de ses parois, nature du fluide, etc.), l'un des plus influents étant la taille de l'IF. Dans le quartz (Leroy, 1979 ; Swanenberg, 1980 ; Fig. 14), une

IF de très petite taille peut résister à plusieurs centaines de Mpa (plusieurs Kb), tandis qu'une inclusion de grande taille ($V > 2.10^4 \mu\text{m}^3$, ce qui correspond aux IF de plus de 10 à 20 μm , les plus utilisées en microthermométrie) décrépète pour une valeur $P_i - P_c$ toujours d'environ 80 à 100 MPa (Fig. 14). Dans la fluorine, cette valeur s'abaisse jusqu'à 45 MPa (Sabouraud, 1981).

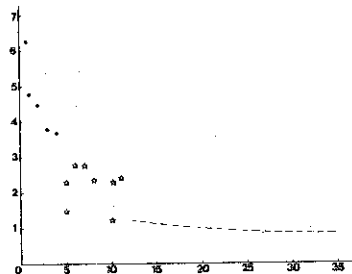


Figure 14 : Variation de la pression atteinte dans des IF (à $P_c = P_{\text{atm}}$) au moment de la décrépitation en fonction de leur taille. P : Kb, taille : μm . Points : données de Swanenberg, 1980; étoiles et courbe en tireté : données de Leroy, 1979 (in Swanenberg, 1980).

Après rupture, il se crée dans l'IF un nouvel équilibre, tel que $P_c \approx P_i$, P_c qui tend à refermer la fissure, équilibrant P_i , qui tend à l'ouvrir. Si la fissure se referme élastiquement, Th ne sera pas modifiée. Mais si pendant son ouverture il se crée à sa place un réseau d'IF secondaires, le treillis résistant de leur parois empêchera cette fermeture. Ce processus ne modifiant pas le volume global du système, la nouvelle densité tant de l'IF initiale décrépitée que des IF secondaires néoformées dans la fissure reflètera le nouvel équilibre $P_i \approx P_c$. Ceci est effectivement observé expérimentalement, avec une légère dispersion des densités (histogramme des Th s'étalant sur quelques degrés) provenant sans doute de phénomènes de capillarité (effets de surface devenant non négligeables par rapport aux effets de volume dans la formation des très petites IF).

- Modifications lentes de densité : Les expériences réalisées sur le quartz montrent que même en dessous du seuil de décrépitation, il existe quand $P_i > P_c$, une baisse de densité, qui peut être très significative dans les expériences les plus longues (accroissement de Th allant jusqu'à 10°C dans les expériences de 3 mois à $T = 435^\circ\text{C}$ et $P_c = 200 \text{ MPa}$, Pécher et Boullier, 1983, cf. Fig. 15).

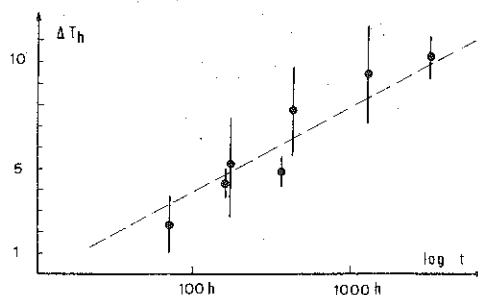


Figure 15 : Modification lente de d dans des IF de quartz synthétique. Variations de Th en fonction de la durée de l'expérience (de 69 h à 3064 h). Conditions expérimentales : $P_c = 200 \text{ MPa}$, $T = 445^\circ\text{C}$, $P_i = 280 \text{ MPa}$ (Pécher et Boullier, 1983).

Cette variation qui se fait, contrairement à la décrépitation, à volume constant, implique une diffusion du fluide à travers les parois de l'IF. Il s'agit d'un phénomène encore très peu étudié, dont il est difficile de saisir l'importance réelle dans les cristaux naturels, mais qui intervient peut-être dans l'explication de certaines "anomalies" apparentes évoquées plus haut.

Par ailleurs, on a pu observer, toujours pour du quartz synthétique, une augmentation de la densité des IF après des expériences à $P_c > P_i$. Il ne s'agit plus là de diffusion sensu-stricto (le fluide de confinement étant de l'argon, et non de l'eau comme le remplissage des IF), mais d'un phénomène mal élucidé où interviendrait peut-être la précipitation d'eau structurale du quartz (augmentation de la masse du fluide inclus dans l'IF).

b - Modifications de forme.

Toutes les expériences de longue durée mettent en évidence des changements morphologiques nets des IF : les inclusions de forme irrégulière ou allongée acquièrent progressivement une forme "en cristal négatif" (surface de l'IF formée par les plans $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, $\langle 0\bar{1}11 \rangle$ et $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, pour du quartz) trapu, qui minimise l'énergie de surface.

Ces changements de forme se font par dissolution du minéral hôte, diffusion en phase liquide et re-dépôt dans les zones où le potentiel chimique à l'interface fluide - minéral est minimum. On aboutit ainsi à une diminution du rapport L/l des IF, ou, s'il se produit des étranglements (necking), à la formation de plusieurs petites IF aux dépens d'une ancienne IF de grande taille (Fig.16).

Dans l'un et l'autre cas, le volume final global reste le même que le volume initial de l'IF ; ce processus ne peut donc à lui seul modifier la densité du fluide inclus.

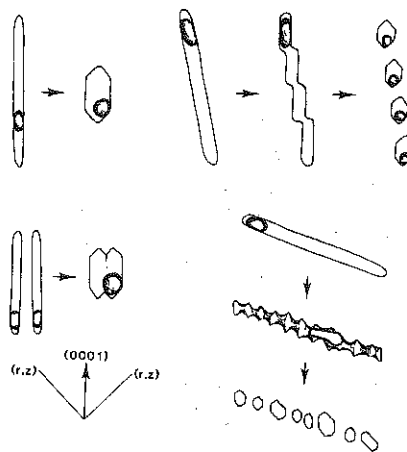


Figure 16 : Différents types d'évolution morphologique observés dans des IF de quartz synthétique, selon la position de l'IF initiale par rapport à l'axe C du cristal. Diminution du rapport L/l, coalescence de 2 inclusions, 2 types différents d'étranglement (Pécher et Boullier, 1983).

Dans le quartz et la calcite étudiés (Gratier, 1982, 1983 ; Pécher et Boullier, 1983), on remarque les points suivants :

- pas de changement de forme quand P_i est très faible,
- à P_i égale, la vitesse $\dot{\epsilon}$ de changement de forme augmente avec le rapport L/l de l'inclusion,
- à forme initiale égale, $\dot{\epsilon}$ augmente avec P_i ,
- dans un état de contrainte uniaxial, $\dot{\epsilon}$ varie en fonction de l'orientation de l'inclusion,
- dans le quartz, le rapport L/l tend au bout d'un temps suffisamment long vers une valeur limite d'environ 1.80. Dans beaucoup de quartz naturels, les IF morphologiquement évoluées, en forme de cristal négatif, ont aussi un rapport d'allongement de cet ordre.

c - Migration d'inclusions

Pour mémoire, nous rappellerons enfin que les phénomènes de dissolution-recristallisation évoqués ci-dessus permettent la migration d'IF sous l'effet de gradients. Celle-ci est prouvée expérimentalement dans du KCl soumis à un gradient thermique (Anthony et Cline, 1971); mais son effet sur le contenu des IF n'est pas connu, et son importance géologique difficile à évaluer (voir : Roedder, 1971 ; Wilkins et Sverjensky, 1977).

IV - EN CONCLUSION

Il est à craindre que cette rapide revue, bien incomplète, des utilisations - ou des non utilisations - possibles des IF en thermobarométrie n'ait fait naître un certain pessimisme chez le lecteur non spécialiste d'inclusions ; il se demandera peut-être si la difficulté d'interprétation des données justifie les longues heures qu'il aura dû passer sur son microscope pour les acquérir.

Il faut donc encore une fois insister sur la place unique qu'occupent les IF parmi les "fossiles" directs ou indirects de l'histoire des roches. Et si nous avons soulevé de nombreux problèmes en ne donnant que des clefs bien partielles pour leur résolution, il ne faut pas oublier que la cohérence régionale des résultats obtenus dans maintes études confirme amplement que les IF gardent un sens géologique même dans des contextes compliqués.

Néanmoins, le développement d'études très fines et critiques de cas naturels, avec la prise en compte de paramètres - microstructuraux en particulier - souvent un peu négligés dans ce type d'étude, ainsi que l'exploitation des données expérimentales - dont beaucoup restent à acquérir - sont actuellement nécessaires pour pouvoir utiliser à bon escient les inclusions fluides.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

On trouvera ci dessous, outre les références des articles cités dans le texte, les références de quelques autres articles importants sur le même sujet.

- ANTHONY T., CLINE M.E. (1971) Thermal migration of liquid droplets through solids. *J. Appl. Phys.* 42, 3380-3387
- ANTHONY T., CLINE M.E. (1972) The thermomigration of biphasic vapor-liquid droplets in solids. *Acta Metallurgica* 20, 247-255
- BERGLUNG L., TOURET J. (1976) Garnet-biotite gneiss in "système du graphite" (Madagascar) : petrology and fluid inclusions. *Lithos* 9, 139-148
- BERNARD D., GRATIER J.P., PECHER A. (1977) Application de la microthermométrie des inclusions fluides à des cristaux syncinématiques. *C. R. Somm. Soc. Géol. France*, 5, 284-288
- BILAL A., TOURET J. (1976) Les inclusions fluides des enclaves catazonales de Bournac (Massif Central). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 99, 134-139
- BOUCHEZ J.L., PECHER A. (1981) The himalayan Main Central Thrust pile and its quartz rich tectonites in central Nepal. *Tectonophysics* 78, 23-50
- BOULLIER A.M. (1982) Etude structurale du centre de l'Adrar des Iforas (Mali), mylonites et tectogénèse. Thèse Dr Etat, I.N.P.L. Nancy, 327 p.
- CARSTENS H. (1969) Arrays of dislocations associated with healed fractures in natural quartz. *N. G. U., Arbok* 1968, 258, 368-369
- COOLEN J.J.M.M. (1980) Chemical petrology of the Furua granulite complex, Southern Tanzania. *G.U.A. papers of geology, Amsterdam*, 1, 13, 258 p.
- COOLEN J.J.M.M. (1982) Carbonic fluid inclusions in granulites from Tanzania : a comparison of geobarometric methods based on fluid density and mineral chemistry. *Chemical Geology* 37, 59-78
- CRAWFORD M.L., FILER J., WOOD C. (1979) Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. *Bull. Minéral.* 102, 562-568
- DARIMONT A., COIPEL J. (1982) Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses. Ebullition ou division par étranglement. *Chemical Geology* 37, 151-163
- DURNEY D.W. (1971) Deformation history of the western helvetic nappes, Valais, Switzerland. Ph. D., Univ. London, 327 p.

- EADINGTON P.J., WILKINS R.W. (1980) The origin, interpretation, and chemical analysis of fluid inclusions in minerals.
C.S.I.R.O. (Australia) technical comm. 69, 30 p.
- GRATIER J.P. (1982) Approche expérimentale et naturelle de la déformation des roches par dissolution-cristallisation avec transfert de matière.
Bull. Minéral. 105, 291-300
- GRATIER J.P., JENATTON L. (1983) Deformation by solution-deposition, and reequilibration of fluid inclusions depending on temperature, internal pressure and stress.
A paraître J. Struct. Geol.
- HOLLISTER L.A., BURRUS R.C. (1976) Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 163-175
- HOLLISTER L.S., BURRUS R.C., HENRY D.L., HENDEL E.M. (1979) Physical conditions during uplift of metamorphic terranes as recorded by fluid inclusions.
Bull. Minéral. 102, 555-561
- JENATTON L. (1981) Microthermométrie des inclusions fluides des cristaux associés à l'ouverture de fentes alpines. Approche des conditions de pression et de température lors de la déformation.
Thèse Dt Spécialité, Grenoble I, 147 p.
- JONES M.E. (1978) The influence of hydrostatic pressure on the precipitation of structure bound water in quartz.
Philos. Mag. A37, 703-706
- KERRICH R. (1976) Some effects of tectonic recrystallization on fluid inclusions in vein quartz.
Contrib. Mineral. Petrol. 59, 195-202
- KONNERUP-MADSEN J. (1979) Fluid inclusions in quartz from deep-seated granitic intrusions, South Norway.
Lithos 12, 13-23
- KREULEN R. (1980) CO₂-rich fluids during regional metamorphism on Naxos (Greece) : carbon isotopes and fluid inclusions.
Amer. J. Sci. 280, 745-771
- LEMMLEIN G.C. (1956) Formation of fluid inclusions in minerals and their use in geological thermometry.
Geochemistry 6, 630-642
- LEMMLEIN G.C., KLIYA M.O. (1954) Changements dans une inclusion fluide sous l'effet d'un chauffage temporaire du cristal (en russe).
Akad. Nauk. SSSR Doklady 94, 233-236
- LEMMLEIN G.C., KLIYA M.O. (1960) Distinctive features of the healing of a crack in a crystal under conditions of declining temperature.
Int. Geol. Rev. 2, 125-128
- LEROY J. (1979) Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation.
Bull. Minéral. 102, 584-593

- Mc LAREN A.C., PHAKEY P.P. (1966) Transmission electron microscope study of bubbles and dislocations in amethyst and citrine quartz.
Austr. J. Phys. 19, 19-24
- MULLIS J. (1975) Growth conditions of quartz crystals from Val d'Illiez (Valais, Switzerland).
Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 55, 419-429
- MULLIS J. (1976) Das Wachstums milieu des quartzkristalle im Val d'Illiez (Wallis, Schweiz.)
Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 56, 219-268
- MULLIS J. (1979) The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of central Alps.
Bull. Minéral. 102, 526-536
- NELSON R.S., MAZEY D.J., BARNES R.S. (1965) Thermal equilibrium shape and size of holes in solids.
Phil. Mag. 11, 91-111
- PATERSON M.S., KEKULAWALA K.R. (1979) The role of water in quartz deformation.
Bull. Minéral. 102, 92-98
- PECHER A. (1978) Métamorphisme et déformation associés à une zone de cisaillement. Exemple du Grand Chevauchement Central himalayen, Népal.
Thèse D^t Etat, Grenoble I, 354 p.
- PECHER A. (1979) Les inclusions fluides des quartz d'exsudation de la zone du M.C.T. himalayen au Népal central.
Bull. Minéral. 102, 537-554
- PECHER A. (1981) Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz.
Tectonophysics 78, 567-583
- PECHER A., BOULLIER A.M. (1983) Evolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique.
Soc. fr. minéral. cristallogr., symposium E.C.R.F.I., Orléans.
- POLLARD D.D., HOLZHAUSEN G. (1979) On the mechanical interaction between a fluid filled fracture and the earth's surface.
Tectonophysics 53, 27-57
- POTY B., STALDER H.A., WEISBROD A. (1974) Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps.
Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 717-752
- RAMBOZ C., PICHAVANT M., WEISBROD A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data.
Chemical Geology 37, 29-48
- ROEDDER E. (1962) Ancient fluids in crystals.
Sci. Amer. 207, 4, 38-47
- ROEDDER E. (1965) Liquid CO₂ inclusions in olivine bearing-nodules and phenocrysts from basalts.
Amer. Mineral. 50, 1746-1782

- ROEDDER E. (1967) Fluid inclusions as samples of ore fluids. in "Geochemistry of hydrothermal ore deposits". H.L. Barnes ed., Holt, Rinehart et Winston, New-York, p. 515-574
- ROEDDER E. (1971) Metastability in fluid inclusions. Soc. miner. geol. Japan, 3, 327-334
- ROEDDER E. (1981) Natural occurrence and signification of fluids indicating high pressure and temperature. Physics and chemistry of the Earth 13, 9-39
- ROEDDER E., BODNAR R.T. (1981) Geologic pressure determination from fluid inclusions studies. Ann. Rev. Earth planet. sci. 8, 263-301
- ROEDDER E., SKINNER B. (1968) Experimental evidence that fluid inclusions do not leak. Economic Geology 63, 7, 715-730
- SABOURAUD C. (1981) Décrépitation expérimentale d'inclusions sous pression. Application au cas d'inclusions primaires de fluorine. C. R. Acad. Sc. Paris, 292, 729-732
- SABOURAUD C., MACQUAR J.C., ROUVIER H. (1980) Les inclusions fluides, témoins et faux-témoins des conditions de dépôt. Quelques exemples pris dans les minéralisations de Pb, Zn, Ba, F du Sud du Massif Central français. Mineralium deposita 15, 211-230
- SALOT P., GUILHAUMOU N., BARBILLAT J. (1982) Les inclusions fluides dans les minéraux du métamorphisme à laumontite - prehnite - pumpellyite des grès du Champsaur (Alpes du Dauphiné). Bull. Minéral. 105, 648-657
- SAUNIAK S., TOURET J. (1983) Petrology and fluid inclusions of a quartz-kyanite segregation in the main thrust zone of the Himalayas. Lithos 16, 35-45
- SHELTON K.L., ORVILLE P.M. (1980) Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. American Mineralogist 65, 1233-1236
- SIMMONS G., RICHTER D. (1976) Microcracks in rocks. in "The physics and chemistry of minerals and rocks". R.G.J. Strens éd., p. 105-137
- SPEAR F.S., SELVERSTONE J. (1983) Water exsolution from quartz : implications for the generation of retrograde metamorphic fluids. Geology 11, 82-85
- SWANENBERG H.E.C. (1976) Fluid inclusions bubbles in a thermal gradient. 25^e Congr. Géol. Intern., p. 814
- SWANENBERG H.E.C. (1980) Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks from South West Norway. Thèse n°25, Rijksuniversiteit Utrecht, 147 p.
- TOURET J. (1971) Le faciès granulite en Norvège méridionale - II. Les inclusions fluides. Lithos 4, 423-436

- TOURET J. (1977) The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. in :
 "Thermodynamics in geology". D.G. Fraser ed., Reidel Publishing Company,
 Holland, p. 203-227
- TUTTLE O.F. (1949) Structural petrology of planes of liquid inclusions.
 J. Geol. 57, 331-356
- WEISBROD A., POTY B., TOURET J. (1976) Les inclusions fluides en géochimie -
 pétrologie : tendances actuelles.
 Bull. Soc. fr. minéral. cristallogr. 99, 140-152
- WHITE S. (1973) Dislocations and bubbles in vein quartz.
 Nature Phys. Sc. 243, 123, 11-14
- WILKINS R.W.T., BARKAS J.P. (1978) Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites.
 Contr. Mineral. Petrol. 65, 293-299
- WILKINS R.W.T., BIRD J.R. (1980) The use of proton irradiation to reveal growth and deformation features in fluorite.
 American Mineralogist 65, 374-380
- WILKINS R.W.T., Mc LAREN A.C. (1981) The formation of primary fluid inclusions from etch pits in crystals.
 N. Jb. Miner. Mitt. 4, 4 p
- WILKINS R.W.T., SABINE W. (1973) Water content of some nominally anhydrous silicates.
 American Mineralogist 58, 508-526
- WILKINS R.W.T., SVERJENSKY D. (1977) The role of fluid inclusions in the exsolution of clinopyroxene in bustamite from Broken hill, N.S.W. Australia.
 American Mineralogist 62, 465-474

CHAPITRE XIV

LES INDICATEURS DES TRANSFORMATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DANS LA DIAGENÈSE TEMPÉRATURE ET CALORIMÉTRIE

Bernard KUBLER

LES INDICATEURS DES TRANSFORMATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES
DANS LA DIAGENESE
TEMPERATURE ET CALORIMETRIE

Bernard KUBLER

Introduction

Pour tenter d'atteindre une certaine unité à travers les nombreuses publications qui traitent de la diagenèse, il faut retrouver la fraîcheur de l'étonnement qu'Einstein admirait tant chez l'enfant. Il est dangereux de prendre pour récents ou actuels des sédiments en surface des fonds marins, comme il est aléatoire de croire à une continuité sans lacune de la sédimentation des fonds aquatiques, limniques ou marins. La reconstitution de la "pile" de sédiments qui a disparu par érosion, est la troisième source d'éparpillement des différentes valeurs initiales de porosité ou de densité des sédiments de surface (par exemple).

C'est pourquoi l'étude des critères qui permettent de retrouver les divers stades de la diagenèse, doit porter en toute logique sur les sédiments actuels et leurs équivalents récents. Les grandes tendances ainsi dégagées pourront être extrapolées aux sédiments anciens avec, du reste, toute l'imprécision qui subsiste malgré les meilleures précautions à l'application du principe d'actualité. L'idée directrice de cet essai d'uniformisation repose sur le fait que la formation d'un sédiment et sa transformation ne sont pas l'effet du hasard et, si les tendances n'apparaissent pas, c'est qu'on ne dispose pas de tous les faits d'observation ou que les lois contraires n'ont pas été mises en évidence. L'étude des indicateurs de diagenèse a donc pour but de retrouver les stades de transformation, enfouissement, déenfouissement, déformation par lesquels sont passés les sédiments au cours de leur histoire. Les principaux indicateurs sont la réduction du volume des eaux interstitielles, les transformations de la matière organique (:MO) et celles de la matière minérale. Si la pression joue un rôle important dans la compaction, c'est surtout l'augmentation de la tempé-

rature qui est invoquée pour expliquer les transformations de la MO et des minéraux.

Les nombreuses recherches de ces 20 dernières années, l'amélioration des techniques analytiques en chimie organique particulièrement, l'amélioration des enregistrements des paramètres physiques et chimiques dans les forages pétroliers débouchent sur des modèles de la diagenèse et sur une zonéographie indispensables à la compréhension de l'importance de la pression et de la température dans la transformation des roches, du moment où elles se sont déposées jusqu'à l'épizone.

I - LA COMPACTION.

1 - Définitions, mesures.

Si la lithification est la consolidation d'un sédiment meuble par les processus de cimentation principalement, la compaction est la réduction du volume global avec l'enfouissement. Tous les sédiments subissent cette réduction mais avec des grandeurs différentes. Cela dépend du volume initial des fluides V_{fi} par rapport au volume total V_{ti} ou par rapport au volume solide V_{si} car la compaction est en premier lieu une diminution du volume des fluides. Les mesures utilisées dans la compaction sont principalement :

- | | |
|--|---|
| la porosité | 1) $\varphi = V_f/V_t$ où $0 < \varphi < 1$
V_f : volume des fluides,
V_t : volume total |
| la teneur en "eau"
"humide" | 2) $t_{eh} = (Ph-Ps)/Ph$ $0 < t_{eh} < 1$
Ph : poids humide
Ps : poids sec à 110°C |
| la teneur en "eau"
"sèche" | 3) $t_{es} = (Ph-Ps)/Ps$ $0 < t_{es} < \infty$ |
| le taux de porosité | 4) $e = V_f/V_s$ $0 < e < \infty$
$e = \varphi/(1-\varphi)$ |
| la "densité apparente"
ou "densité globale"
ou poids spécifique global | 5) $\rho_g = \rho_f + (1-\varphi) \rho_s$ [$g\ cm^{-3}$]
ρ_f : poids spécifique du fluide
ρ_s : poids spécifique matrice solide |
| la proportion de grains
solides | 6) $G = \rho_g / \rho_s = V_s/V_t = 1 - \varphi = 1/(1+e)$ $0 < G < 1$ |

Par commodité de mesure, les teneurs en eau sont utilisées pour les sédiments meubles récents, porosité et poids spécifiques pour tous les autres.

Comme la compaction pure est due à l'expulsion des fluides, elle dépend donc du volume initial des fluides V_{fi} (ou φ_i , e_i , ρ_{gi}), de leur facilité de migrer, la perméabilité k et, pour la trame solide, de sa compressibilité. Dans les sédiments grenus isométriques, par exemple dans les sables quartzeux ou carbonatés dont on dit qu'ils ont une bonne porosité, le V_{fi} ne peut dépasser 0,50 ou 50% du volume initial total, par contre la perméabilité de matrice est excellente. Cependant la trame solide est relativement peu compressible. Dans les sédiments fins de la taille des argiles, donc d'un diamètre équivalent inférieur à $2 \mu m$, le V_{fi} est, au contraire, très élevé; la porosité initiale peut dépasser 0,8 (80%) et ceci quel que soit le milieu de dépôt, marin ou lacustre. Par contre de tels sédiments ont une perméabilité de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des sables isométriques. Le réarrangement de la trame solide: la compressibilité, est beaucoup plus grande pour ces sédiments que pour les sables.

On comprendra dès lors qu'il n'est pas possible d'établir une loi unique qui rende compte de la compaction pour toutes les lithologies. Il faudra, en effet, faire intervenir des facteurs qu'on ne maîtrise qu'imparfaitement, ne serait-ce que la proportion exacte des différentes tailles.

2 - Les modèles de la compaction des argiles.

S'il est bien établi que la charge géostatique est la cause principale de la compaction, pour les argiles de nombreux autres facteurs interviennent. Dans leur tentative d'approche mathématique, Chillingarian et Riecke (1976) citent, en plus de la contrainte σ exercée sur le système, le volume V , la compressibilité c , la profondeur d'enfouissement z , la porosité φ , la perméabilité k , le temps t , le poids spécifique apparent ρ_t et v des paramètres de vitesse pour les fluides interstitiels et les solides de l'élément considéré lors de l'enfouissement.

$$7) C = f(\sigma, v, \rho_t, V, \varphi, k, z, t, c)$$

La température n'apparaît pas dans cette expression, elle est comprise dans les termes de k : la perméabilité par l'intermédiaire du coefficient de viscosité :

$$8) q = k S \Delta p / \eta l \quad \text{Loi de Darcy}$$

où q = le débit (cm^3/sec) est proportionnel à la section

S (cm^2) à la différence de pression Δp et inversement proportionnel au coefficient de viscosité η (centipoise, cp) et à la longueur de la cellule l , par l'intermédiaire d'un coefficient de proportionnalité k , appelé par Darcy la perméabilité (cm^2).

Hubbert (1940) et les hydrogéologues utilisent plutôt la conductivité hydraulique, ou transmissivité K qui, dans le langage courant, s'appelle aussi perméabilité.

$$9) K = (k \cdot \rho_f \cdot g) / \eta$$

Malgré cette approche par modèle mathématique, pour Fertl (1980): "la complexité du comportement des sédiments en voie de compaction interdit une description mathématique rigoureuse du processus".

Cependant il est bien utile de connaître quelques-uns des gradients empiriques de la compaction en fonction de l'enfouissement, à titre de contrôle éventuel des autres indicateurs de paléo-enfouissement.

3 - Quelques modèles empiriques: les poids spécifiques apparents.

Depuis Athy (1930), de nombreuses courbes de progression de la densité, pour des sédiments argileux ou des shales, ont été publiées.

Les courbes de la figure 1, compilées par Riecke et Chillingarian (1974), suscitent les remarques suivantes: Les densités apparentes, plus exactement les poids spécifiques de la roche totale ont été mesurés soit sur le sédiment humide, soit sur le sédiment sec, ce qui n'autorise pas une comparaison exacte.

Les densités initiales: ρ_{gi} sont très différentes et elles s'étalent dans une fourchette de valeurs inférieures à 1,5 à des valeurs supérieures à 2,1. Cette variation représente une indétermination de plus de 3000 m d'enfouissement, si par exemple on extrapolait le ρ_{gi} de la courbe 9 à la courbe 1 (fig. 1).

Seule la courbe 2, celle de Storer (1959), pour les mudstones de la Vallée du Pô, s'approche d'une droite. Toutes les autres courbes ont, par la force des choses, une allure exponentielle. En effet, le ρ_{gi} doit fatalement rejoindre le ρ_s des grains de la trame pour autant que des néoformations de sulfures, par exemple, ou d'autres minéraux à poids spécifiques plus élevés, ne modifient pas le ρ_s final.

Le lissage des points expérimentaux n'a conduit aucun auteur à construire des droites brisées ou des courbes à points d'inflexion marqués. Cela signifie qu'ils ont tous admis une progression continue de la densité avec la profondeur, sans discontinuité. Le lissage des courbes est du reste une approximation assez

grossière des faits. Suivant l'ordre de grandeur dans lequel on travaille, il peut être taxé d'excellent, comme à la figure 2.

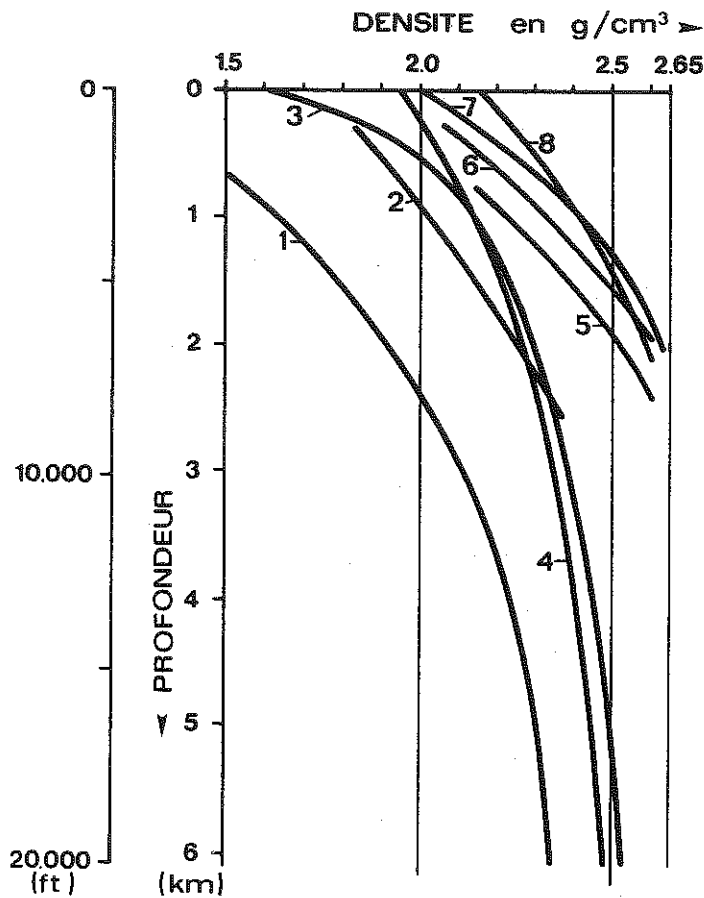


Figure 1 : Exemples de courbes de compaction densité-profondeur. Compilation de Riecke et Chillingarian (1974). 1: Sédiments saturés de méthane. 2: Argiles silteuses, Bassin du Pô. 3: Gulf Coast, densités moyennes calculées à partir de données géophysiques. 4: Gulf Coast, densités moyennes à partir des logs-densité et de roches. 5: Bassin de Maracaibo, Motatan I. 6: Georgetown I, Hongrie. 7: Courbe d'Athy (1930) densité sèche réajustée. 8: Las Ollas I, Vénézuéla oriental.

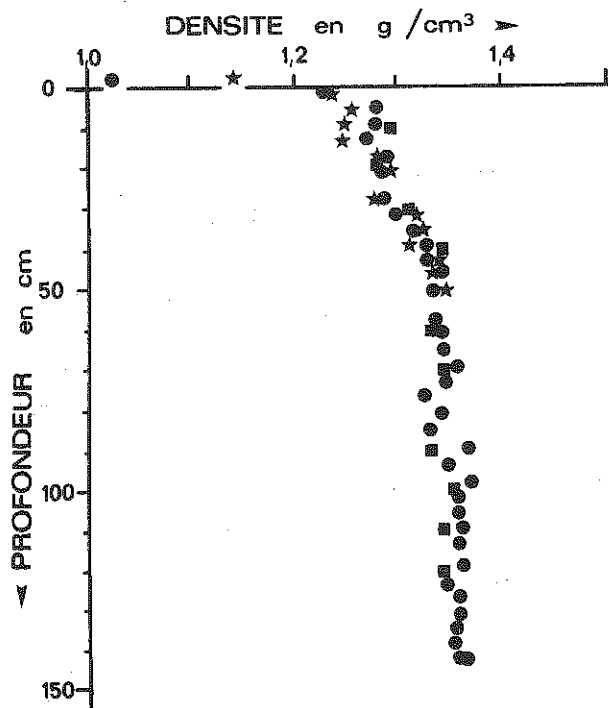


Figure 2 : Exemple de progression de la densité dans les toutes premières couches de sédiments d'un fond océanique (repris de Riecke et Chillingarian, 1974): points noirs pleins, mesures in situ; * mesures in situ répétées, carrés noirs, mesure en laboratoire par "gamma-ray".

Les densités ont été mesurées in situ, puis répétées et contrôlées en laboratoire par un "gamma-ray": la densité croît très fortement dans les premiers centimètres puis sa croissance devient exponentielle dans le premier mètre et demi. Le lissage peut être alors excellent aussi. Il est plus difficile dans la courbe de Storer (1959)(fig.3) où, avec les données originales, on pourrait lisser plusieurs courbes et parmi elles, celle des densités maximales et celle des densités minimales. La dispersion des points par profondeur serait, par ailleurs, aussi riche d'enseignement que la courbe extrapolée. Cependant, dans la Plaine du Pô, de 300 à 1600 m, les densités maximales s'orientent selon une droite avec un gradient de $0,042 \text{ g/cm}^3$ par 100 mètres; de 1600 à 3000 m ce gradient n'est plus que de $0,01 \text{ g/cm}^3$ par 100 mètres. La progression des densités maximales peut donc se décrire par 2 droites à pente différente. En ce qui concerne les

densités minimales, de 1200 à 3000 m, elles passent de 1,90 à 2,40 g/cm³ selon une droite avec un gradient de 0,028 g/cm³ par 100 mètres. On remarquera donc que l'allure de la progression de la densité avec l'enfouissement dépend un peu du mode d'extrapolation des points expérimentaux et, en l'état actuel des connaissances, il n'est pas prouvé que cette progression se fasse selon une loi continue d'allure exponentielle.

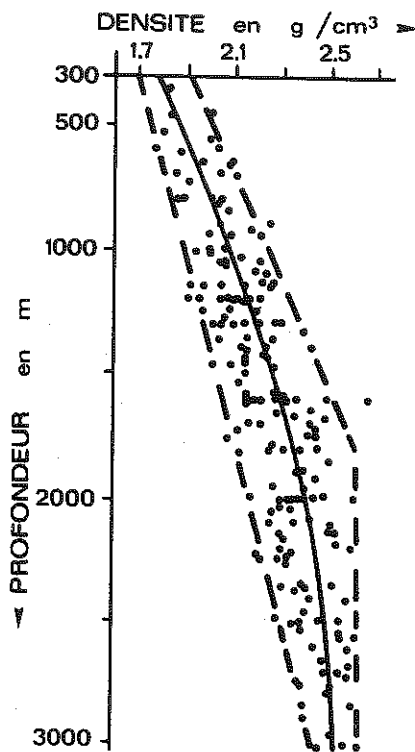


Figure 3 : Compaction: densité-profondeur, Plaine du Pô (d'après Storer, 1959, in von Engelhardt, 1960). Exemple d'interprétation alternative des données expérimentales. Les valeurs les plus faibles, donc les plus argileuses, s'orientent selon une droite, les valeurs les plus fortes selon 2 droites brisées. L'interprétation commune est une courbe à tendance exponentielle. En diagraphie différée, la droite des plus faibles valeurs serait interprétable comme la ligne de base de référence des argiles.

Il est des cas, il est vrai, où malgré une forte dispersion entre les densités (du reste sèches) maximales et minimales, il est bien difficile de trouver des droites dans l'extrapolation à partir des points expérimentaux (cf. courbe d'Athy, 1930, fig. 4).

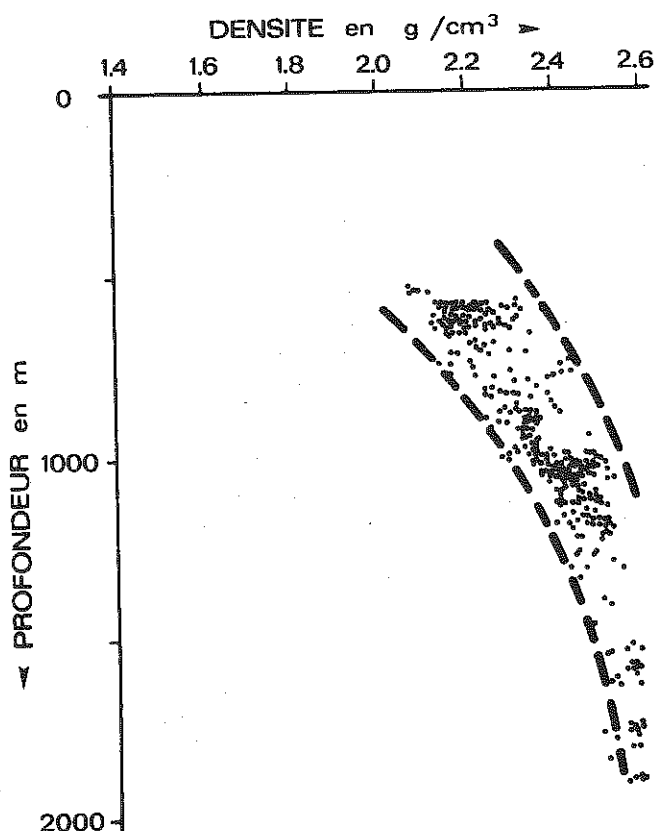


Figure 4 : Courbe de compaction d'Athy (1930): densités sèches de sédiments argileux pennsylvaniens et permien. Profondeur réajustée.

Cependant, quelques faits d'observations simples peuvent aider à l'interprétation des densités.

En géologie de subsurface, pour compléter la diagraphie différée de densité, on utilise la diagraphie acoustique (log sonic) symbolisée par Δt sh qui n'est autre que le temps nécessaire à une onde sonore pour parcourir une longueur défi-

nie. Le Δt est faible pour l'anhydrite, les calcaires compacts, etc; il est d'autant plus grand que le sédiment contient plus de fluides, par exemple de gaz (cf. fig. 1, courbe 1). La progression de la densité est alors mesurée sur les profils en pointant les Δt continus et élevés. Par les autres diagraphies on contrôle qu'il s'agit bien de shales non imbibés de gaz ou d'autres hydrocarbures liquides. Cette méthode est l'une des meilleures actuellement et, comme l'enregistrement est continu, elle ne laisse que peu de place à l'extrapolation; grâce à elle, la technique de l'interprétation des densités minimales, proposée pour la courbe de Storer (cf. ci-dessus), est justifiée. Nous verrons plus loin une application de cette méthode.

Dans les sédiments argileux la densité initiale dépend du type de minéral argileux; les propriétés de surface changent d'un type à l'autre et, dans le milieu naturel, elles existent selon des tailles moyennes différentes. Les smectites présentent un mode dans les diamètres compris entre 0,6 et 0,2 μm . Les diamètres des kaolinites peuvent atteindre 30 à 40 μm .

Ces différences de diamètres se traduisent par des taux différents d'hydratation. Ces taux sont en relation avec la surface spécifique et la capacité d'échange cationique C.E.C. En général C.E.C. et surfaces spécifiques augmentent avec la diminution de la taille. Pour les minéraux qui ne présentent pas de saturation interfoliaire, c'est-à-dire les minéraux non gonflants comme les chlorites, micas et kaolinite, les relations diamètres, surfaces spécifiques et C.E.C. sont relativement simples. Ainsi, pour une kaolinite de Bath, South Carolina (Peerless No.2, Vanderbilt Co) la C.E.C. et la surface spécifique passent de 3,88 à 4,40 meq/100 grammes et de 18-19 à 26-30 $\text{m}^2/\text{g}(\text{N}_2)$ lorsque la fraction inférieure à 0,5 μm , en diamètre équivalent, est séparée (cf. van Olphen, In Giesecking, 1975). La progression de la C.E.C., en fonction de la taille, est bien illustrée par les valeurs du tableau 1.

Pour les minéraux gonflants, ceux qui présentent un espace interfoliaire saturable, comme les smectites (montmorillonites, beidellites, nontronites, saponites ou bentonites) l'eau adsorbée dépend des processus d'adsorption des molécules d'eau sur les oxygènes en surface des feuillets et sur les cations échangeables, elle dépend aussi du gonflement, c'est-à-dire de l'écartement des feuillets et de la migration des cations échangeables qui quittent leur "trou" des feuillets tétraédriques où ils se situent à l'état non hydraté (van Olphen, loc.cit.). La surface d'eau mesurée par BET dépend alors des cations adsorbés. Pour une bento-

nite du Wyoming, saturée au Li, elle est de 290, et de 434 m²/g saturée au Ca ou au Mg. Pour une bentonite de l'Arizona, elle passe de 282 - saturée à K - à 491 m²/g saturée au Ca.

T a i l l e s			S N ₂	C.E.C.
μm			m ² /g	Méq/100g
0,4	-	0,8	11,6	1,65
0,8	-	1,6	8,5	1,15
0,25	-	0,1	-	5,43
0,25	-	0,5	-	3,88
0,1	-	0,5	-	3,76
0,2	-	4	-	3,58
0,5	-	10	-	2,60
10	-	20	-	2,40

Tableau 1 : Kaolinites: variation de la surface spécifique mesurée par les isothermes d'adsorption de l'azote et de la capacité cationique C.E.C. en fonction de la taille, d'après van Olphen, in Giesecking (1975).

La chaleur d'immersion est une bonne mesure de l'effet des cations échangeables sur l'adsorption d'eau de surface interfoliaire. Alors que cette chaleur oscille autour de 3,77 - 6,01 J/g (0,9 - 1,45 cal/g) elle varie entre 37,7 J/g (9 cal/g) saturation au Rb, à plus de 230 J/g (55 cal/g), saturation au Mg (van Olphen, *ibid.*).

Si la nature des cations exerce une influence sur la surface spécifique à l'eau, on peut prévoir que la salinité se répercutera sur la teneur en eau des argiles. Ainsi Hoffmann et Hausdorf (1945, in v. Engelhardt, 1960) ont mesuré le volume et la porosité d'une bentonite en présence de solutions de NaCl.

Cela pourrait signifier que les volumes d'eau de bentonites sédimentées seraient plus grands en eau douce qu'en eau salée. Cependant, en présence d'électrolytes forts, les paillettes d'argiles ont tendance à s'agglomérer non seulement face par face, mais côtés sur faces, formant ainsi des aggrégats (floculation) retenant des volumes d'eau non liée et non adsorbée, plus grands que dans les électrolytes faibles.

NaCl Mole/ l	Vol. du sédiment cm ³ /g d'argile sèche	Porosité	Poids spécifique calculé g cm ⁻³
2,0	4,3	0,903	1,13
0,2	10,0	0,956	1,06
0,02	19,0	0,976	1,03
0,004	env. 70	0,99	1,01

Tableau 2 : Volume du sédiment, porosité et densité d'une bentonite en présence de solutions de NaCl à concentration molaire décroissante (d'après v.Engelhardt, 1960, modifié).

4 - Les porosités

Comme pour les densités, la diminution de la porosité avec l'enfouissement est assimilée à des courbes plus ou moins asymptotiques (cf.fig. 5). Les porosités initiales sont très variables, de 30 à plus de 60%. Ces φ_i dépendent du diamètre moyen, de la nature du minéral argileux et de celle du cation échangé.

Les gradients de porosité, en fonction de la pression, seront différents pour chacun de ces φ_i et Fertl (1980) résume en un tableau synoptique l'influence de ces paramètres (fig. 6). Pour la représentation des gradients, avec la pression et la profondeur, et du reste souvent pour le calcul, on préfère le taux de porosité e à la porosité φ qui a l'avantage de ne pas être enfermé entre 2 bornes: 0 et 1 comme la porosité dite fractionnelle.

Pour von Engelhardt (1960), selon des données du Vénézuëla, de l'Allemagne du NW et de la Plaine du Pô, il existe une relation empirique linéaire entre la décroissance du taux de porosité et le logarithme de la profondeur.

$$10) e = e'_1 - b' \lg z$$

où e'_1 est le taux de porosité originelle à 1m de la surface

z la profondeur en mètres et

b' un coefficient de compressibilité du sédiment argileux considéré.

Si cette expression est valable jusqu'à disparition du taux de porosité, la profondeur z_0 , pour laquelle $e = 0$, se calcule :

$$11) \lg z_0 = e'_1/b'$$

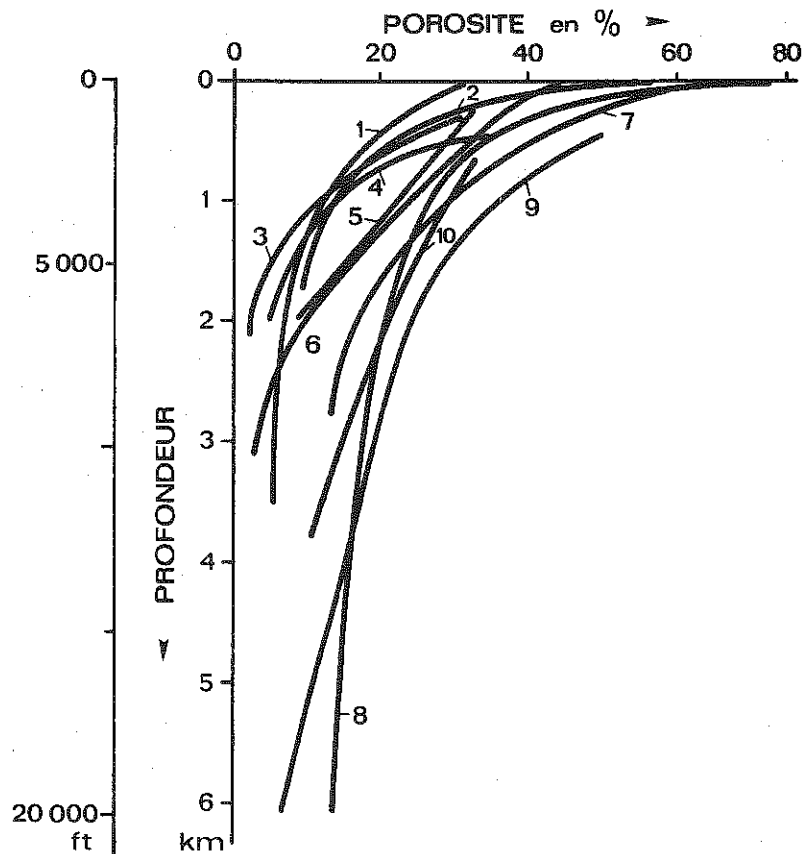
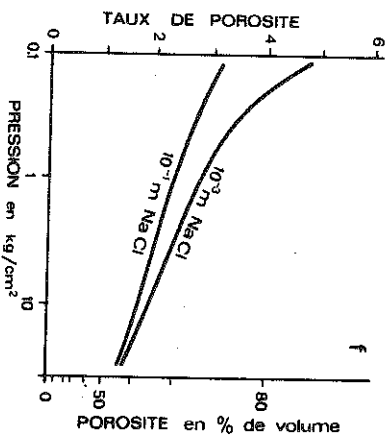
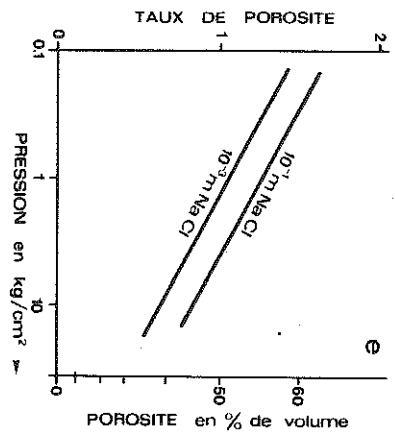
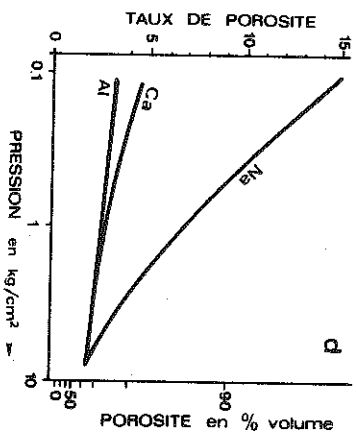
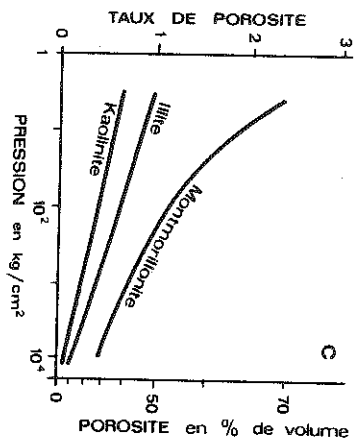
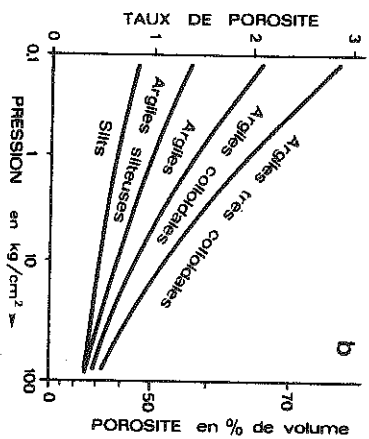
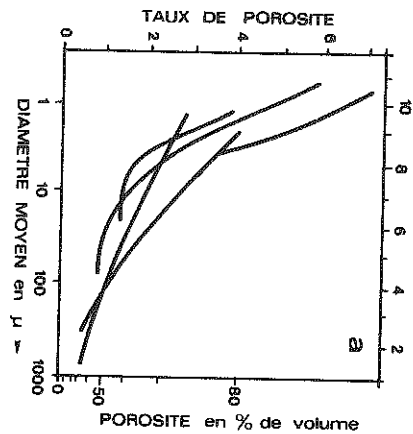


Figure 5 : Courbes de compaction: porosité fractionnelle profondeur (d'après Riecke et Chillingarian, 1974).
 1: Proshlyakov; 2: Meade; 3: Athy; 4: Hosoi; 5: Hedberg;
 6: Dickinson; 7: Magara; 8: Weller; 9: Ham; 10: Foster et Wahlen.
 A noter les très grandes différences des porosités initiales.



- Figure 6 :** Résumé schématique des divers facteurs influençant les relations taux de porosité-pression, selon Fertl (1980 modifié).
- a) taux de porosité et diamètre moyen exprimé en unité Φ ou μm pour une charge géostatique inférieure à 101,325 k Pa (1 kg/cm²).
 - b) diminution de la porosité avec la pression en fonction de la taille moyenne des argiles. En abscisse 10,13; 101,325; 1013,25 et 10132,5 k Pa.
 - c) influence du type de minéral: gonflant: montmorillonite; non gonflant: kaolinite.
 - d) influence du cation échangé pour des montmorillonites.
 - e) influence de la salinité illustrée par 2 concentrations molaires différentes de NaCl sur des illites, dont 60% des cristallites ont une taille inférieure à 2 μm .
 - f) mêmes conditions, mais pour une illite inférieure à 0,2 μm .

Reprenant les données de Hedberg (1936) sur le Vénézuëla, celles de Storer (1959) sur la plaine du Pô et celles de l'Allemagne du NW, von Engelhardt (1960) a calculé les paramètres de l'expression 11 (cf. tableau 3 et figure 7).

	e'_1	b'	ψ_1	Z_0
Tertiaire Vénézuëla Hedberg 1936	1,844	0,527	0,65	3'160
Tertiaire Plaine du Pô Storer, 1959	1,700	0,481	0,63	3'500
Lias NW de l'Allemagne	1,160	0,317	0,54	4'570

Tableau 3 : Calculs du taux de porosité initial à 1m de la surface: e'_1 , du coefficient de compressibilité: b' , de la porosité initiale à 1m sous la surface: ψ_1 , et de la cote profondeur correspondant à un taux de porosité = 0. : Z_0 (selon von Engelhardt, 1960).

Il est intéressant, une fois calculées les porosités initiales, de calculer les volumes perdus lors de la compaction. Selon von Engelhardt, 1 cm³ d'argile sèche occupe, à la profondeur initiale de 1 m, le volume V_1 où

$$12) V_1 = e_1 + 1$$

à la profondeur z , ce volume devient :

$$13) V_z = e_1 - b' \lg z + 1$$

la perte en volume :

$$14) V_1 - V_z = b' \lg z$$

$$15) \Delta V_z = V_1 - V_z / V_1 = b' \lg z / e_1 + 1$$

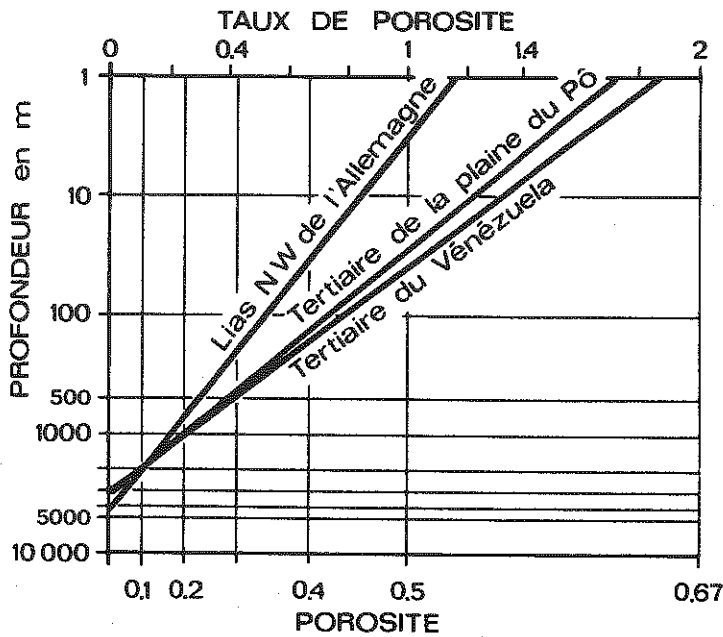


Figure 7 : Compaction: relation entre le logarithme de la profondeur et le taux de porosité, d'après von Engelhardt (1960, modifié).

Les résultats de ces calculs figurent au tableau 4.

Prof. Z (m)	Tertiaire Vénézuéla %	Tertiaire Pl. du Pô %	Lias Allemagne %
500	50	48	39.
1000	55.5	53.4	44.0
2000	61.1	58.7	48.5
3000	64.4	61.7	51.0

Tableau 4 : Pertes en volume, en fonction de la profondeur, calculées par von Engelhardt, en admettant que la diminution de volume soit linéaire avec le logarithme de la profondeur.

Ces résultats sont très suggestifs. La moitié de la porosité initiale est perdue dans les 500 premiers mètres des sédiments tertiaires, et pourtant la porosité ini-

tiale calculée n'était par particulièrement élevée ni pour le Vénézuéla, ni pour la Plaine du Pô (0,65 et 0,63%).

Sur la base d'observations semblables on a cherché à distinguer plusieurs stades dans la perte en volume de fluide. Un stade "épidermique", celui des premiers décimètres ou centimètres de sédiments où la porosité, souvent inférieure à 90% ou 0,9, tombe rapidement à des valeurs de 0,8 ou 0,7 (Zülig, 1956 et figure 8).

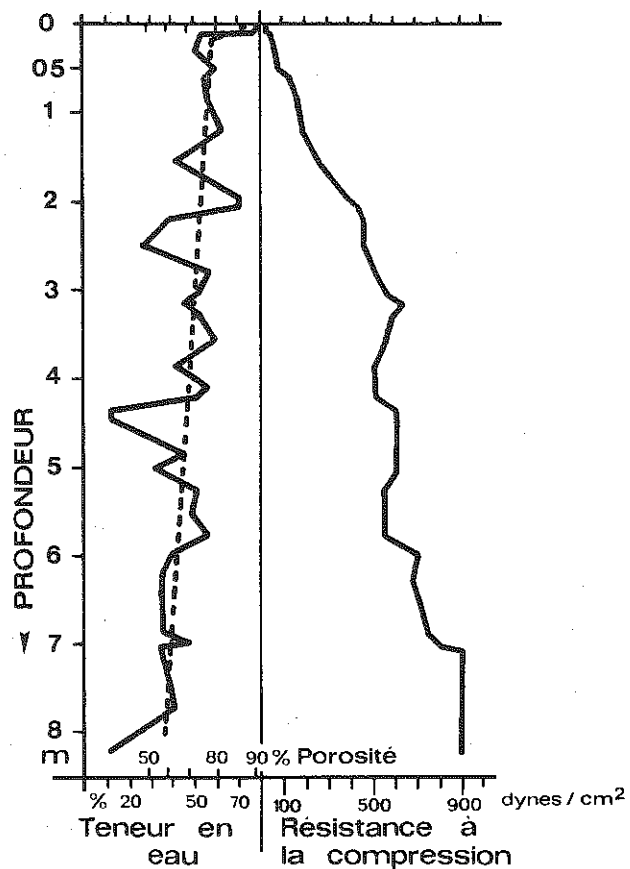


Figure 8 : Compaction "épidermique" sédiments récents du lac de Zürich (d'après Zülig, 1956). Dans les premiers décimètres sous l'interface eau-sédiments, la décroissance de la porosité ou de la teneur en eau est très rapide. Le même phénomène se retrouve dans les fonds océaniques mais pour la densité (cf. fig. 2). La résistance à la compaction simple est exprimée en $\text{dyne/cm}^2 \cdot 981$.

Puis l'eau gravifique, celle qui n'est pas liée par l'adsorption, est expulsée. Ce sont les stades 1 de Hedberg (1936), de Weller (1967), de Powers (1959) et de Burst (1969). Ceux donc où la pression de la colonne de sédiments suffit à déformer et à compacter la trame formée par les particules d'argiles. C'est du reste dans ce stade que la loi logarithmique de diminution de la porosité a le plus de chance d'être valable.

5 - Les pressions

Dans ses essais en laboratoire, Terzaghi (1925) avait trouvé une loi empirique satisfaisante, liant pression et taux de porosité :

$$14) \quad e = e_0 - b \lg p$$

Cette expression est identique, dans sa forme, à celle liant profondeur et porosité (von Engelhardt, 1960).

En laboratoire, en appliquant une pression p sur une argile humectée dont on a mesuré e_1 le taux de porosité à 1 kg/cm^2 et mesurant e , ce même taux après pression on peut calculer b . Ces valeurs compilées par von Engelhardt (1960) sont reportées au tableau 5. Elles sont comprises entre 0,32 et 0,91. En les comparant aux valeurs compilées par Riecke et Chillingarian (1974) et calculées à partir des pressions et porosités mesurées sur des argiles du Cambrien jusqu'au Quaternaire, on constate une bonne concordance (tableau 5 et figure 9) entre les valeurs du laboratoire et celles des séries sédimentaires. Par ailleurs, les valeurs calculées par von Engelhardt (1960) pour le Tertiaire du Vénézuéla, pour celui de la Plaine du Pô et pour le Lias du NW de l'Allemagne, s'encadrent bien aussi dans les valeurs russes ou celles du laboratoire.

L'index de compressibilité b est directement proportionnel au taux de porosité. Dans les exemples compilés ci-après, le coefficient de corrélation linéaire entre b et e est de 0,95.

Il y a donc un excellent accord entre les essais en laboratoire et les mesures sur les séries sédimentaires naturelles. La pression diminue la porosité des argiles dans les 2 cas, selon la loi empirique de Terzaghi. Cependant cette loi ne s'applique pas dans les tous premiers centimètres ou décimètres des sédiments et elle ne peut être valable que pour une réduction du volume du sédiment due uniquement au départ de l'eau de porosité, celle qui n'est pas liée par les surfaces des argiles. La pression seule ne peut expliquer la deshydratation des argiles.

	e_1	e_0	e	φ_1	b
1. Argiles marines Bosphore	0,97			0,492	0,32
2. Argiles de Gosport Estuaire	1,11			0,525	0,46
3. Delta du Ganges	1,22			0,544	0,42
4. Argiles bleues Londres Eocène	1,28			0,560	0,49
5. Lit du Mississippi	1,50			0,600	0,64
6. Argiles de Yaguajai Cuba	1,81			0,644	0,90
7. Argiles Bassin de Paris Eocène	1,82			0,645	0,81
8. Argiles Danemark Eocène	2,18			0,685	0,91
9. Shales Plate-forme russe NW Cambrien		1,39	0,67		0,18
10. Shales Plate-forme russe centrale Jurassique supérieur		2,11	1,07		0,26
11. Maykol, Pré-Caucase		3,13	1,46		0,44
12. Apchéron, Pré-Caucase		3,06	1,26		0,45
13. Vénézuéla Tertiaire		2,80	1,20		0,40
14. Caspienne méridionale Quaternaire		2,66	1,10		0,38

Tableau 5 : 1 - 8 valeurs compilées par von Engelhardt (1960). Essai de compressibilité en laboratoire.

10 - 14 Compilation de Riecke et Chillingarian (1974) selon Muhkin (1968).

e_1 taux de porosité à 101,325 k Pa (1 kg cm^{-2}).

e_0 taux de porosité initial calculé

φ_1 porosité fractionnelle à 101,325 k Pa (1 kg cm^{-2})

b index de compressibilité calculé selon l'expression :

$$e = e_1 - b \log p$$

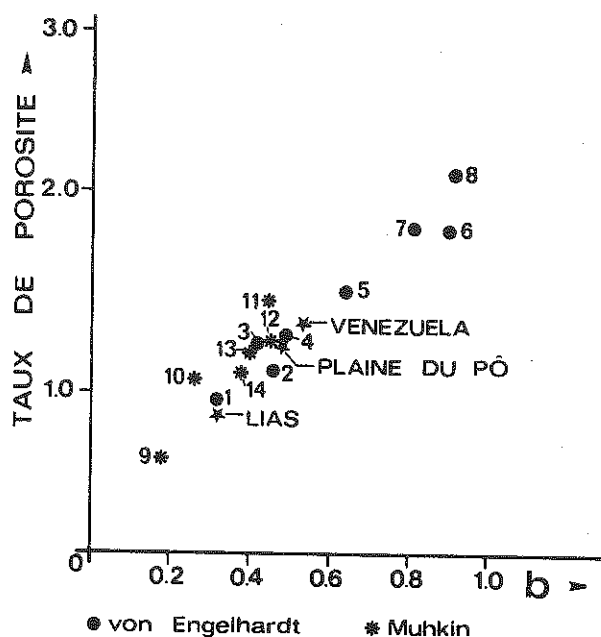


Figure 9 : Relation entre l'index de compressibilité et le taux de porosité. (compilation d'après Riecke et Chillingarian, 1974; Muhkin, 1968; et von Engelhardt, 1960).

6 - L'eau d'hydratation

Dans l'espace interfoliaire des minéraux gonflants, 2 modèles de liaison des molécules d'eau avec les plans oxygène ou hydroxyles ont fait l'objet de longues discussions. Dans le premier, ou modèle cristallographique, les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène aux oxygènes de la surface des argiles en formant des tétraèdres. Cette eau, ainsi liée, peut être assimilée à de l'eau "glace". Il existe cependant, dans le milieu naturel, des cations principalement mono et bivalents qui ont leur propre énergie d'hydratation et qui affectent aussi l'efficacité de la liaison H.

Selon van Olphen (1975), le modèle le plus prometteur est celui qui tient compte, dans les processus d'hydratation, de la position du cation dans des sites d'énergie différente, soit à l'état deshydraté dans les "trous" des couches tétraédriques, soit à l'état hydraté à mi-chemin de l'espace entre les 2 feuillets. Pour les saponites de haute charge et les vermiculites, la position du cation peut être mesurée par diffraction X. Dans les cas les plus simples et avec des minéraux de haute

charge, le recouvrement des surfaces interfoliaires comprend 2 couches. Le travail nécessaire pour transférer les molécules d'eau de la première et de la seconde couche dans de l'eau libre, peut être calculé par les isothermes d'absorption. Ainsi van Olphen (voir révision 1975) cite, pour une vermiculite sodique, des valeurs de 105 et de 40 erg/cm^2 pour extraire à 25°C l'eau de la première et de la seconde couche. L'épaisseur serait de 2 Å (0,2 nm) et de 3 Å (0,3 nm) pour la première et la seconde couche d'eau.

Lors de l'hydratation du stade deshydraté et fermé au stade ouvert et hydraté, le travail net par couche unitaire est la somme de l'attraction de van der Waals, de l'attraction électrostatique entre le cation chargé positivement et situé à mi-chemin entre les surfaces d'oxygènes chargées négativement des 2 feuillets et le travail d'hydratation des surfaces et des ions. Les forces de van der Waals pouvant être négligées dans ce modèle, van Olphen calcule que, suivant la constante diélectrique de 3 ou de 6, le travail à effectuer lors de la formation de l'hydrate monocouche, pour vaincre les forces d'attraction électrostatiques, est de 134 à 268 erg/cm^2 . Si l'on ajoute à ce travail le travail net d'hydratation de 105 erg/cm^2 mentionné ci-dessus, le travail total d'hydratation serait donc de 239 à 374 erg/cm^2 ce qui correspond à une énergie de 20,8 à 32,5 kJ/mole d'eau (4,97 à 7,76 kcal/mole d'eau). Pour la seconde couche, des calculs semblables conduisent à des énergies plus faibles de 11,2 à 20,5 kJ/mole d'eau (2,67 à 4,89 kcal/mole d'eau) et, pour la formation du complexe bicouches à partir du stade deshydraté, à des énergies de 14,5 à 24,7 kJ/mole (3,47 à 5,89 kcal/mole).

Dans la monocouche où 2 moles d'eau encadrent chaque ion, van Olphen estime l'énergie de 41,9 à 62,8 kJ/mole (10-15 kcal/mole) et dans le système bicouches où 6 moles d'eau entourent chaque cation, le travail est compris entre 87,9 et 146,5 kJ/mole (21 et 35 kcal/mole).

Il s'agit d'énergies considérables et pour illustrer ce fait, van Olphen a calculé la pression requise pour expulser l'eau de la première et de la seconde couche. Ces pressions sont de 133,3 MPa (1333 bars) pour la seconde couche et de 520 MPa = (5200 bars) pour la première couche d'eau. Ces valeurs correspondent à une profondeur d'enfouissement de plus de 3 km pour la seconde couche et de plus de 13 km pour la première couche. Ce qui est tout-à-fait contraire à ce qu'on peut observer dans les forages pétroliers profonds.

Il est impossible, par pression différentielle uniquement, d'extraire l'eau des smectites hydratées. C'est pourquoi Powers (1959) et Burst (1969) ont fait intervenir la température comme source d'énergie.

7 - La température

L'eau se dilate avec l'augmentation de la température. La température augmente avec l'enfouissement, donc l'eau se dilate avec l'enfouissement. Si la trame solide se dilate autant que l'eau, il n'y aura aucun déséquilibre entre fluides et minéraux. En général le coefficient de dilatation des minéraux est beaucoup plus faible que celui de l'eau. Magara, in Hobson (1980) prend comme référence la dilatation du quartz qu'il estime à 1/15 de celui de l'eau. Si le rapport du volume d'eau à celui de la trame solide de la roche est supérieur à 1/15, c'est-à-dire à une porosité de 0,06, la dilatation de l'eau l'emportant sur celle de la roche, celle-ci doit s'échapper. Si elle ne le peut pas, elle créera une pression anormale. Ce phénomène est connu en géologie pétrolière sous le nom d'effet aquathermique. Nous avons vu plus haut que la compaction pouvait se résumer par l'expulsion des fluides de porosité. Cependant plus la compaction progresse, plus le diamètre des pores se réduit et surtout leur communicabilité, c'est-à-dire la perméabilité devient mauvaise. L'effet aquathermique facilite l'expulsion de l'eau partout où le travail que pourrait fournir la pression devient insuffisant. Cela signifie aussi pour nous que dans des sédiments argileux compactés dans lesquels, par la forme même des minéraux, la perméabilité devient encore plus mauvaise, le travail à fournir pour expulser une molécule d'eau du système devient aussi grand que le travail nécessaire à deshydrater les minéraux gonflants. Quelle que soit l'origine de l'eau, c'est-à-dire celle des macropores bloqués par une mauvaise perméabilité, ou celle des espaces interfoliaires des minéraux gonflants, si avec le temps une communicabilité satisfaisante est réalisée, par exemple par l'intermédiaire des intercalations gréseuses, si donc le système est ouvert, il se produira, par l'effet aquathermique, une circulation des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides. Ainsi, progressivement avec l'enfouissement, l'effet de la pression géostatique qui était le moteur prépondérant, est relayé petit à petit par l'effet de la température.

On remarquera que pression et température sont complémentaires dans la compaction. En effet, la pression devient de moins en moins efficace avec la profondeur, précisément dans le domaine où le coefficient de dilatation augmente.

On voit à la figure 10, d'après Magara (in Hobson, 1980) que, quel que soit le gradient géothermique le volume spécifique de l'eau n'augmente que peu jusqu'à 1500 m environ et dès 2500 m son gradient devient fort (pour un gradient géothermique de 36°C/km par exemple). Plus instructif est de comparer les droites pression hydrostatique - température pour 3 gradients géothermiques et leur intersec-

tion avec des droites d'isodensité (fig. 11).

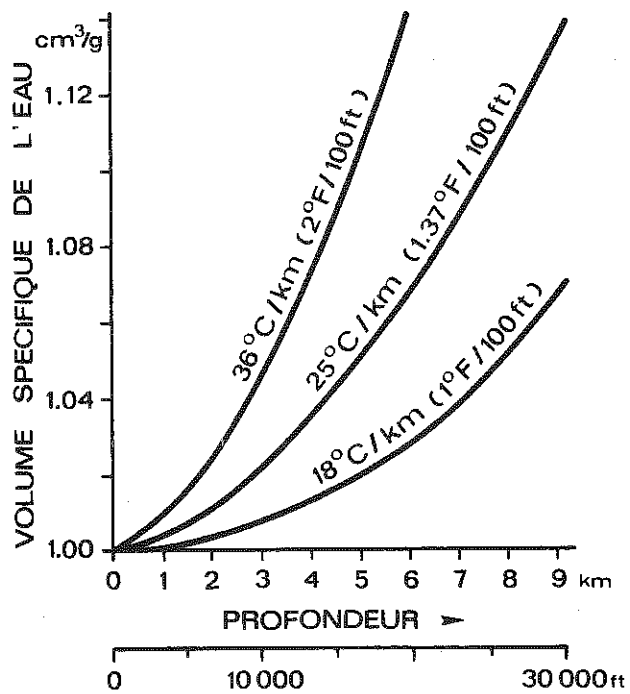


Figure 10 : Relation entre le volume spécifique de l'eau et la profondeur pour 3 gradients géothermiques (d'après Magara, in Hobson, 1980).

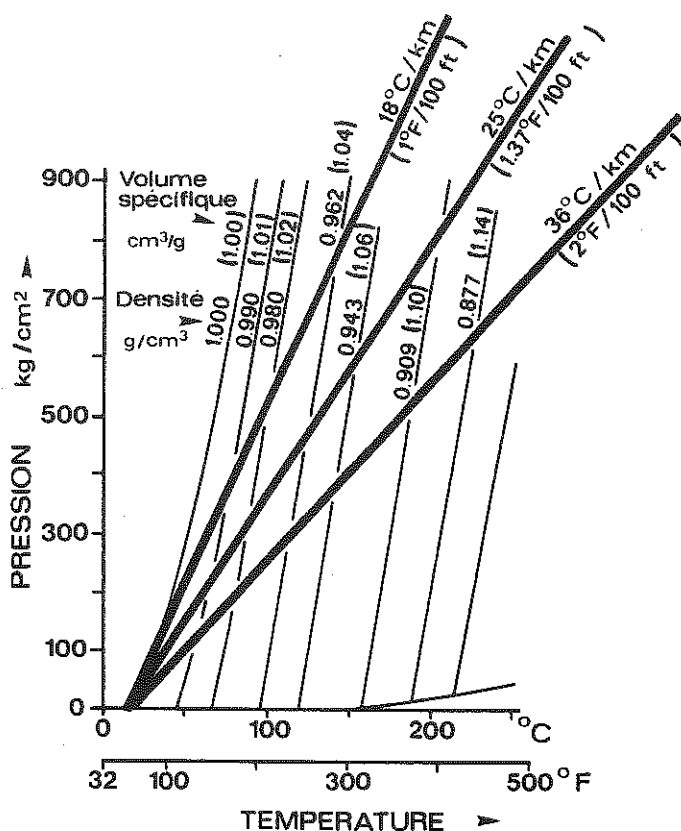


Figure 11 : Diagramme pression-température-densité et volume spécifique de l'eau (d'après Magara, in Hobson, 1980, modifié). Les lignes d'isodensités pour des températures et pressions croissantes sont recoupées par les 3 droites des 3 gradients géothermiques dans un champ de pressions hydrostatiques. (comparer avec la figure 10).

En fait, en prenant un gradient linéaire de pression hydrostatique de 109,4 k Pa ($1,08 \text{ kg/cm}^2$) par 10 m, on peut construire un diagramme pression hydrostatique et température. Comme l'élévation de la température avec l'enfouissement peut avoir plusieurs gradients, les pentes des droites pression hydrostatique - température (origine à 20°C) seront d'autant plus faibles que les gradients géothermiques seront plus forts. Par ailleurs, d'après les droites de Barker (in Magara, in Hobson, 1980) d'isodensité dans un champ p et T, les pressions nécessaires à maintenir le volume d'eau constant malgré l'élévation de la tempéra-

ture, sont plus grandes que les pressions hydrostatiques. Les droites de gradients hydrostatiques recoupent totalement les droites d'isodensités mais de densité de plus en plus faible. Dans un système ouvert, la dilatation de l'eau est prévisible. Sur la figure 11, l'intersection du gradient hydrostatique $36^{\circ}\text{C}/\text{km}$ recoupe la droite d'isodensité (1,14 Vol.spécifique ou $0,877$) à une température de 220°C environ et une pression hydrostatique d'environ $63,834 \text{ M Pa}$ ($630 \text{ kg}/\text{cm}^2$), pour une profondeur de 6000 m environ. A cette profondeur et en régime hydrostatique, l'eau occupe 15% du volume en plus qu'en surface. Si le système était clos, la pression des pores devrait atteindre la pression géostatique qui serait, pour cette profondeur, d'environ 152 M Pa ($1500 \text{ kg}/\text{cm}^2$). Une telle pression n'est pas suffisante pour contenir la dilatation de l'eau. On peut prévoir aux limites 3 situations. Ou bien la dilatation de la trame solide compense la dilatation de l'eau; dans ce cas la p_f (pression de fluide) est égale à la p_c (pression confinante ou pression géostatique. Ou bien la dilatation de la trame ne compense pas celle de l'eau, il y a alors rupture, la p_f dépasse la p_c . Ou bien le système n'est que partiellement clos et, comme nous l'avons vu ci-dessus, l'écoulement même lent des fluides permet à la pression de pores d'être intermédiaire entre la pression lithostatique et la pression géostatique. Cette dernière situation est la plus courante dans la diagenèse et elle est connue surtout dans les zones à "haute pression", c'est-à-dire dans les argiles et les shales sous-compactés.

8 - Quelques applications à la diagenèse.

Fertl (1980) résume en une succession de schémas les grandes tendances que présente la densité des argiles avec l'enfouissement, telles qu'elles ont pu être dégagées de l'étude de nombreux puits dans de nombreux bassins. Ainsi Dallmus (1958) décrit un accroissement systématique de la densité des bords vers le centre d'un bassin d'Amérique du Sud (Fig. 12a). D'autre part les densités seraient sensibles à l'âge: plus faibles dans les sédiments récents, plus élevées dans les sédiments anciens (fig. 12b). Toutes profondeurs égales, elles sont plus élevées dans un synclinal que dans un anticlinal. Elles sont aussi plus élevées sur le sommet que sur les flancs d'un anticlinal (fig. 12c et e). Ces observations sont quelque peu surprenantes. Tout dépend du style de plissement. Il n'en reste pas moins vrai que la déformation contribue à l'expulsion de l'eau.

Les densités sont actuellement couramment employées en géologie pétrolière de subsurface pour reconstituer l'histoire de la compaction. Dans chaque bassin ou

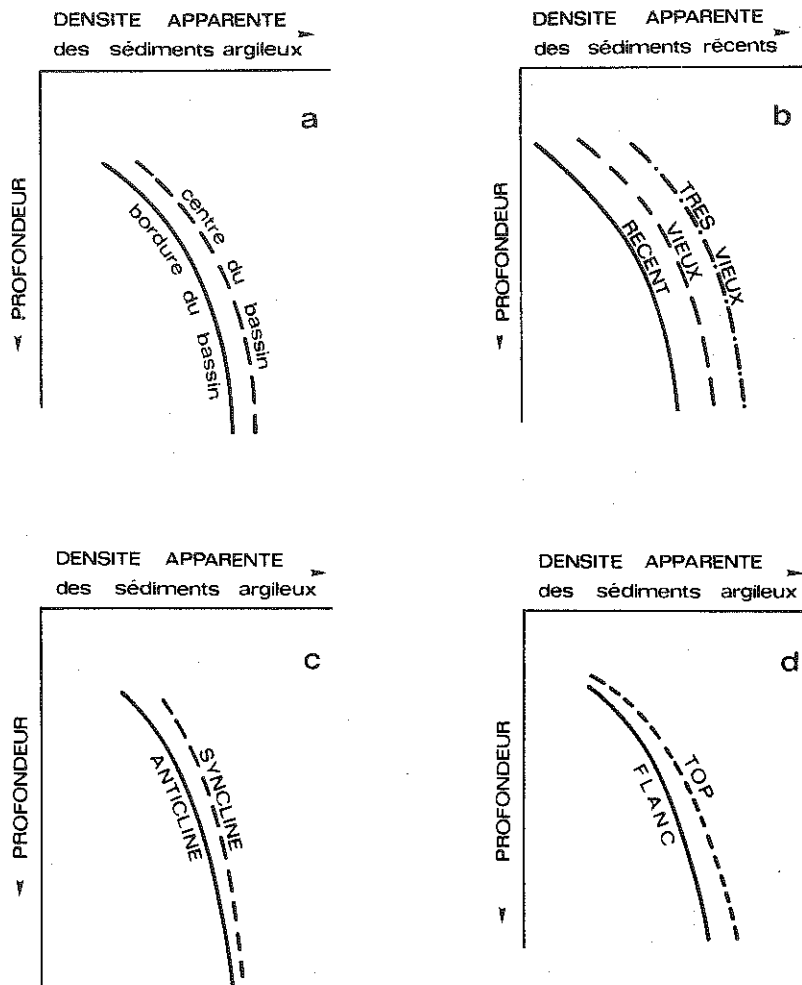


Figure 12 : Résumé schématique des diverses variations de la densité en fonction de la profondeur, telles qu'elles ont pu être observées en géologie de subsurface (Selon Fertl, in Hobson, 1980).

dans chaque champ, par exemple grâce aux diagraphies de densités, la courbe des densités inférieures et des densités supérieures est pointée. (Fig. 13)

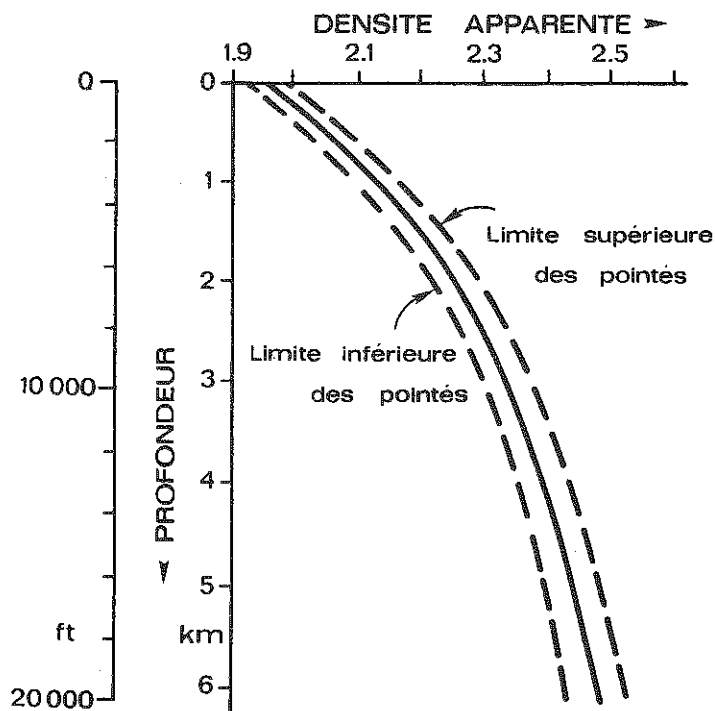


Figure 13 : Evolution de la densité apparente de sédiments argileux de "Gulf Coast", d'après les diagraphies différées (Selon Fertl, in Hobson, 1980, modifié).

Puis une courbe moyenne est extrapolée. Si la densité mesurée dans un forage, à une cote donnée, est plus élevée que celle de la courbe moyenne, le sédiment a été enfoui plus profondément et, par le jeu des mouvements tectoniques, est remonté à sa cote actuelle. Cela implique pour les sédiments plus jeunes une érosion qu'on peut contrôler par la sismique. C'est cette interprétation qu'a donnée Füchtbauer (in von Engelhardt, 1960) aux champs de pétrole et à quelques forages du Nord de l'Allemagne dont les porosités aux profondeurs actuelles sont beaucoup plus faibles que ne le prévoit la tendance régionale.(Fig. 14).

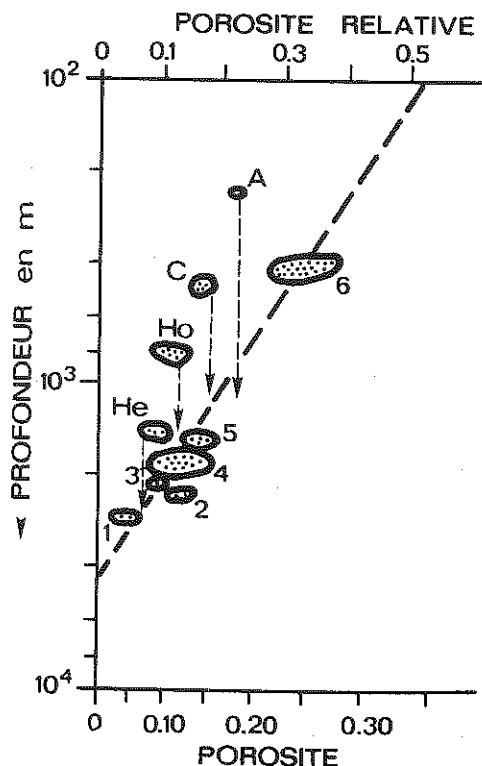


Figure 14 : Relation — taux de porosité et logarithme des profondeurs pour des sédiments argileux d'Allemagne nord-occidentale (d'après Füchtbauer in von Engelhardt, 1960). Par rapport à la tendance générale définie par les champs pétrolifères et forages numérotés de 1 à 6, les aires des champs et forages de He à A ont de trop faibles porosités pour leur profondeur actuelle. La tectonique post-diagénétique a formé des structures qui ont remonté ces sédiments de plus de 700 m.

Les sédiments liasiques de ces champs auraient d'abord été enfouis puis, par le jeu des déformations, seraient remontés à leur cote actuelle. Cela signifie que l'augmentation de la densité et la diminution de la porosité avec l'enfouissement sont des phénomènes irréversibles qui fonctionnent comme des instruments à maximum. Grâce à eux on peut reconstituer les relations temporelles entre enfouissement et déformation. Dans le Lias de l'Allemagne du Nord, l'enfouissement est antécinématique.

D'un autre côté si les densités sont trop faibles et les porosités trop fortes par rapport à la tendance générale, les argiles sont sous-compactées. Par l'étalement d'un sceau, l'eau n'a pu s'échapper, la pression de pores est alors comprise entre la pression hydrostatique et la pression géostatique. Pour confirmer cet état de sous-compaction, il y a lieu d'examiner les profils de pression et de température et de les confronter avec les profils de densité et de porosité.

Il est très difficile, sinon impossible d'interpréter ces zones sous-compactées en termes de relations temporelles enfouissement-déformation. Les zones sous-compactées doivent disparaître avec le temps. Elles constituent cependant un réservoir d'eau à ne pas négliger, surtout dans la diagenèse profonde, dans l'an-chizone ou en cas de métamorphisme de contact.

II - LA MATIERE ORGANIQUE (MO).

La matière organique se transforme avec l'enfouissement pour donner les hydrocarbures liquides et les charbons. La MO végétale formera principalement les charbons, celle du règne animal, y compris le phytoplancton et les bactéries, les pétroles.

La destinée de la MO dans la diagenèse est une réduction du nombre et une simplification de la structure des très nombreux composés organiques à un seul composé: le carbone élémentaire sous forme de graphitoïdes ou de graphite suivant les cas. La MO est donc la matière la plus sensible et la plus variée aux transformations diagénétiques; elle livre aussi le plus grand nombre de composés index d'un état de transformation. Les voies les mieux explorées sont actuellement la génération des hydrocarbures gazeux, celle des hydrocarbures liquides et, par l'observation microscopique des bioclastes et de leurs dérivés, la réflectance des macéraux qui a permis d'établir un pont entre les "charbonniers" et les "pétroliers". Les organismes vivants livrent aux sédiments et aux sols des hydrates de carbone, des protéines, des lipides et de la lignine. Dans une première évolution "épidermique", ces composés sont utilisés par l'activité enzymatique des micro-organismes, bactéries et cryptogames. A cette destruction par minéralisation peuvent échapper des monomères qui, selon le schéma de Tissot et Welte (1978) vont subir une polymérisation et une condensation pour former des géopolymères hétérogènes: le kérogène. Celui-ci serait le résultat de la condensation et de l'insolubilisation des acides fulviques et humiques. Une partie, faible à très faible, des

Lipides et hydrocarbures de la matière vivante peut être préservée et former, par la suite, des fossiles géochimiques. (Fig. 15).

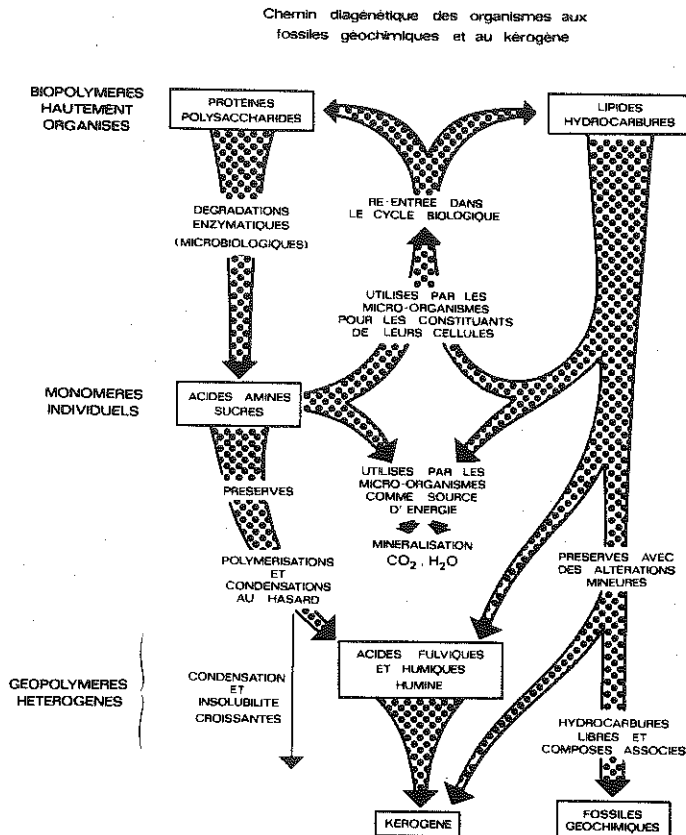


Figure 15 : Stades "épidermiques" de transformation de la matière vivante à la matière organique des sédiments (d'après Tissot et Welte, 1978).

Le kérogène, par augmentation de l'enfouissement, donc de la température, subit une dégradation thermique qui produit des hydrocarbures liquides: la principale zone de formation des pétroles. Puis, la température devenant trop élevée, kérogène et HC liquides subissent un "cracking" donnant des HC gazeux de plus en plus légers jusqu'au méthane. Le terme final de cette évolution est, nous l'avons vu, le carbone résiduel élémentaire.(fig. 16).

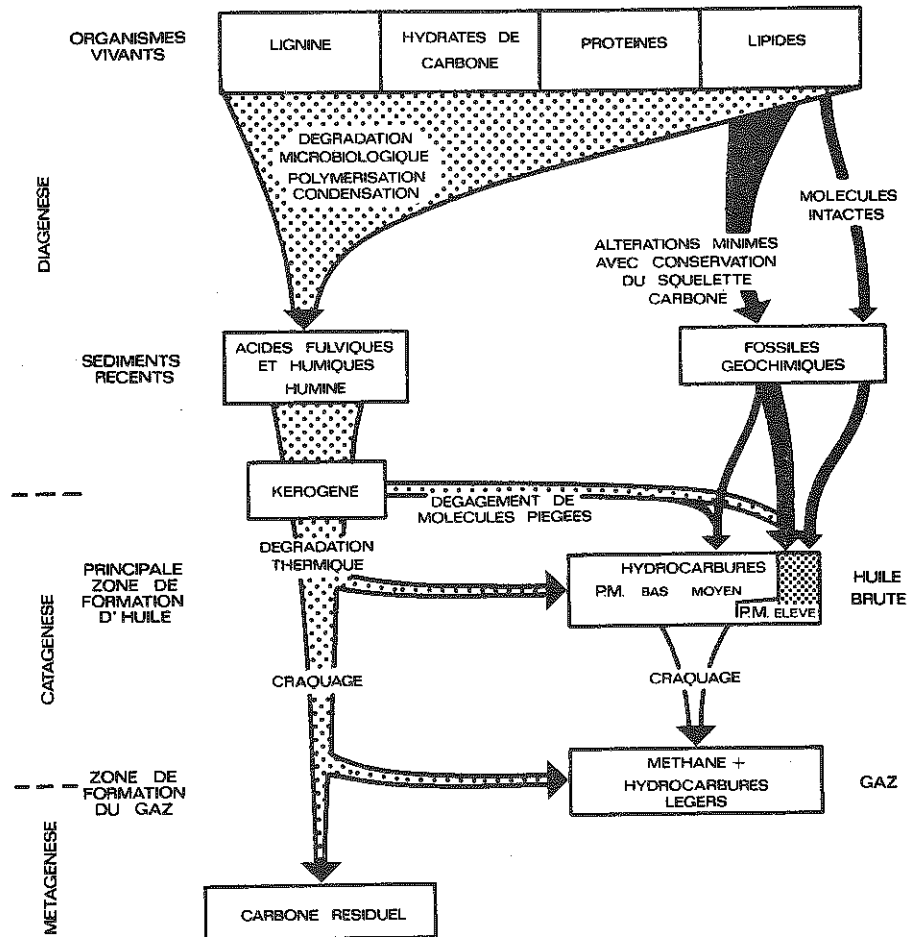


Figure 16: De la matière vivante ou graphitoïde à travers toute la diagenèse (d'après Tissot et Welte, 1978). La séparation des zones est celle des géochimistes et la clé de la distinction en est les potentiels de génération des hydrocarbures fluides. Cette nomenclature ne respecte pas celle des pétrographes (Dunoyer, 1970 a) dans laquelle la diagenèse ne cesse qu'à l'anchizone.

D'un point de vue économique déjà, la diagenèse peut être divisée en quatre stades: le stade immature, le stade de génération des huiles, le stade de génération des gaz et le stade supermature. Il n'y a pas d'accumulation de pétrole ou de gaz exploitable si la matière organique n'est pas passée par ces stades.

Cependant, des recherches sur les gaz HC adsorbés ont permis de subdiviser ces quatre grands stades.

1 - Les gaz HC adsorbés

Les gaz adsorbés sont ceux qu'on peut désorber par un moyen mécanique, donc sans attaque chimique et sans montée en température. La désorption peut être effectuée par un gaz porteur et inerte, ou par malaxage mécanique étanche. Par ailleurs, du moment de la conservation étanche des déblais de forage jusqu'à celui de l'analyse en laboratoire, ces gaz se désorbent pour une part, forment une bulle au sommet du récipient et les résultats de leur analyse sont connus sous le terme de gaz de tête (headspace adsorbed gases, Kübler, 1981). Les résultats présentés ici portent sur les gaz de tête additionnés des gaz désorbés mécaniquement par malaxage étanche et dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Avec la profondeur on constate une augmentation du méthane (C_1) puis l'apparition successive de l'éthane (C_2), du propane (C_3) du normal- et de l'isobutane ($n-C_4$ et $i-C_4$). Pour illustrer l'apparition puis l'augmentation des homologues supérieurs du méthane on a défini un rapport $C_2+C_3+C_4+i+nC_4/C_1$, le méthane étant taxé de gaz sec et ses homologues de gaz humides (wet gases). A la figure 17, le rapport des gaz humides à la somme des gaz croît brusquement à partir de 2'400 m, puis se stabilise autour de 80%. Ces progressions ont été interprétées comme des indicateurs de maturité croissante de la MO.

Grâce à elle, la zonéographie proposée par Rumeau et Sourisse (1975, voir fig.18) peut être complétée par les gaz adsorbés et les occurrences d'huile et de gaz supermaturs (Tableau 6).

Stades	Type	Nom
I	Méthane biogénique	MB
II	Méthane thermocatalytique sup.	MES
III	Gaz à condensats supérieur	CS
IV	Hydrocarbures liquides Fenêtre à huiles potentielles	FHP
V	Gaz à condensats inférieur	CI
VI	Gaz sec inférieur	MEI
VII	Supermature stérile	SUS

Tableau 6 : Zonéographie d'après les hydrocarbures fluides.

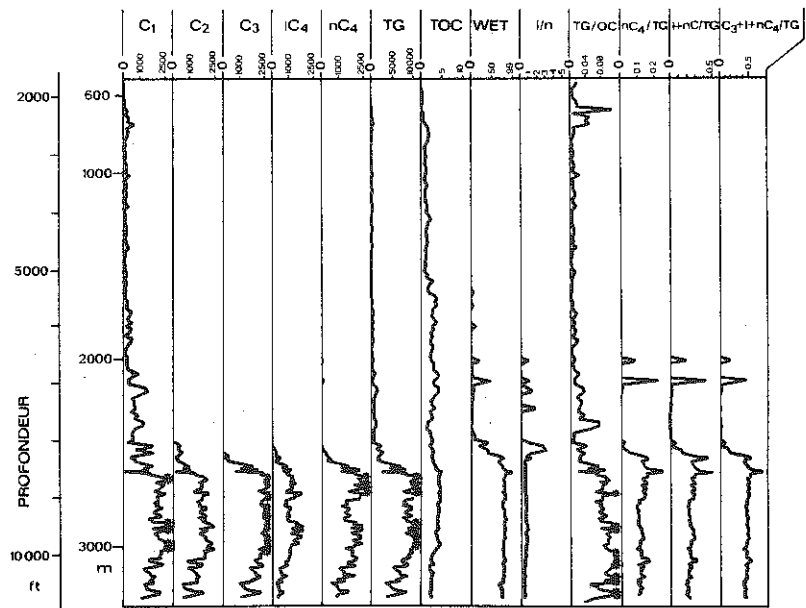


Figure 17 : Gaz adsorbés HC, Karisefni X-13. Off-shore Labrador (d'après Kübler 1979). Les quantités sont exprimées en $\mu\text{Z/l}$ ou en ppm volume par volume. Méthane, éthane, propane, iso- et normal-butane progressent en relais avec la profondeur. TG: total gaz, TOC: carbone organique de la roche totale; wet: proportion des gaz humides (C_2 C_3 C_4) sur le total des gaz; i/n: rapport iso- sur normal-butane qui est un index de maturation; TG/OC: rapport des gaz totaux au carbone organique qui est un index de potentialité. Les 3 derniers quotients sont utilisés pour illustrer la croissance simultanée ou en échelons des gaz

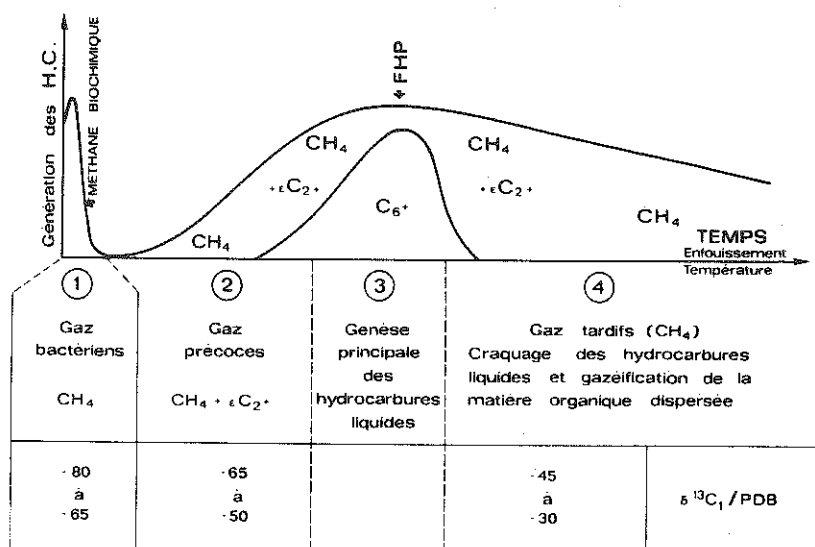


Figure 18 : Zonéographie de Rumeau et Sourisse (1975). Leur zone 2 correspond à nos stades II et III: MES et CS, zone 4 à nos stades V et VI: CI et MEI.
Les auteurs font correspondre à leur zone les rapports isotopiques $^{13}\text{C}_1/^{12}\text{C}_1$.

Cette zonéographie, résultat de l'observation de l'occurrence des hydrocarbures, est valable pour une certaine gamme de matières organiques: les sapropélites et dans l'hypothèse d'une migration relativement faible (cf. Kübler et al., 1982). Si les stades 4 à 7 sont bien connus par les travaux de géochimistes organiciens (Tissot et Welte, 1978), les stades 2 et 3 complètent, vers les termes précoces parfois improprement appelés superficiels, cette zonéographie de la diagenèse de la MO.

2 - Les rapports isotopiques $^{13}\text{C} - ^{12}\text{C}$ des gaz HC.

La composition isotopique ^{13}C passe de -70 à -80 ‰ pour le méthane taxé de biogénique, jusqu'à -30 et même -25 ‰ pour le méthane du stade VI, le stade à gaz sec (Stahl, 1977). Dans les champs de l'Alberta, Fuex (1977) note une augmentation du ^{13}C avec la profondeur. Cette augmentation est le résultat, selon lui, de l'enrichissement progressif du méthane biogénique de proche surface en méthane thermocatalytique et, l'alourdissement de la composition isotopique du méthane se corrèle parfaitement avec l'augmentation des gaz humides dont nous

avons vu plus haut l'utilité comme indicateurs des premiers stades de la diagenèse. La composition isotopique du méthane permet donc de contrôler les résultats des gaz adsorbés.

Cependant, selon Stahl (1977) la composition isotopique du méthane thermocatalytique de roches mères sapropéliques est, quel que soit le stade diagénétique, plus léger que celui de la MO humique (charbons). La différence moyenne est d'environ 20 ‰. Il est donc impossible d'interpréter la composition isotopique du méthane sans connaître la nature du kérogène dont il est issu. (fig. 19).

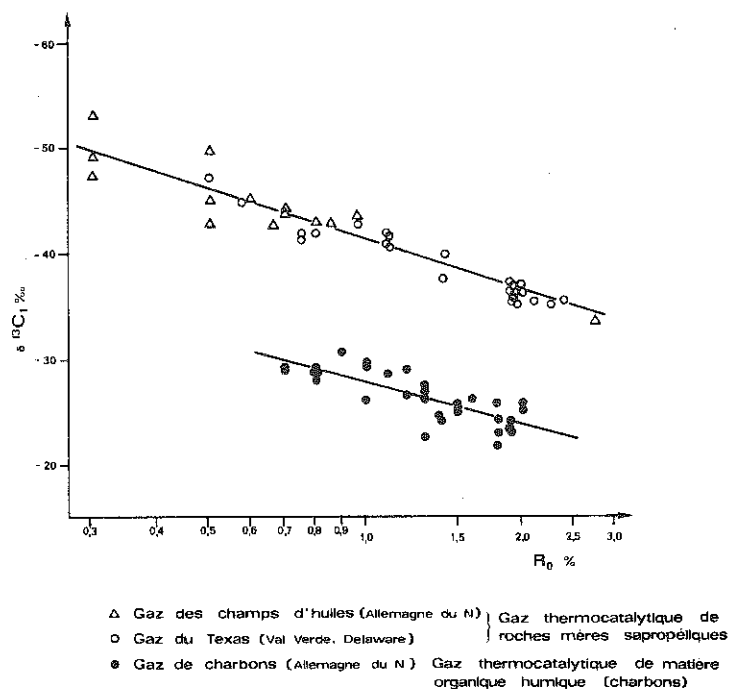


Figure 19 : Influence de la nature de la MO sur la composition isotopique $^{13}\text{C}_1/^{12}\text{C}_1$. Les méthanes des champs d'huiles sont plus légers que ceux des charbons.

Par ailleurs si on utilise la limite de Fuex (1977) pour lequel un $\delta^{13}\text{C}_1$ supérieur par valeurs négatives à -60‰ est d'origine biogénique, dans le profil des gaz adsorbés publié par Stahl (1977, Faber et Stahl, 1981), on doit admettre que du méthane biogénique peut encore exister jusqu'à 3'500 m. (fig. 20).

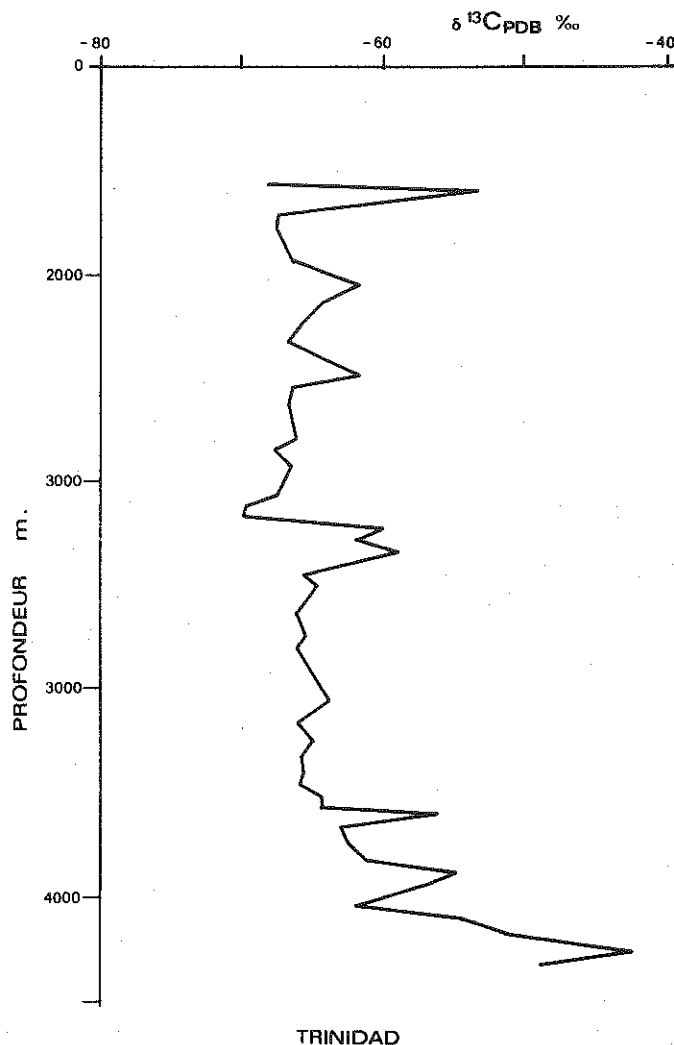


Figure 20 : Composition isotopique du méthane adsorbés dans un puits de Trinidad (d'après Stahl, 1977; Faber et Stahl, 1981). Si on admet la limite de 60‰ de Fuex (1977) jusqu'à 3'500 m, le méthane est d'origine biochimique. La composition change peu avec la profondeur, contrairement aux observations courantes.

A défaut d'autres indicateurs de maturation de la MO sur cet exemple, il est difficile de comprendre pourquoi ce méthane reste si léger, si profondément. Tout au plus pourrait-on faire intervenir une subsidence rapide, à gradient géothermique faible, permettant de "fossiliser" le méthane biogénique.

La composition isotopique du méthane est un excellent indicateur de la maturation de la MO, mais sans connaître la nature originelle de celle-ci et sans connaître les conditions de sédimentation, elle est difficile à interpréter sans ambiguïté. Pour sortir de cette ambiguïté, Schoell (1980 a et b) compare les compositions isotopiques deutérium-hydrogène à celles du $^{13}\text{C}_1$ - $^{12}\text{C}_1$ en fonction de la maturité de la MO. Il doit aussi distinguer une lignée humique et une lignée plus sapropélique. Pour la lignée humique plus riche en $^{13}\text{C}_1$ et en deutérium, la relation entre les deux compositions isotopiques est relativement simple :

$$\text{Kérogène humique} \quad D(\text{CH}_4) = 3,8 \cdot \delta^{13}\text{C}_1 - 40\text{‰}$$

Pour la lignée sapropélique la relation $D - \delta^{13}\text{C}_1$ devient :

$$\text{Kérogène plus riche en H} \quad D(\text{CH}_4) = 3,2 \cdot \delta^{13}\text{C}_1 - 25\text{‰}$$

Ces 2 relations permettent de retrouver le degré de maturation de la MO d'après la composition isotopique du méthane, sans avoir à connaître la nature de la MO originelle. Cependant les gaz sont souvent le résultat d'un mélange. Nous avons vu le mélange du méthane biogénique et du méthane thermocatalytique invoqué par Fuex (1977). Les accumulations de gaz ou les gaz adsorbés peuvent être aussi le mélange de gaz à partir de kérogènes humiques ou riches en hydrogène. Les compositions isotopiques sont, dans ce cas, le reflet des proportions du méthane d'origine humique et du méthane d'origine sapropélique en plus du niveau de maturation. L'incertitude de cet effet de mélange est malheureusement renforcée par la capacité de migration du méthane. D'autres indicateurs de maturation restent indispensables pour l'interprétation correcte de ces compositions isotopiques.

Cependant James (1983) propose une méthode élégante pour s'affranchir de ces contingences. Supposons que le kérogène, par altération thermique, donne des normales paraffines de C_1 à C_{32} par exemple. Ce kérogène a une composition isotopique donnée. Supposons en outre qu'au moment de la génération, à partir de ce kérogène finement divisé dans les roches mères, l'énergie interne entre les produits formés soit égale, il est alors possible de calculer la distribution du carbone lourd pour chaque produit de réaction. Pour les normales paraffines gazeuses de C_1 à C_{30} et pour les C_1 , C_{15} , C_{20} , C_{25} et C_{30} James a donc calculé, en fonction de températures de 300 à 700° K, les coefficients de fractionnement isotopique, les fonctions de partition puis les facteurs de séparation isotopique pour chaque normale paraffine normalisée au méthane. Il a analysé la composition isotopique de plusieurs centaines d'échantillons de gaz de toute provenance, associés ou non à des gisements d'huile et dont l'âge des réservoirs va de l'Ordovicien au

Pléistocène. Il a comparé ces compositions aux indices de maturation tels que le LOM (Level of organic maturity, Hood et al., 1975) ou le TAI (Thermal alteration index, Staplin, 1969) et il a constaté que les données mesurées et les données calculées de séparation isotopique pour le C_1 , C_2 et C_3 coïncident remarquablement bien. (fig. 21).

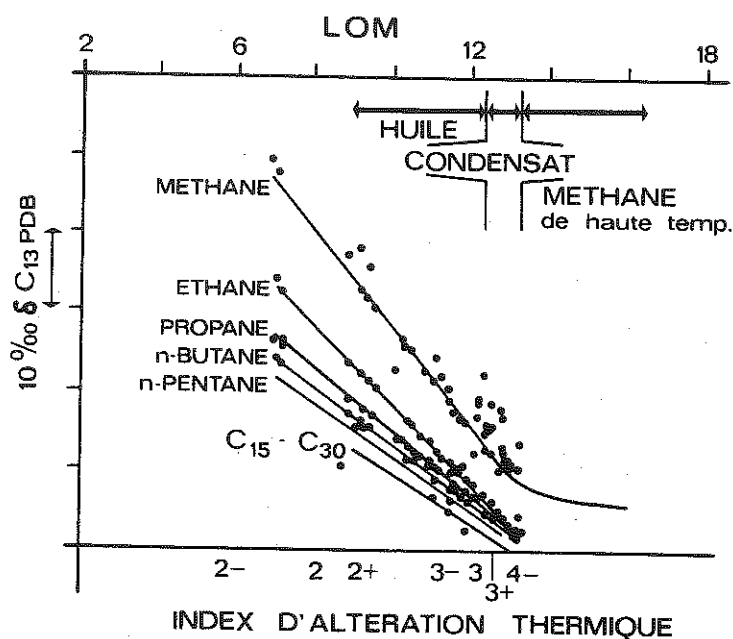


Figure 21 : Comparaison des "séparations" isotopiques du carbone entre les valeurs expérimentales (les points) et les fonctions calculées (les droites) en relation avec les indices de maturation de la MO (Level of Organic Maturity, Hood et al., 1975; Thermal Alteration Index, Staplin, 1969). D'après James (1983) les différences de compositions isotopiques entre le méthane et les autres HC sont reportées selon l'échelle des ordonnées d'après une origine flottante. La coïncidence entre les droites calculées et les points expérimentaux est excellente. Par cette méthode James s'affranchit de la valeur absolue du $\delta^{13}C$ puisque ce ne sont que les différences qui sont reportées. La nature de la MO originelle n'influence donc pas ces différences. Tous les gaz analysés à l'Exxon Production Research Co proviennent des réservoirs. Les points qui s'écartent des droites, particulièrement ceux du méthane, seraient dus au thermocrackage d'hydrocarbures déjà formés.

Les hypothèses de départ sont valables. La séparation isotopique est un indicateur de maturation indépendant de la nature du kérogène pour autant que les gaz C_1 à C_5 soient générés directement à partir du kérogène. Si ces gaz proviennent du cracking thermique d'huile ou de filons de charbons, l'hypothèse fondamentale que les énergies internes des produits formés sont égales n'est peut-être pas valable. Par ailleurs, la méthode n'est vraiment efficace que depuis le stade IV, c'est-à-dire la F H P; elle n'est plus valable dans le stade VI pour la raison évidente que les gaz humides n'existent plus.

3 - Gaz hydrocarbures in situ, résumé.

La composition des gaz libres de gisement, ou des gaz adsorbés, est un excellent indicateur de la maturation de la MO. Cependant l'interprétation est soumise à des contraintes comme la nature de la MO originelle et son état : dispersé = roche mère, rassemblé = charbon. Pour se libérer de ces contraintes, les techniques de laboratoire deviennent plus lourdes: rapports isotopiques $^{13}C / ^{12}C$, deutérium-hydrogène ou encore $^{13}C / ^{12}C$ du méthane et de ses homologues supérieurs. On aura remarqué que même si on définit des stades, les processus sont continus et aucun auteur ne fait intervenir des notions de seuils, aussi bien dans la génération des gaz que dans la composition isotopique.

Le paramètre physique extérieur invoqué est la température comme moteur des transformations. La pression est négligée. Enfin si la notion d'équilibre est parfois évoquée, elle est corrigée par celle de cinétique.

Une interprétation correcte des gaz devra toujours faire appel à une connaissance aussi précise que possible de l'histoire du sédiment (milieu de dépôt, enfouissement, déformation).

La migration est plus facile pour les hydrocarbures légers que pour les lourds, pour les gaz que pour les liquides. Cette migration peut conduire à un schéma interprétatif totalement différent.

4 - Alternative autochtonie - allochtonie

Pour Neglia (1979) l'énergie suffisante pour la génération des gaz HC ne peut être atteinte que dans le stade VI, celui du méthane inférieur ou des gaz secs. En raison de la température ces gaz sont très mobiles. Par compaction les argiles ont perdu, dans ce stade, leur eau libre en totalité. Elles ne sont plus aussi plastiques et imperméables que plus haut. Par le jeu du réajustement des pressions et par celui de la compaction différentielle, la fibrillation interne, les microfractures deviennent autant de voies d'échappement aisées pour

la migration des gaz vers le haut.

Ces gaz à haute pression et haute température, solubilisent au passage la MO finement dispersée dans la roche générant les HC à poids moléculaire de plus en plus élevés. Ils extraient ainsi les HC du stade V: gaz à condensats inférieur et du stade IV: hydrocarbures liquides de la FHP. Ces gaz sont donc le moteur de la migration primaire. Lors de leur ascension ils se refroidissent et atteignent des couches de moins en moins chaudes. Il se produit alors une condensation dite rétrograde dans laquelle les condensats se séparent des huiles. A partir du stade IV: FHP, la colonne lithologique peut être assimilée à une colonne chromatographique, les gaz les plus légers migrent le plus haut, en particulier le méthane dont on peut suspecter qu'il va parvenir en surface, créant des anomalies sur lesquelles reposent tous les espoirs de la prospection géochimique de surface. (fig. 22).

Cependant, pour Neglia (1979) la colonne sédimentaire, surtout si elle est riche en argiles, n'exerce pas seulement une action de séparation sur les poids moléculaires mais encore sur les masses. La différence de masse entre $^{13}\text{CH}_4$ et $^{12}\text{CH}_4$ est d'environ 5,9 %; elle serait donc suffisante pour permettre une séparation isotopique, le méthane lourd migrant plus lentement que le méthane léger. Ainsi en montant vers la surface les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ doivent devenir de plus en plus négatifs. C'est ce que l'on a constaté plus haut.

L'hypothèse de Neglia repose sur des observations et des mesures dans des bassins juvéniles, Pliocène et même Pléistocène du Bassin du Pô, Tertiaire du Delta du Niger, etc. Dans cette conception panmigratrice des HC dans la diagenèse, si on veut invoquer les effets chromatographiques, encore faut-il que les produits séparés soient immobilisés par exemple le temps que l'homme, par la prospection, les découvre. L'immobilisation est réalisée par les couvertures imperméables des gisements (évaporites, argiles, argiles sous compactées, etc). Les HC les moins mobiles seront donc piégés sous ces couvertures. Cependant celles-ci sont discontinues et les gaz, dans leur longue migration, "débordent" en quelque sorte des pièges pour poursuivre leur migration. Il est toutefois difficile, sinon impossible d'imaginer que les pièges retiennent de préférence le ^{13}C . Cela signifie qu'en attendant le temps nécessaire, le ^{13}C parviendra aussi dans les mêmes horizons que le ^{12}C . Ceci a été prouvé par les études de Stahl et al. (1981) où la composition isotopique du méthane, dans les petits forages de prospection géochimique de surface, est la même que celle du réservoir mississippien (Hunton formation) située 4'500 m plus bas. Dans ce cas le temps de la migration a été assez

long pour annihiler les effets temporaires de séparation de masse. L'hypothèse panmigratrice de Neglia n'est alors valable que dans les bassins juvéniles, la séparation de masse, par effet de chromatographie de la colonne lithologique, ne peut être invoquée dans les bassins anciens (fig. 23).

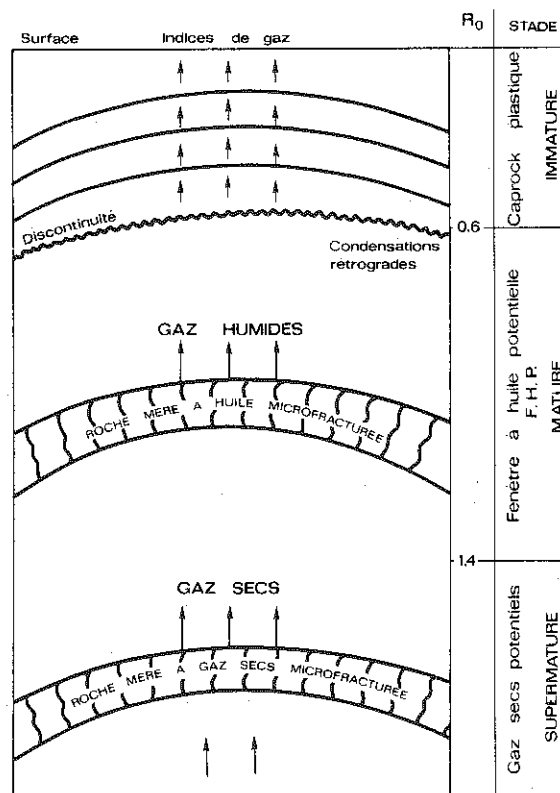


Figure 22 : L'hypothèse panmigratrice de Neglia (1979). Les gaz générés dans la diagenèse profonde, en migrant vers la surface, réagissent sur le kérogène pour provoquer la génération des huiles puis, par perte d'énergie, la condensation rétrograde peut avoir lieu, enfin les gaz les plus légers peuvent arriver en surface. Que l'on prenne le schéma panmigratoire (allochtonie) ou celui de l'autochtonie, la zonéographie est la même.

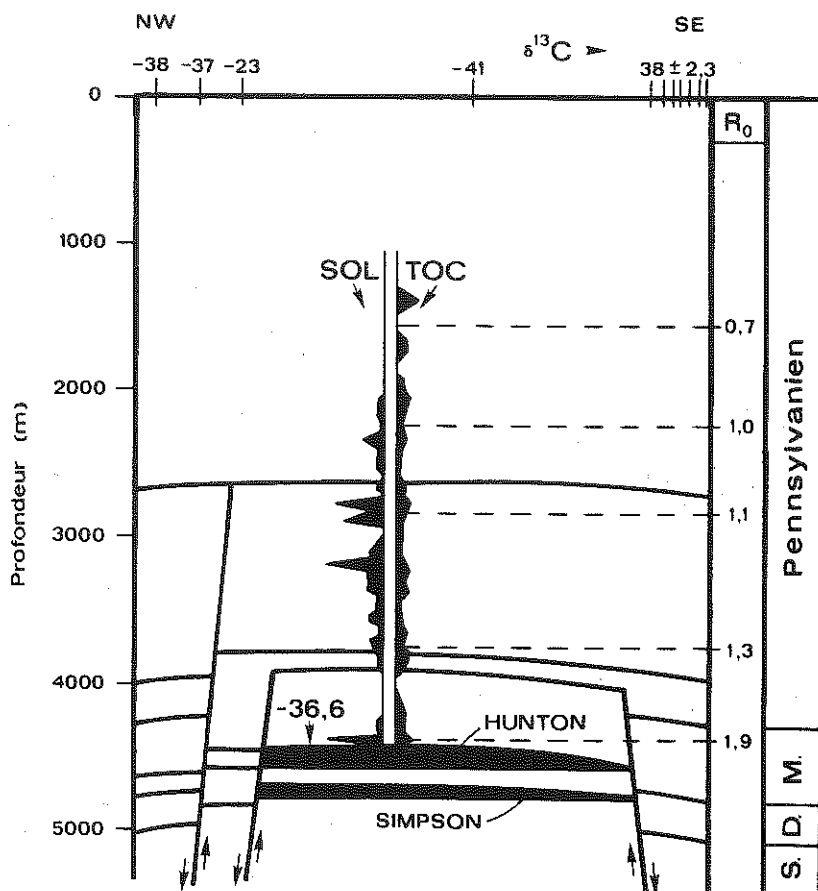


Figure 23 : Exemple de migration du méthane sans fractionnement isotopique (d'après Stahl et al., 1981). M: Mississippien; D: Dévonien; S: Silurien; SOL: extraits organiques; TOC: carbone organique roche totale. Les compositions isotopiques dans le réservoir Hunton se retrouvent dans les gaz désorbés des petits forages de surface, après une migration de 4'500 m.

5 - Gaz hydrocarbures - conclusions.

Que l'on prenne l'hypothèse de l'autochtonie ou celle de l'allochtonie (panmigration), la zonéographie des stades de maturation reste la même. Dans les 2 hypothèses il faut souligner surtout l'ubiquité des gaz hydrocarbures dans tous

les stades diagénétiques. S'ils sont capables, lors de leur migration, de transformer la MO et même les huiles déjà formées, ils maintiennent dans tous les compartiments de la diagenèse une atmosphère réductrice. Cela se traduit, dans le domaine minéral, par l'abondance de la sidérite et de la pyrite, pour ne citer que les minéraux ferreux. L'ubiquité de ces gaz réducteurs est un des critères importants à la séparation des domaines diagénétiques et métamorphiques. Il n'est pas étonnant non plus que les micas de néoformation ou de transformation que "livre" la diagenèse au métamorphisme, aient une composante céladonitique.

6 - La fenêtre à huile et les hydrocarbures liquides.

Le concept de la fenêtre à huile vient d'abord de l'observation de la courbe de fréquence des champs de pétrole en fonction de la profondeur. Dans la "Gulf Coast" cette fréquence présente deux modes, l'un à 1'500 m environ et l'autre à 2'200 m (Burst, 1969). Une statistique mondiale recensant 12'018 champs ne change pas significativement la profondeur de ces deux modes (Tissot et Weite, 1978, figure 24).

Cependant des champs d'huile se rencontrent déjà à 300 m et peuvent encore être exploités à près de 5'000 m. Il s'agit, à cette profondeur, d'huiles légères très évoluées avec un rapport gaz-huile (G.O.R.: Gaz Oil Ratio) important. Cette observation indique tout de même, si l'on tient compte des migrations possibles et du jeu de la tectonique, que les HC liquides doivent se former entre certaines limites de profondeur. Pour le prouver les géochimistes organiciens, depuis Philippi déjà (1965), ont extrait les HC liquides des roches et c'est ainsi qu'un des schémas les plus didactiques a été publié par Tissot et al. (1974) (Fig. 25).

Dans les extraits organiques des roches, les constituants huileux (sup. à C_{15}) passent par un maximum puis disparaissent. Les gaz augmentent au fur et à mesure que les huiles diminuent et ces extraits ont permis aux géochimistes organiciens de distinguer, grâce "au métamorphisme" de la MO :

une zone immature appelée diagenèse

une zone à huile et une zone à gaz humide appelée catagenèse

la dernière zone, celle à méthane sec appelée métagenèse

La diagenèse correspond aux stades I et II

La catagenèse " " " III, IV et V

La métagenèse " " " VI (cf. plus haut)

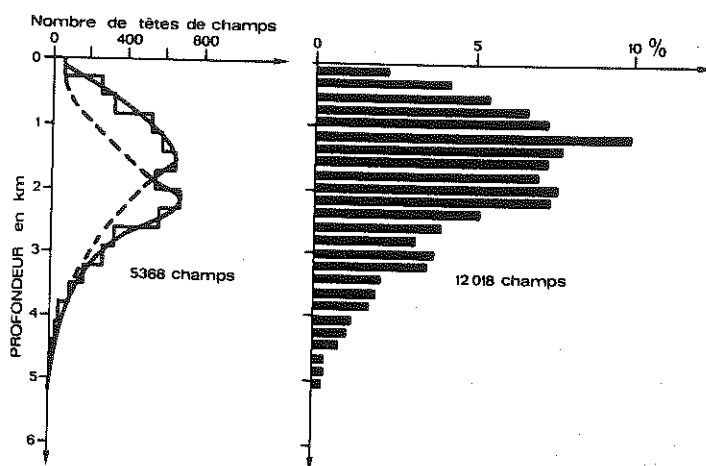


Figure 24 : Comparaison des profondeurs des sommets des réservoirs productifs dans le "Gulf Coast" (Burst, 1969) et dans le monde (Tissot et Welte, 1978).

Dans ces extraits huileux la composition des normales alcanes évolue vers les chaînes à nombre de carbone faible. Les alcanes impairs diminuent pour devenir aussi abondants que les pairs. Dans les cyclo-alcanes le nombre de noyaux diminue comme diminuent, dans les aromatiques, le nombre de cycles et le nombre de carbone. Signalons que la présence de nombreux autres composés et parmi eux ceux de la catégorie des fossiles géochimiques, sont autant d'indicateurs complémentaires à ce schéma.

Il est donc possible, grâce aux constituants huileux extraits des carottes ou des déblais de forages et même d'échantillons frais de terrain, de définir la zone de maturation qu'a subie la MO du sédiment. Les profondeurs de ces zones ne sont pas fixes, elles dépendent, comme le remarquent Tissot et al. (1974), Tissot et Welte (1978) du type de la MO, de l'histoire de l'enfouissement et du gradient géothermique.

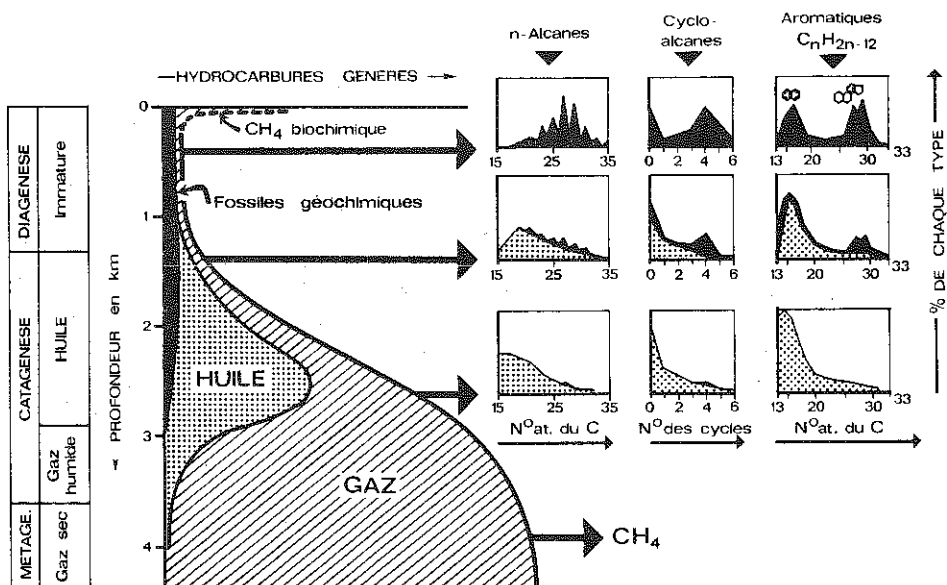


Figure 25 : Schéma de formation des hydrocarbures selon Tissot et Welte(1978). Les profondeurs ne sont données qu'à titre indicatif. La catagenèse débute avec le stade de production des HC liquides, la métagénèse avec celui des gaz secs, donc la zone à méthane.

Cependant ce schéma représente ce qu'on peut attendre de l'analyse quand toutes les conditions sont favorables. En Aquitaine (fig. 26), la quantité d'extraits organiques normalisée au carbone organique sur près de 70 échantillons de 14 forages, forme un nuage de points qui, il est vrai, sont tous compris sous une courbe enveloppe définie par 18 échantillons seulement. Ce qui signifie que les 3/4 des échantillons ne peuvent être utilisés d'après leur teneur en extraits organiques pour reconnaître les zones de transformation de la MO. Par ailleurs, dans le bassin de la Uinta, il n'y a pas de courbe enveloppe pour les extraits organiques, seuls, dans ces extraits, les HC permettent de reconnaître la "catagenèse" (Tissot et al. (1978)). On comprendra dès lors pourquoi une partie de la recherche en géochimie organique a été activement motivée pour l'étude des composés organiques marqueurs de stades de maturation, mais aussi indicateurs de corrélation roche mère-accumulation dans le but de contrôler l'étendue de la migration.

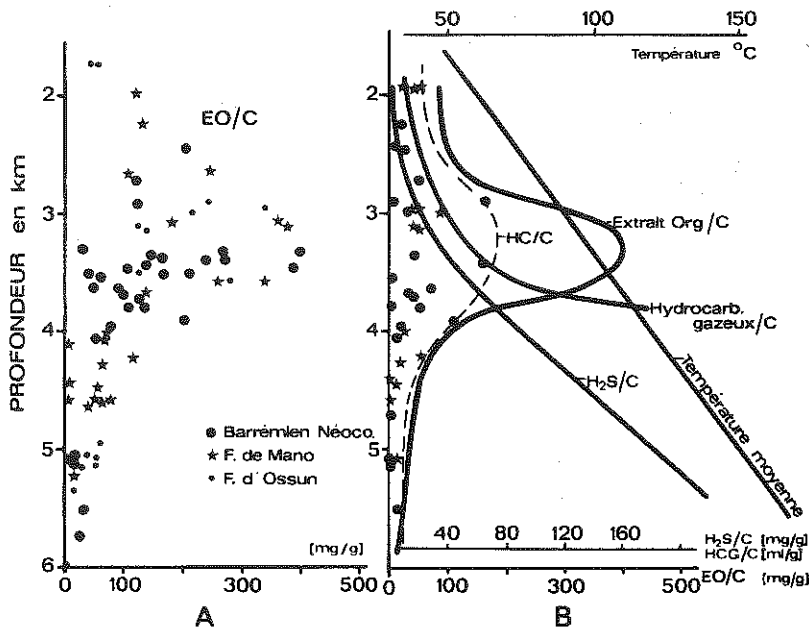


Figure 26 : Le concept de la fenêtre à huile potentielle et le cas concret du bassin d'Aquitaine (selon Le Tran et al., 1974). La courbe enveloppe n'est définie que par une quinzaine de points expérimentaux. Tous les autres se trouvent à l'intérieur de la courbe. La production H₂S est un phénomène diagénétique, elle accompagne celle des gaz et devrait se retrouver dans les inclusions fluides. La profondeur est celle mesurée en Aquitaine.

7 - Alternative : migration

Asakawa et Fujita (1979) admettent que dans les exemples qu'ils ont présentés, la croissance dans les extraits organiques des HC, normalisée au C.org. est continue et logarithmique avec la profondeur. Ils l'appellent le "normal increasing trend". Ce type de croissance se retrouve par exemple pour les extraits organiques d'Aquitaine (Le Tran et al., 1974) aux HC/C du Bassin d'Uinta (Tissot et al., 1978) et dans de nombreux autres bassins (Kübler et al., 1979). Par ailleurs cette croissance peut avoir l'allure d'une courbe comme dans un forage du Delta du Niger (Asakawa et Fujita, 1979). Or cette augmentation générale est interrompue par des diminutions des extraits à des zones bien définies. Les auteurs ont constaté que ces diminutions correspondaient aux accumulations d'huile mais, en plus, coïncidaient avec le sommet des zones sous-compactées (fig. 27).

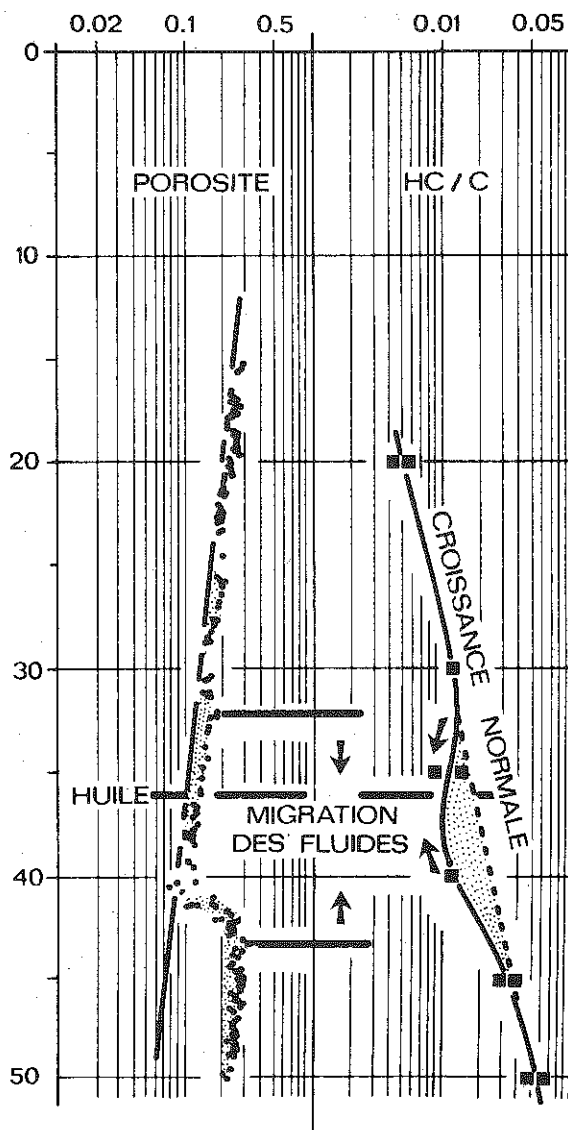


Figure 27 : Concept de la fenêtre à huile et migration d'après Asakawa et Fujita(1979). Le logarithme des hydrocarbures normalisés au carbone organique croît linéairement avec la profondeur. Le logarithme de la porosité décroît linéairement aussi avec la profondeur jusqu'à la zone sous-compactée. Au-dessus de celle-ci les HC sont trop faibles par rapport à la croissance normale. Ils ont migré vers les réservoirs à huile. Ceci pourrait expliquer les valeurs HC/C ou EO/C trop faibles dans la courbe enveloppe d'Aquitaine. La profondeur est en centaines de mètres.

Ces diminutions sont le résultat de la migration des fluides vers les accumulations d'huile. Dans ce cas on doit admettre que la courbe enveloppe de Philippi (1965), Albrecht et al., (1969), Tissot et al., (1974), Le Tran et al., (1974), Tissot et Welte (1978) est d'autant plus valable que les migrations primaires sont faibles à inexistantes. Dans ce cas les extraits organiques sont d'excellents indicateurs de la diagenèse. Si au contraire les migrations ont pu créer des accumulations commercialisables, seule la courbe des extraits organiques, dûment complétée par les autres mesures de la géologie de subsurface, peut être utilisée mais en deux temps: les séries sédimentaires ont, par enfouissement, atteint le stade de génération des HC liquides. Puis, par exemple, par rupture de la frange supérieure de la zone sous-compactée les HC ont migré vers les réservoirs où ils se sont accumulés, diminuant les valeurs sur la courbe des extraits.

Donc sans connaître l'ensemble de la géologie de subsurface ou du moins de quelques-uns des paramètres les plus caractéristiques, comme la lithologie, la densité ou la porosité, il devient difficile d'utiliser les extraits organiques, les HC extractibles, les rapports des constituants huileux et même les composés typiques, en terme d'indicateurs des zones de maturation de la MO, donc des stades diagénétiques. Il faut préciser toutefois que le concept de migration de Asakawa et Fujita (1979) auquel se rallient du reste Magara (1980) et Kübler (1980), n'est valable que jusqu'à la zone maximale de production potentielle d'HC liquides. Au delà de ce maximum les critères d'interprétation redeviennent classiques pour autant qu'on puisse contrôler les stades de maturation atteints par d'autres critères. Parmi ceux-ci, l'un des plus utilisés est le pouvoir réflecteur de la MO.

8 - Le pouvoir réflecteur de la vitrinite

De la tourbe à l'anhracite, les rangs des charbons sont assimilables aux stades de maturation de la MO. Ces rangs sont définis par le taux de matières volatiles, le taux de carbone, le rapport H/C sur pur sec ou par le pouvoir calorifique. Dans les charbons on savait reconnaître les fusain, clarin, vitrain, etc. Depuis le perfectionnement des microscopes à réflexion et surtout depuis le perfectionnement des cellules de mesure de la lumière réfléchie, le pouvoir de réflexion de chaque macéral ou "organolite" a pu être mesuré en fonction des rangs. Les organolites ou macéraux sont, selon Alpern (1970) les "minéraux organiques des particules charbonneuses". De tous les macéraux, la vitrinite s'est révélée la meilleure. Son pouvoir de réflexion augmente progressivement dans toute la gamme de la diagenèse jusqu'au métamorphisme - schistes verts. La vitrinite résulte de l'amor-

phisation de la MO des tourbes qu'elle cimente. Son pouvoir réflecteur (PR dans la littérature francophone) est mesuré par immersion de l'objectif dans l'huile (Ro: reflectivity in oil, Reflexionsvermögen in Öl, réflectance dans l'huile), il est exprimé en pour cent de la lumière réfléchie à la lumière incidente.

Un étalonnage très sérieux du Ro de la vitrinite par rapport aux composants volatiles et au carbone, a été fait par Mme Teichmüller (1971). On voit à la figure 28, que la progression de Ro, par rapport aux matières volatiles, se décompose en 3 droites avec intersections à 40% MV et 0,5% Ro, 7,5% MV et 2,5% Ro. En gros ces droites définissent 3 domaines: les tourbes et lignites, les charbons et les anthracites.

La vitrinite mesurée dans les charbons, ou particules charbonneuses, étant étalonnée sur les rangs des charbons, il devenait intéressant de comparer cette zonéographie à celle des HC (extraits organiques et gaz). Dans ce but Hood et Gutjahr (1972) ont extrait les constituants huileux et séparé les HC liquides de séquences sédimentaires dans lesquelles ils pouvaient mesurer les Ro de la vitrinite à partir de passées charbonneuses. Les résultats ont été compilés par Mme Teichmüller (1971) et sont reportés à la figure 29. Cependant ce graphe d'équivalence qui, du reste, a été largement adopté par les géochimistes organiciens, pose des problèmes. En effet, l'échelle des LOM (Level of Organic Metamorphism) est linéaire, 0 caractérisant l'état 0 de surcharge dans les sédiments de surface et 20 le passage des anthracites aux méta-anthracites. Les auteurs ont cru choisir des séquences de référence à taux constant de subsidence et à gradient géothermique linéaire. Il est fort possible que le gradient géothermique actuel soit constant, mais l'échelle des Ro de la vitrinite, que les auteurs ont soumis à une échelle linéaire des LOM, ne trouve pas d'équivalent dans les courbes des Ro en fonction de l'enfouissement (corrigé du gradient géothermique) publiées dans la littérature (cf. Alpern et al., 1972) (fig. 30).

Dans le schéma de Hood et al., (1975), on remarquera que pour conserver une échelle linéaire des LOM, l'échelle des Ro entre 1 et 2% est très resserrée par rapport aux autres valeurs (inférieures à 1% et supérieures à 2%). Or, rien ni dans les corrélations MO-Ro de M. Teichmüller (1971), ni dans la courbe de progression des Ro en fonction de la profondeur corrigée du gradient géothermique (Alpern et al., 1971), ne laisse préjuger de cette variation. Dans le domaine de Ro, entre 1 et 2%, au contraire la progression de la réflectance semble linéaire en fonction d'une profondeur corrigée du gradient géothermique (fig. 30).

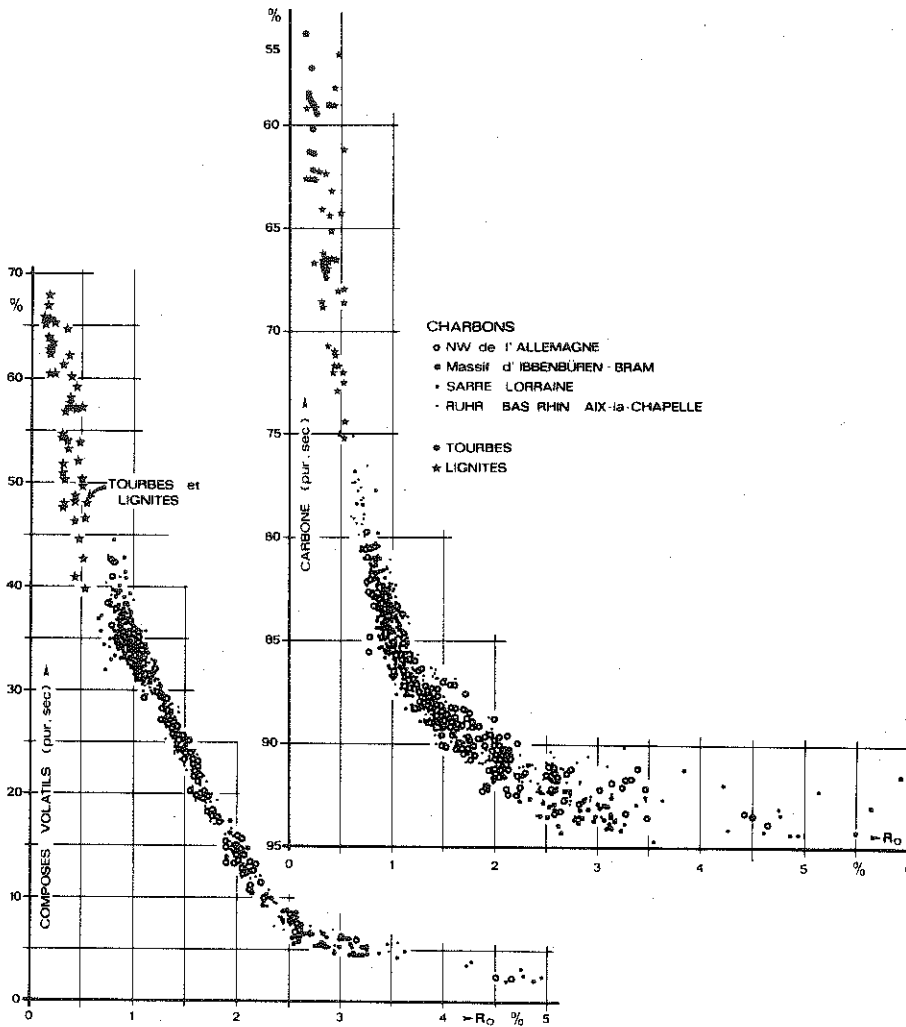


Figure 28: Etalonnage des pouvoirs réflecteurs de la vitrinite, mesurés dans des charbons, avec les composés volatils (à gauche) et le carbone élémentaire (à droite), d'après M. Teichmüller (1971). Dans les tourbes et lignites R_O n'augmente que peu avec une forte perte en composés volatils. Il augmente plus dans les charbons et beaucoup plus dans les anthracites, méta-anthracite. Dans la progression de R_O on peut donc distinguer trois droites dont les raccords sont les sauts de carbonisation.

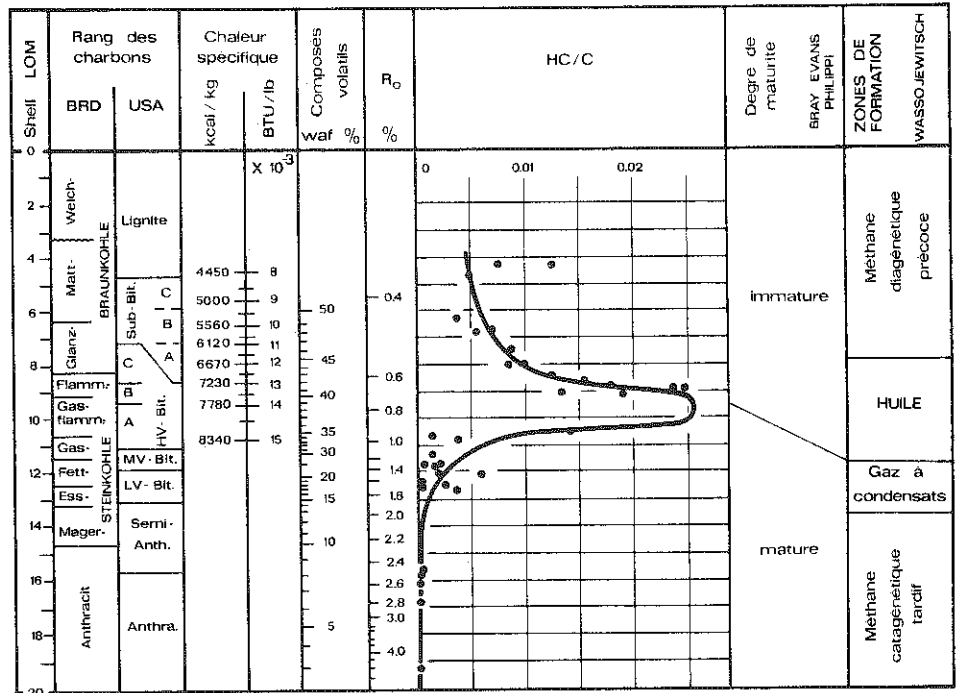


Figure 29 : Tentative d'équivalence entre les rangs des charbons et les zones de maturation des hydrocarbures (selon compilation M. Teichmüller, 1971). L'échelle des L O M (level of organic metamorphism) sert de référence à ce tableau. Elle est postulée linéaire, 20 étant le stade des méta-anthractites. On remarquera la progression distordue des Ro calés sur les L O M. Les HC/C, hydrocarbures extraits normalisés au carbone organique, sont faibles, en parfait accord avec un kérogène de type III. Ce tableau d'équivalence est donc valable pour les rangs des charbons et une matière organique d'origine humique.

Il faut donc admettre en toute logique que l'échelle des LOM n'est pas linéaire avec la profondeur et que la FHP correspondante est déformée. Le schéma de Hood et al. (1975) a été repris par de nombreux auteurs: Teichmüller (1971); Tissot et Welte (1978) à titre d'illustration des correspondances entre la zonéographie des "charbonniers" et celle des "pétroliers". L'échelle des LOM a été aussi reprise par de nombreux auteurs. Nous aimerions préciser qu'il n'y a pas d'erreur de logique dans cette échelle, mais que les données concrètes du Ro ne confirment pas son caractère linéaire. Par ailleurs, les teneurs en HC/C publiées par Hood et al.

RANG DES CHARBONS			R _o %	Mat. vol. DAF	Carbone DAF s/vitrinite	Humidité %	Chal. spécif. Btu/lb · 10 ³ (kcal/kg)	Ind. alt. therm.	Etat conserv.	DOM	LOM	HYDROCARB. fluides STADES
France	Allemagne	USA										
TOURBE	TORF	PEAT	0.2	68					1		1	I MB
			0.25	64	60	75		1			3	II MES
TENDRE	WEICH-	LIGNITE	0.3	60			7.2 (4000)	2	2			
MAT	MATT-	SUB-BIT C	0.4	52			9.9 (5500)	2.5		46	5	III CS
BRILLANT	GLANZ-		0.5	48	71	25				48.5	6	
		C A	0.6	44	77	10	12.6 (7000)		3	52	7	
FLAMBANT	FLAMM-		0.7	40				3		58	8	
FLAMBANT A GAZ	GAS- FLAMM-	B HIGH VOL BITUMINO.	0.8	36						62	9	IV FHP
A GAZ	GAS-	A	0.9	32						69	10	
			1	28	87		15.5 (8650)	4	4	78	11	
GRAS	FETT-	MEDIUM VOLATILE BITUMINOUS	1.2	24							12	
		LOW VOLATILE BITUMINOUS	1.4	20								
DEMI GRAS	ESS-		1.6	16						86	13	V CI
MAIGRE	MAGER-	SEMI- ANTHRACITE	1.8	12						92	14	
			2	8	91		15.5 (8650)	5	5	98	15	VI MEI
ANTHRACITE	ANTHRAZIT	ANTHRACITE	2.6	4							16	
META- ANTHRACITE	META- ANTHRAZIT	META-ANTHR.	3								17	
			4								20	

Figure 31 : Essais d'équivalence entre la zonéographie des charbons et celle des hydrocarbures fluides (d'après Kübler et al., 1979, modifié). L'échelle de référence est celle du logarithme de la réflectance de la vitrinite.

comme toute méthode, ses limites. La vitrinite étant par définition un ciment, sa distinction précise nécessite des particules de taille suffisante pour reconnaître ses qualités de ciment. La distinction est difficile quand les grains sont petits, impossible quand ils sont trop petits.

La résédimentation de la vitrinite est un phénomène souvent décrit (Raynaud et Robert, 1976; Combaz et al., 1977; Alpern et Cheymol, 1978; Kübler et al., 1979). Grâce à l'analyse séquentielle, il est relativement aisé de reconnaître les particules résédimentées. La réflectance dépend de la lithologie. A isodegré de ma-

turation elle est en général plus forte dans les charbons et plus faible dans les grès. Les exemples de Timofeev et Bogolyubova (1970) indiquent que ces différences sont valables pour des gammes de R_o de 0,20 à 0,40% et de 0,70 à plus de 1% pour des séquences tourbe-argile-sablon-sable ou charbon-argilite-siltstone-grès (fig. 32)

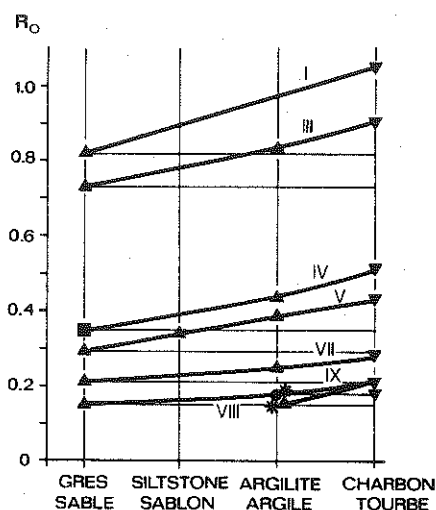


Figure 32 : Influence de la lithologie sur la réflectance de la vitrinite (d'après Timofeev et Bogolyubova, 1970, in Bostick et Foster, 1975). A niveau de maturation égal, R_o est plus fort dans les charbons que dans les grès, dans les tourbes que dans les sables.

Malheureusement, selon leurs propres résultats et par compilation des données de la littérature, Bostick et Foster (1975) ne retrouvent pas des lois aussi belles que Timofeev et Bogolyubova (1970) (fig. 33). En prenant comme référence le R_o des charbons, charbons feuilletés et tourbes, ils ont calculé la différence relative entre les R_o mesurés dans chaque lithologie et le charbon de référence. Dans une gamme des R_o qui s'étend de 0,2 à 1,1%, c'est-à-dire dans les stades I, II, III et IV (pro parte) seuls 5% des R_o sont supérieurs à la référence. Dans les 92% inférieurs, les plus grandes différences ont été mesurées dans les argiles (jusqu'à -40%). Pour les grès et sables de Timofeev et Bogolyubova (1970), les différences sont comprises entre -20 et -30%. Les grès au toit de filons de charbons de Jones et al. (1972) ont des différences plus faibles, entre -15 et -5%. Dans les calcaires les différences vont de -17 à +3%. On doit conclure que, dans l'é-

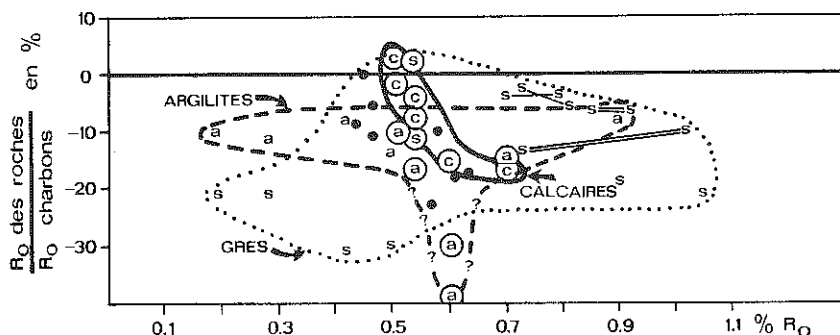


Figure 33 : R_o des différentes lithologies rapportées aux R_o mesurés dans les charbons. Ceux-ci, sauf 2 cas, sont plus élevés dans les charbons, du moins dans la gamme des 0,2 à 1,1%, c'est-à-dire dans les premiers stades de la diagenèse jusqu'à la fenêtre à huile potentielle (de la diagenèse à la catagenèse de Tissot et Welte, 1978). Selon Bostick et Foster, 1975, modifié.

tat actuel, la dispersion des valeurs est telle qu'il n'est pas possible de corriger efficacement l'effet de lithologie. Dans les forages d'exploration d'HC, les mesures du R_o de la vitrinite sont surtout faites sur des grains dispersés que l'on doit préalablement concentrer. Les faciès les plus favorables (les moins pauvres) sont les shales, les grès, les grès immatures, arkosiques ou grauwackes: donc les faciès pour lesquels, dans 90% des cas, les R_o sont plus faibles que ceux des charbons. Or la zonéographie par les HC liquides ou gazeux a été comparée à la réflectance de la vitrinite dispersée. Au contraire les rangs des charbons ont été comparés à la réflectance de la vitrinite dans les charbons. Les 2 échelles de réflectance étant décalées, du moins de 0,2 à 1,1% R_o , on n'apporte pas de précision supplémentaire à la zonéographie des "pétroliers" en traduisant les diverses zones en terme de rang des charbons.

Dans le domaine de la géologie structurale, il est souvent important de reconnaître un métamorphisme anté-, syn- ou postcinématique. La réflectance de la vitrinite est un des meilleurs indicateurs pour ces études. Cependant, les roches prises dans ces déformations présentent des réseaux de failles, des clivages de fractures ou des schistosités. D'après les résultats de Blanquart et Mériaux, (1975), le R_o maximal ou minimal dépend de l'épaisseur des filets ou veinules charbonneux. D'une épaisseur de 0,02 à 0,08 mm, le R_o maximal augmente de 1 à près de 1,5% ce qui, exprimé en stades de maturation, correspondrait à un passage continu du milieu du stade IV (FHP) au stade V (CI)(fig. 34).

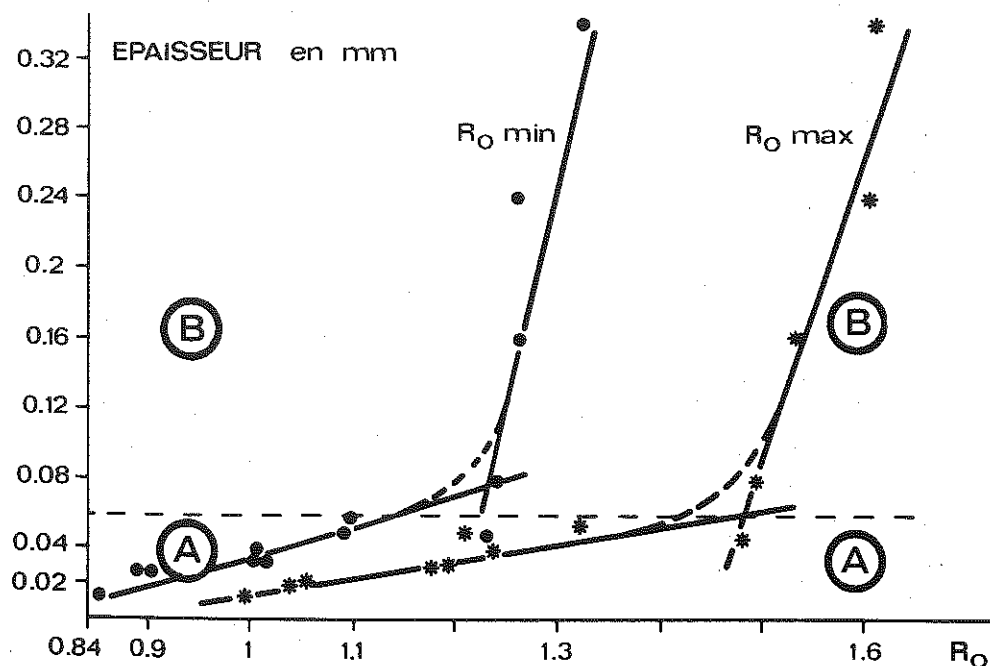


Figure 34 : Influence de l'épaisseur des filets charbonneux A et des veinules B sur le pouvoir réflecteur minimal et maximal, R_o . Dès 0,8 mm R_o n'augmente que peu avec l'épaisseur. Au-dessous, les valeurs de R_o passent par exemple du stade principal de formation des HC liquides (R_o 0,9-1%) au stade de gaz à condensats ($R_o > 1,35\%$). D'après Blanquart et Mériaux (1975).

Au-dessus de 0,08 mm d'épaisseur de la veine et jusqu'à 0,32 mm les R_o n'augmentent que de 1,5 à 1,6% environ. Ces faits permettent de comprendre pourquoi les R_o sont parfois très dispersés dans les séries anchi- à épimétamorphiques. On peut avoir mélangé, lors de l'enrichissement, des particules dispersées dans la roche ou rassemblées en filets, fines veinules ou même provenant de miroir de faille. Il ne faut pas attribuer la diminution du R_o avec l'épaisseur des veinules à l'effet de pressions dirigées. Teichmüller et Juch (1978) ont pu démontrer qu'une mylonitisation croissante de filons de charbon (rang semi-anthracite à anthracite) n'avait que peu d'influence sur le R_o maximal.

Résumé. La réflectance de la vitrinite est un des meilleurs indicateurs des transformations dans la diagenèse. Ses applications sont nombreuses: rangs des charbons, zones des hydrocarbures liquides ou gazeux, stades de la diagenèse,

origine des détritiques, reconstruction des courbes d'enfouissement, relation temporelle entre la cinématique et la diagenèse ou le métamorphisme.

L'augmentation du pouvoir réflecteur est surtout attribuée à la température. On compare souvent la réflectance de la vitrinite à un thermomètre à maximum. Elle ne présente pas de cas connu de transformation rétrograde. Elle n'est pas sensible à la pression extérieure (hydrostatique, géostatique ou dirigée). La vitrinite est rare dans les calcaires ou dolomies. En toute rigueur on ne devrait comparer la réflectance que pour des isolithologies. Pour les sédiments antédévonien, la mesure de la réflectance de la vitrinite est remplacée par celle des "pyrobitumes asphaltiques", grâce à la courbe d'étalonnage de Jacob (1967).

9 - Maturation de la MO, facteurs physiques extérieurs (p, t et T) le principe de "Parmentier".

La majorité des données sur la maturation de la MO provenant de forages, l'ordonnée de référence objective est la profondeur (z) donc la température (T). La fenêtre à huile (Pusey III, 1973) c'est-à-dire le domaine d'existence des accumulations d'huile n'est liée à la profondeur que par l'intermédiaire du gradient géothermique (fig. 35).

Dans le concept même de cette fenêtre à huile, les températures limites sont fixées: 37 à 45°C pour la limite supérieure et 120 à 128°C pour la limite inférieure. C'est le concept isotherme qui implique obligatoirement une durée constante de transformation. Ce concept a aussi été appliqué à la réflectance de la vitrinite où les températures, que l'on faisait correspondre aux Ro, ne pouvaient être comparées que pour une même durée.

Une approche quantitative de l'influence du temps a été proposée par Connan (1974). La relation qui lie temps (t) et température (T°C) étant du type

$$17) \quad \log t = (A/T) - B$$

par application de cette loi aux sommets de la zone principale de génération d'huile (passage des stades III-IV) et pour des bassins du Paléozoïque au Tertiaire, l'auteur a pu définir la relation empirique :

$$18) \quad \log t = (30614/T) - 6,498$$

où t est exprimé en millions d'années et T en degrés centigrades. Les solutions de cette équation pour 10 millions et 100 millions d'années sont respectivement de 130°C et 81°C (fig. 36).

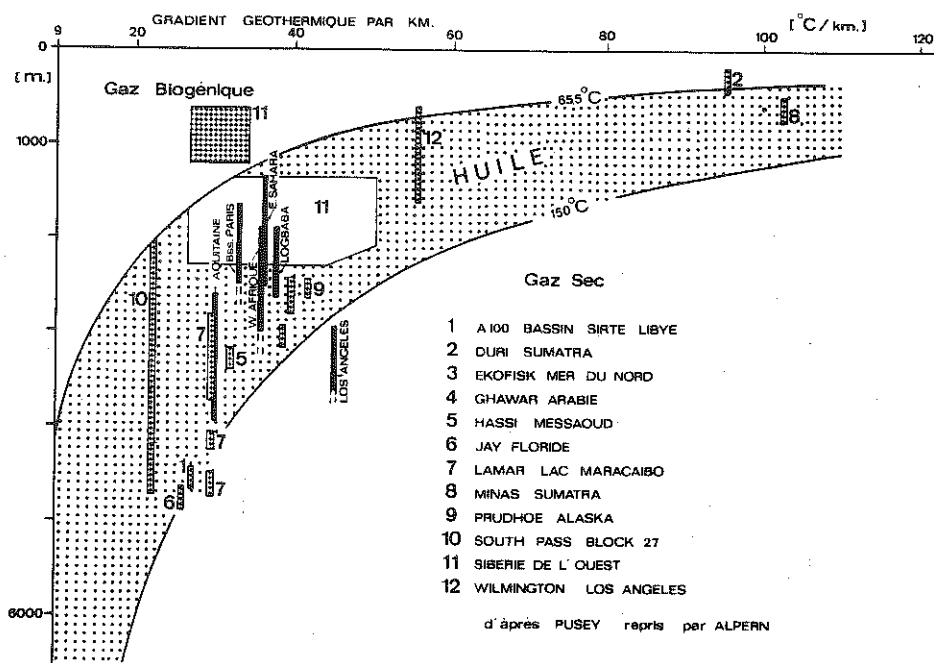


Figure 35 : Le concept de la fenêtre à huile, selon Pusey III (1973, in Kübler, 1980). La profondeur de la fenêtre à huile dépend de la température, donc du gradient géothermique. Sur le graphe original ont été rajoutées: les données d'Aquitaine, du Bassin de Paris, du Crétacé du Cameroun (Logbaba), du Bassin de Los Angeles et d'Afrique centrale (Sahara) et occidentale.

Cette relation signifie bien que le degré de maturation de la MO dépend de la quantité d'énergie; celle-ci peut être fournie par une T relativement faible pour une durée de réaction grande ou une T plus élevée pour un temps plus court. Ce principe calorimétrique ou "thermo temporel" (Kübler, 1979) a été aussi appelé le "Principe de Parmentier" (plus didactique). Ce qui est nécessaire, en effet, à la transformation de l'amidon pour qu'il soit comestible, c'est la quantité totale d'énergie et non la température seule. Cette quantité peut être fournie à température relativement basse et longue durée (autocuiseur), à température normale et durée moyenne (pression atmosphérique), ou à température élevée et temps bref (marmite à vapeur). Donc la maturation ne dépend pas seulement de la profondeur et du gradient géothermique, mais de la durée d'exposition à une température donnée. C'est aussi valable pour la lignée de la vitrinite que pour celle des hydrocarbures. Dans 2 forages de la "Gulf Coast" choisis pour leur gradient géothermi-

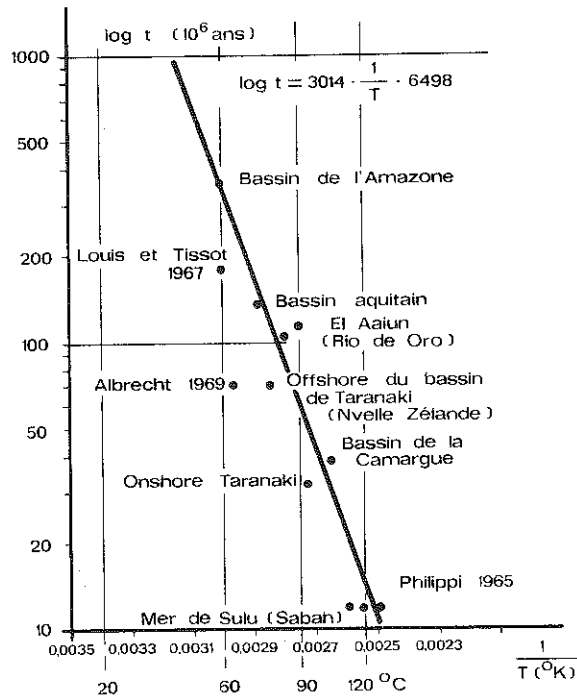


Figure 36 : Influence du temps-durée sur le début du stade de génération des hydrocarbures liquides (d'après Connan, 1974). En ordonnées, les âges en échelle logarithmique, en abscisses les températures en °C et leur inverse en °K.

que (mesuré) actuellement identique, la progression des pouvoirs réflecteurs avec la profondeur (donc la température) s'oriente selon des droites pour autant que les R_o soient classés par âge et que leur échelle soit logarithmique (Dow, 1978).¹⁾ Si on prend, comme base de comparaison, le début de la FHP (stade IV) que Dow (1978) fixe à $R_o = 0,6\%$ pour un gradient géothermique constant de $22^\circ\text{C}/\text{km}$, les températures et profondeurs correspondantes calculées selon la fig. 37 (d'après Dow, 1978) sont bien les plus fortes que les séquences les plus jeunes.

1) La courbe d'Alpern (1970) s'approcherait d'une droite si elle était représentée selon une échelle logarithmique. L'échelle des LOM (hood et Gutjahr, 1975) ne serait, dans ce cas, pas linéaire avec la maturation.

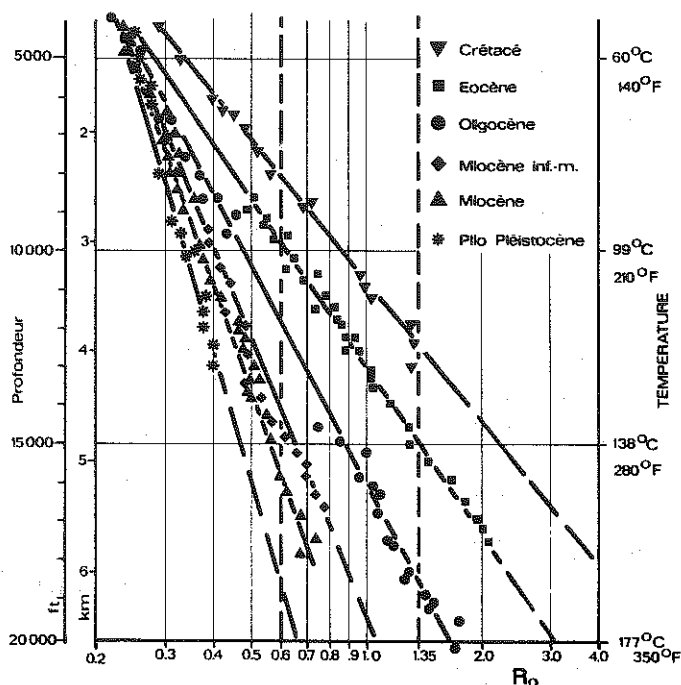


Figure 37 : Influence de la durée et de la température sur le R_o de la vitrinite à partir de matière organique dispersée dans un bassin pétrolifère productif, la "Gulf Coast" (modifié d'après Dow, 1978). La profondeur en échelle normale (ordonnées) et le R_o en échelle logarithmique (abscisses) sont liés par des droites dont la pente est d'autant plus forte que les séquences sont plus jeunes. Il faut une subsidence de 4 km pour que R_o atteigne 0,4% dans le Plio-Pliocène alors que cette valeur est déjà obtenue à 1800 m dans le Crétacé.

Pour 66 millions d'années la température nécessaire est d'environ 80°C; pour 2 millions elle se monte au double, c'est-à-dire 160°C. Retrouvant dans les exemples de Dow (1978) les ordres de grandeur qu'on peut calculer selon Connan (1974) nous avons, d'après les températures de Dow, calculé les âges selon 2 relations de Connan. Les âges coïncident relativement bien jusqu'à l'Eocène. La concordance est beaucoup moins bonne pour le Crétacé et l'Eocène. On peut invoquer 3 raisons: Pour l'exemple du Crétacé, une erreur de lecture des températures de 1°C entraîne une différence de 6 Ma. Il n'est pas prouvé que l'âge des sédiments à $R_o = 0.6\%$ corresponde au sommet des séquences, mais, à l'intérieur déjà de ces séquences, l'âge déduit est donc plus vieux. La 3ème raison est la plus fondamentale, les taux

de subsidence étant très différents pour le Crétacé et le Miocène (fig. 38), les temps de résidence ont été plus longs pour le Crétacé et plus brefs pour le Miocène.

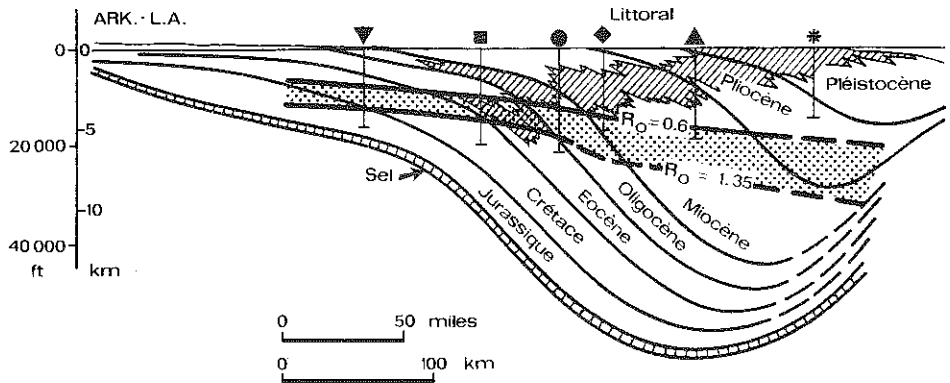


Figure 38 : D'après Dow (1978), influence de la durée sur la maturation de la matière organique dans le bassin subsident du "Gulf Coast". Les lignes d'isoréfectance, 0,6 et 1,35%, sont plus profondes dans les terrains plus jeunes. Elles recoupent les limites stratigraphiques. Les corps sableux (en hachures) soulignent, du Crétacé au Pléistocène, la progradation de la ligne de rivage. La maturation est due à la subsidence, elle est ici synchronique.

Age séries	Prof. (m)	Temp. (°C)	Ages I 10 ⁶ a	Ages II 10 ⁹ a	Ages réf.
Pléisto-Pliocène	6095	161	2,19	3,8	1,8
Miocène sup.	5071	142	5,82	6,9	5,5
Miocène inf.	4524	125	11,88	12,1	15
Oligocène	3695	111	22,44	21,2	22,5
Eocène	2928	88	70,96	58,1	38
Crétacé	2357	78	122,72	92,3	66

Tableau 6 : Profondeurs et températures correspondant à l'entrée de la FHP (stade IV) pour un R_o fixe de 0,6%, calculées selon les données de Dow (1978). Ages I sont calculés selon la relation de Connan (1974) $\ln t = 6'942/T - 14.965$. Les âges II selon une seconde relation de Connan $\ln t = 5879/T - 12.224$. Les âges de référence sont ceux du "sommet" des époques, tirés de Geological Time Table (van Eysinga, 1975).

Ce sont des observations de faits semblables en Mer du Nord et dans le Nord de l'Allemagne qui ont conduit Cornelius (1975) à distinguer un "temps stratigraphique" et un "temps de formation" (fig. 39).

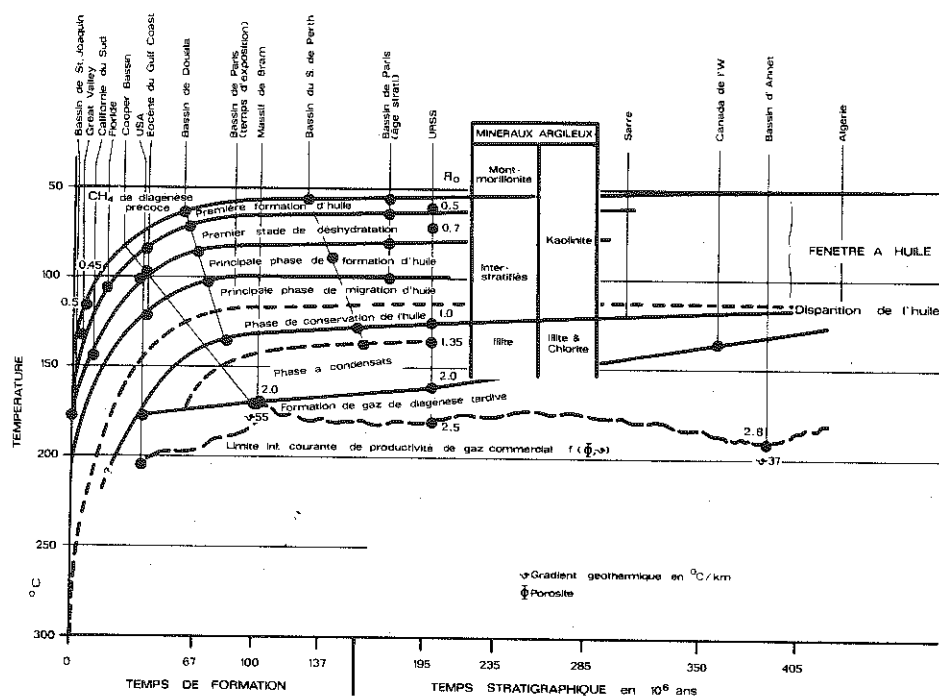


Figure 39 : Les isothermochronolignes de Cornelius (1975). Influence de la durée sur les isoréfectances et comparaison avec la zonéographie des HC fluides, avec les transformations minéralogiques. Différence entre le temps de formation (ou d'exposition) et le temps stratigraphique des couches productrices. (cf. p.ex. le Bassin de Paris).

Pour les séquences tertiaires, crétacées et jusqu'au sommet du Jurassique, l'auteur, dans une approche globale, ne distingue pas dans le temps de formation un temps de résidence. Par contre, pour des sédiments plus vieux, par exemple ceux du Bassin de Paris, il définit un "exposure time" beaucoup plus jeune que l'âge stratigraphique qui est le temps de la maturation-migration.

Lopatin (1971) a présenté la meilleure illustration du temps de résidence. Si N_0 est le nombre initial de réactants après un temps t , à une température T , la décroissance de N_0 , en fonction du temps par assimilation aux lois de décroissance

de la radioactivité naturelle, devient :

$$19) \ln (N_0/N) = k t$$

k, la constante du taux de réaction pour une température donnée se calcule par la relation d'Arrhenius

$$20) k = A \exp (-E/RT)$$

où A, souvent appelé le facteur d'Arrhenius, facteur d'impact ou facteur de fréquence, est le nombre de groupes de molécules réagissant avec chaque autre groupe par unité de temps. E = l'énergie d'activation; le taux de réaction, dans nos applications le taux de "houillification" ou de "huilification", se formule ainsi :

$$21) \ln(N_0/N) = A t \exp (-E/RT)$$

Cette expression très générale a été employée par Tissot (1969), Johns et Shimoyama (1972), Connan (1974), Karweil (1975), Tissot et Welte (1978) cf. Kübler et al. (1979).

Pour Lopatin (1971), comme k varie avec la température, il suffit d'introduire γ : un coefficient thermique de vitesse de réaction qui se calcule empiriquement ainsi :

$$22) \gamma = k_{(T)}/k_{(T+10)}$$

et γ est caractéristique de chaque classe de température avec une augmentation du pas de 10°C. Dans l'application au forage de Münsterland, Lopatin (1971) a défini 18 classes de température (fig. 40) et fixé $\gamma = 1$ pour la classe 7, c'est-à-dire la classe de 110 à 120°C. Cependant dans l'expression 21, l'énergie d'activation change avec la température, comme changent les molécules réagissantes. Lopatin fait donc correspondre aux classes de température des classes d'énergie d'activation avec un pas de 20,9 kJ (5 Kcal/mole, 5,10,15,20 etc.). Il ne s'agit alors plus d'énergie d'activation sensu stricto, mais d'énergie d'activation apparente ou pseudo-énergie d'activation. La courbe d'enfouissement en fonction du temps, étant connue, on peut calculer le temps de résidence des sédiments dans chacune de ces classes. Or, nous l'avons vu, il faut un temps de résidence long dans des classes de basse température pour obtenir le même effet qu'un temps de résidence bref dans des classes de haute température. Lopatin introduit le temps de résidence corrigé :

$$23) \tau = \gamma \cdot t$$

où t est le temps de résidence de la classe de température (calculé d'après la courbe d'enfouissement) et γ le coefficient thermique des vitesses de réaction (cf. 22). A chaque classe de température correspond un temps de résidence corrigé, exprimé en millions d'années équivalentes. Pour 4 veines de charbon de Münsterland, Lopatin a mesuré les temps de résidence de chaque classe (classe 1: 50-60°C; classe 9: 130-140°C). Ainsi pour la veine de Wilhelm (fig. 39 I), la dernière classe est la classe 5 (90-100°C). γ est plus petit que 1, le temps de résidence corrigé et cumulé est plus faible que le temps réel de résidence. Il n'est ici que de 39,8 Ma équivalent. Au contraire pour la veine Hinnebecke (fig. 40 IV), dans les classes 8 et 9, il est plus grand que 1 et le temps de résidence corrigé et cumulé est de 489 Ma équivalents. Dans chacune de ces veines le pouvoir réflecteur de la vitrinite a été mesuré et Lopatin les a comparés aux temps de résidence corrigés et cumulés. La corrélation entre R_o et les $\log$ de T est excellente (fig. 41).

Le coefficient de corrélation 0,999 en témoigne. Cela apporte des confirmations importantes pour la diagenèse. Dans le cas d'un pouvoir réflecteur de 1 à 5%: la distinction de classes de 10 en 10°C, le pas des pseudo-énergies d'activation de 20,9 kJ/mole (5 en 5 kcal/mole) le choix de $\gamma = 1$ pour la classe 7 (110-120°C), le principe de calculer les temps corrigés et de les cumuler, sont vérifiés (Kübler, 1980).

La notion de temps de résidence dans les transformations diagénétiques est ainsi capitale. Plus généralement elle est valable dans toutes les transformations où la cinétique intervient. Pour le moment elle est la mieux illustrée dans le domaine organique.

Toutefois, on doit se poser la question du transfert des résultats de Lopatin (1971) de la lignée des charbons à la lignée des hydrocarbures (sensu lato). Pour que le transfert soit possible, il faut qu'à température et durée égales les énergies apparentes d'activation soient aussi égales. Une brève révision non exhaustive) de la littérature montre qu'il est difficile de donner une réponse claire (Kübler, 1979).

Pour la lignée des charbons, l'énergie apparente d'activation pour la formation de benzène à partir de tourbe, est de 100,5 kJ/mole (24 Kcal/mole) (Connan, 1974 citant Galvin, 1969 et Lopatin, 1971). Pour la houillification elle s'étend de 209,3 à 272 kJ/mole (50 à 65 Kcal/mole, Tissot et Welte, 1978). Par contre elle est beaucoup plus faible dans 2 filons de la Ruhr (35,2 kJ/mole - 8,4 Kcal/mole, Karweil, 1975). La fourchette des variations s'étend donc de 35,2 à 272 kJ/mole

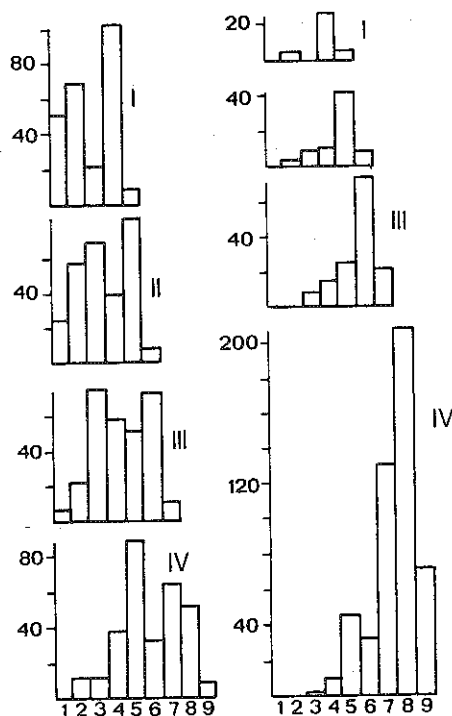


Figure 40 : Temps de séjour des houilles dans les différentes classes de température, selon Lopatin (1971):

I	veine de Wilhelm	Ro = 1,49 %
II	Girondelle 8	Ro = 1,82 %
III	Banc de Sarus	Ro = 2,31 %
IV	Minnebecke	Ro = 3,01 %

Le pas des classes de températures est de 10°C , 1= 50-60; 2= 60-70.... 9= 130-140 $^{\circ}\text{C}$.

Les histogrammes de gauche représentent les temps de résidence en Ma, calculés par la courbe d'enfouissement. Les histogrammes de droite sont les temps de résidence équivalents, multipliés donc par le coefficient gamma.

(8,4 à 65 Kcal/mole). Ceci est tout à fait conforme au concept de Lopatin(1971) où l'énergie apparente augmente avec la température.

Pour l'huilification, l'approche de Tissot (résumée dans Tissot et Welte, 1978) est tout à fait semblable. Le spectre des énergies d'activation dans la lignée des hydrocarbures s'étend aussi de 33,5 à 272 kJ/mole (8 à 65 Kcal/mole). La M0, au cours de son transit dans des couches de plus en plus chaudes, passe donc par toute la gamme des énergies apparentes. Cependant il n'est pas prouvé que les mê-

mes énergies correspondent aux mêmes classes de température. En fait, pour Tissot (Tissot et Welte, 1978) les spectres des énergies apparentes présentent des modes différents suivant la lignée des kérogènes: Type I: 293 (70), Type II: 209 (50), Type III: 251 kJ/mole (60 Kcal/mole). Selon Arrhenius cela signifie que suivant la nature de la MO, k devant être constant, si E diminue il faut que T diminue aussi. Dans ce cas le coefficient γ de Lopatin diminue ainsi que τ . Traduit en clair, cela signifie que si on prend comme échelle de référence la réflectance de la vitrinite et qu'on compare à cette échelle la courbe enveloppe des extraits organiques à partir des kérogènes de type II, on pourra faire correspondre le maximum de cette courbe à un R_o défini qui est compris en général entre 0,9 et 1 %.

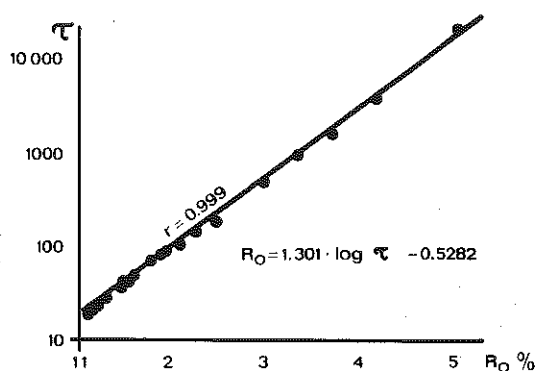


Figure 41 : Corrélation entre le logarithme du temps de résidence équivalent τ en Ma et la réflectance de la vitrinite R_o (d'après Lopatin, 1971, in Kübler, 1980).

Pour les kérogènes de type III, où l'E.app. est de 41,9 kJ/mole (10 Kcal/mole) plus élevée que pour le type II, soit 2 classes de Lopatin supérieures, comme l'échelle de la vitrinite est constante, le maximum de la courbe enveloppe doit correspondre à des R_o plus élevés. Il en est de même pour les kérogènes type I où le mode de l'E app. est de 4 classes Lopatin plus élevé. C'est du reste ce qu'on a constaté empiriquement en comparant Logbaba, Type III, maximum entre 0,9 et 1 %; Hood et Gutjahr, 1972, maximum à 0,8 %).

D'après ces faits on en conclut qu'une énergie d'activation apparente ne peut être comparée à une autre que si elle est placée dans son cadre. Celui-ci doit comprendre la température ou la classe de Lopatin et le type de MO. Si l'une ou l'autre de ces variables est inconnue, on peut les calculer à condition que le temps de

résidence dans la classe considérée soit connu.

Cependant l'énergie d'activation dépend de la présence de catalyseurs. L'effet de catalyse des montmorillonites est évoqué depuis très longtemps. Johns et Shimoyama (1972) ont mesuré la décarboxylation d'un acide gras, $C_{22}OOH \rightarrow C_{21} + CO_2 + H_2O$ en présence de montmorillonite. Pour une température de $250^\circ C$, l'énergie d'activation calculée est de 194,6 kJ/mole (46,5 Kcal/mole) alors que sans montmorillonite cette énergie est de 238,6 kJ/mole (57 Kcal/mole, Abelson, 1963). L'effet catalyseur diminue l'énergie d'activation de 18%, c'est-à-dire de deux "classes Lopatin". Or la montmorillonite se dépose surtout et presque uniquement dans les sédiments fins, ceux que l'on considère comme des roches-mères potentielles du pétrole, les charbons, quoique les résultats de sédimentation fine sont encadrés par des détritiques grossiers dans lesquels la montmorillonite est le plus souvent absente, comme elle l'est du reste dans les filons eux-mêmes.

La diagenèse, nous l'avons vu, est soumise à la cinétique; cela joue aussi un rôle dans la comparaison des lignées des charbons et des huiles. Pour les charbons, la MO est rassemblée et la perméabilité faible. Pour les huiles, la MO dans les roches-mères est finement divisée et comme tout le monde doit admettre la réalité de la migration primaire, une certaine perméabilité a dû exister. Ceci favorise une plus grande vitesse de réaction pour la matière finement divisée.

Conclusions

Toutes les transformations de la MO dans la diagenèse ne dépendent que de la quantité d'énergie, qu'il s'agisse de la coloration des spores et pollens (T A I), de la réflectance de la vitrinite, de la fluorescence des huminites-vitrinites, de la génération des hydrocarbures liquides et gazeux, de la carbonisation ou "houillification" des matières humiques. Il est impossible d'utiliser les valeurs d'énergie d'activation, les molécules sont trop complexes, trop variées et trop nombreuses. Par contre lors de la maturation de la MO on peut recourir aux énergies d'activation apparentes, dont on admet que les valeurs se distribuent de 25 à 335 kJ/mole (6 à 80 Kcal/mole) et peuvent présenter des modes. Pour la lignée des HC ces modes correspondent à des types différents de kérogène et ont des valeurs différentes. Pour la "houillification", Lopatin (1971) admet implicitement une progression linéaire avec la température lorsqu'il divise les spectres des énergies apparentes en classes (pas de 20,9 kJ/mole). Lors de son enfouissement la MO passe par toutes les énergies apparentes jusqu'à un stade maximal qui correspond à la somme de ces énergies. Une preuve empirique a été donnée pour la réflectance de la vitrinite des charbons.

La somme des énergies du stade final est la somme des facteurs thermo-temporels, c'est-à-dire des temps de résidence par température. Connaissant le flux thermique, la conductibilité calorique des roches, le taux de subsidence et son époque, il est parfaitement possible de prévoir, par calcul, le niveau de maturation atteint par les sédiments. Mais pour cela il est indispensable de reconstituer la courbe d'enfouissement. Il est parfois difficile, sinon impossible d'approcher les durées de non-déposition ou d'érosion. Le dialogue entre les valeurs prédites et quelques valeurs mesurées peut lever les incertitudes.

On est loin, on le voit, des simples comparaisons Ro-profondeur ou Ro-température ou encore zonéographie des HC et rang des charbons.

La notion de temps de résidence-température n'est pas seulement valable pour la diagenèse d'enfouissement, mais pour tout métamorphisme et hydrothermalisme de contact. Il est aussi valable pour les fronts des orogènes où, par mouvements tangentiels, des séries de l'anchizone ou de l'épizone faible chevauchent des sédiments encore diagénétiques.

10- Rôle de la pression et de la température dans les transformations de la M0.

On ne peut pas, dans la diagenèse de la M0, citer des équilibres dans le champ p et T comme dans le métamorphisme. D'autre part, dans la diagenèse d'enfouissement on retrouve des pressions hydrostatiques jusqu'à plus de 4 km de profondeur, ce qui signifie un équilibrage des pressions de fluides, donc une migration de ceux-ci. Le rôle de la pression est contradictoire. Dans les séries sous-compactées nous aurions tendance à penser que la surpression pourrait conduire à de véritables équilibres entre réactants et produits formés, tout particulièrement les HC fluides mais aussi le CO_2 . Cet équilibre ne signifierait rien d'autre que l'arrêt des réactions. Seule une augmentation des facteurs extérieurs, c'est-à-dire p et T, pourrait faire repartir ces réactions. Or le temps (durée) exerce une beaucoup plus grande influence que la pression. Il faudrait que la durée des zones sous-compactées soit au moins aussi grande que les durées nécessaires à la mise en évidence de l'effet calorimétrique. Nous l'avons vu, pour une différence relativement faible de température à l'échelle de la croûte, 80 à 120 ou 160°C, la différence des durées est d'environ 100 Ma. Les surpressions durent rarement aussi longtemps. Nous en avons conclu que les zones sous-compactées n'étant que des systèmes semi-fermés, on ne peut espérer dresser des courbes d'équilibres p.T d'autant moins que l'influence de l'effet calorimétrique est, sans commune mesure, plus grande.

Pour Karweil (1975) la pression favorise l'augmentation de la réflectance et de la résonnance magnétique électronique. Dans les charbons, en effet, les pores sont si ténus, la perméabilité si faible et la pression de pores (ou capillaires) si forte (jusqu'à 100 MPa, 1 kb) que les gaz produits ne peuvent expulser les produits liquides formés. Ce confinement des bancs de charbons favorise les réactions solide-liquide et un état visqueux intermédiaire entre solide et liquide. Par l'augmentation du facteur thermo-temporel, les fluides visqueux réagissent sur les solides sous forme de dissolution des produits solides ou solidifiés, augmentant ainsi l'énergie apparente d'activation. Cet état visqueux favorise l'orientation des systèmes aromatiques, augmentant ainsi le pouvoir réflecteur de la vitrinite. On rappellera que la vitrinite est un ciment qui a donc passé par une phase visqueuse. Grâce à cette argumentation de Karweil (1975) on peut expliquer pourquoi les Ro de la vitrinite à iso-facteur thermo-temporel, sont plus élevés dans les charbons que dans les grès ou encore plus élevés dans les filons que dans les veinules. Le confinement de la MO dispersée dans les grès, les carbonates ou les shales de même que dans les fines veinules, est impossible. Les fluides s'échappent, l'état visqueux ne peut se développer, l'orientation des systèmes aromatiques est défavorisée. Toutefois en ce qui concerne les charbons, Karweil (1975), interprétant les travaux de Huck et Patteiski (1955), remarque que la pression de confinement peut retarder "l'évolution chimique", donc la progression dans les rangs, mais favoriser la réflectance de la vitrinite par l'orientation des systèmes aromatiques.

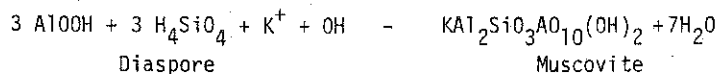
En extrapolant l'argumentation de Karweil (1975) aux zones de surpression, on remarquera que les gaz, les fluides volatiles ou visqueux formés sont retenus dans ces zones. Elles se signalent en effet par des extraits organiques et des HC adsorbés abondants. Ces fluides, par le confinement, devraient aussi réagir sur le kérogène, augmenter la constante d'Arrhenius et diminuer l'énergie apparente d'activation. Par ailleurs le CO_2 , sous produit obligatoire de la décarboxylation thermocatalytique, dont il n'a été que peu question jusqu'ici, est capable, avec l'augmentation de la pression, de se dissoudre dans les composés huileux en voie de formation, de les fluidifier et ainsi de permettre leur expulsion des roches-mères. Une augmentation de la pression favorise la solubilité du CO_2 et donc la fluidification, doublée d'un gonflement des constituants huileux. L'augmentation de la mobilité pourrait se traduire, comme dans les charbons, par une augmentation du facteur d'Arrhenius et une diminution de l'énergie apparente d'activation. Le rôle de la pression, dans les transformations diagénétiques de la MO, doit être encore l'objet de nombreuses recherches et réflexions dialectiques.

En ce qui concerne la température, elle ne doit être interprétée qu'en fonction de la durée, ce que ne prévoit pas l'utilisation des équilibres dans le métamorphisme. On peut toutefois prévoir que si dans le métamorphisme on admet que la cinétique a peu d'influence, l'importance de la durée doit aller en diminuant de la diagenèse profonde à l'anchi- puis à l'épizone.

III - LES TRANSFORMATIONS MINÉRALOGIQUES

Introduction.

Pour Millot (1970), la diagenèse se résume à une réduction de la palette des minéraux argileux jusqu'à deux seuls types, les micas et les chlorites. Les minéraux de la pédogenèse gibbsite, boehmite, kaolinite, smectite, goethite, lépidocrocite, palygorskite, sépiolite, disparaissent avec l'enfouissement. Dans un schéma isochimique, la disparition de ces minéraux libère de l'alumine, de la silice, du fer et du magnésium qui se recombinent pour former de nouveaux minéraux. Dans le cas des transformations minéralogiques aussi on invoque principalement la température comme "moteur" des transformations. Mais une augmentation de température serait impuissante pour la transformation du diaspoire en muscovite par exemple si de la silice et du potassium n'étaient pas disponibles. Les sources des ions nécessaires se trouvent avant tout dans les eaux, qu'elles soient interstitielles, connées, vadoses ou de lessivage. Les cations peuvent être libres comme K ou OH ou appartenir à un monomère comme dans la néoformation de la muscovite à partir du diaspoire.



La chimie des eaux joue donc un rôle capital dans la diagenèse. Les mécanismes de néoformation de transformations ressortent aussi bien de la chimie des surfaces que de celle des germinations et de la croissance des cristaux. Ce domaine est très vaste, aussi se contentera-t-on de décrire sommairement les grandes tendances observées dans leur cadre géologique. Pour cette description, les réactions d'équilibre entre les diverses phases qui interviennent dans la diagenèse seront autant d'indications sur l'existence possible des minéraux, autant de bornes utiles au raisonnement.

1 - Les réactions d'équilibre de surface selon Lippmann (1979).

Lippmann (1979) constate que déjà dans le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, il existe plus de minéraux que la règle des phases ne le permet. Dans les bauxites par exemple, gibbsite, bayerite et norstrandite ont la même formule structurale: $\text{Al}(\text{OH})_3$; diaspore et boehmite dont la formule représentative s'écrit AlOOH peuvent coexister à 2 ou 3. Dans le système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, il en est de même et dans l'environnement naturel on trouve aussi bien de l'hallloysite, de la métahallloysite, de la kaolinite triclinique, de la dickite monoclinique ou encore de la nacrite. Il ne s'agit pourtant là que de minéraux à deux couches de structure relativement simple. Pour les minéraux à trois couches de la famille des micas (sensu lato) ou des smectites, donc ceux qui appartiennent au système $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, il existe aussi plus de phases, notamment les polymorphes de la muscovite, que la règle des phases ne le permet. En plus ces minéraux sont connus pour leurs interstratifiés réguliers et irréguliers. Dans les conditions de surface ces interstratifiés peuvent être assimilés à des solutions solides entre 3 phases pures qui sont la pyrophyllite $(\text{AlFe}^{3+})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ feuillet neutre, la muscovite $(\text{AlFe}^{3+})\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ avec une charge négative compensée le plus souvent par K^+ .

Comme le remarque Lippmann (1979) l'étendue de la miscibilité dans ces cristaux mixtes est un cas rare en minéralogie. En effet, la miscibilité augmente en général avec la température. Or, tous les faits d'observation du milieu naturel ont exactement démontré le contraire: les interstratifiés diminuent avec l'intensité de la diagenèse. Pour Lippmann (1977), les minéraux interstratifiés des séries montmorillonite, beidellite et micas sont métastables; d'après les lois de la thermodynamique ils doivent se "démixer" ou se purifier par recristallisation. C'est exactement ce que proposait Millot (1964 et 1970), Dunoyer (1969), Kübler (1967) par l'étude de séquences de la diagenèse profonde jusqu'au métamorphisme. Aux conditions normales à la surface de la terre ($T = 25^\circ\text{C}$ et pression atmosphérique) Lippmann (1979) a calculé les diagrammes d'équilibre d'après les énergies de Gibbs (énergie libre d'enthalpie) pour les systèmes $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ où Al_2O_3 est fixé comme composant immobile. De ses calculs il conclut que seuls diaspore, muscovite, microcline, dickite, quartz, pyrophyllite, albite, analcime, néphéline et clinocllore sont les minéraux stables à la surface. Il distingue donc des limites entre phases stables et phases métastables (fig.42) et des champs correspondants.

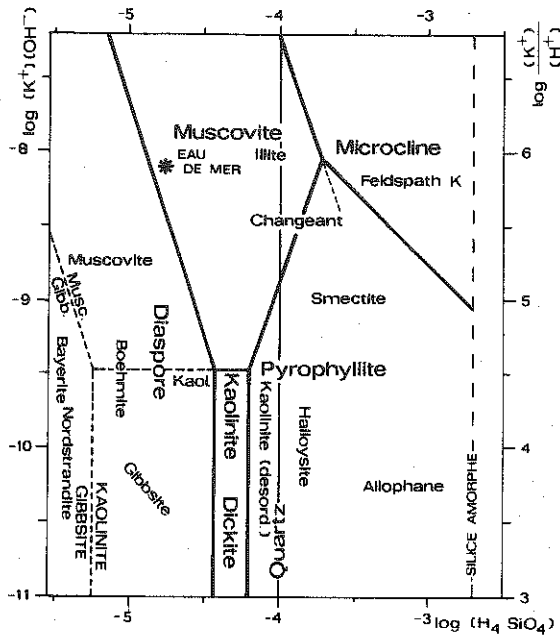


Figure 42 : Système $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ selon Lippmann (1979) Al_2O_3 : immobile, $25^\circ C$, p normale. Limites: phase stable, lignes continues; méta-stables, traitillés. Minéraux stables: grandes capitales; méta-stables: petites capitales. Les pentes résultant des nombres stoechiométriques des composés mobiles ainsi que les angles des pentes des limites de champs sont indiqués. Les flèches indiquent les limites de précision calculées à partir de la déviation standard X . position de l'eau de mer. La muscovite est en équilibre avec l'eau de mer. En minuscules, la position des phases tout à fait métastables qui ne peuvent même pas entrer dans les phases métastables. Exemple: smectites, illite, interstratifiés, etc.

En contact avec de l'eau de mer, tous les aluminosilicates devraient finalement se transformer en muscovite. En augmentant l'activité de H_4SiO_4 depuis l'eau de mer (1 mg/l) jusqu'à la saturation avec le quartz (6 mg/l), on retrouverait des concentrations fréquentes dans les eaux de proche surface. Si cette activité augmente encore, on se rapproche de la saturation de l'opale amorphe et les conditions nécessaires à la néoformation du microcline sont remplies.

Illite, smectite, halloysite, kaolinite désordonnée, bayerite et nordstrandite sont des phases probablement totalement métastables, dans le sens que même les équilibres de phases métastables ne peuvent leur être appliqués comme par exemple

pour la kaolinite ou la gibbsite.

Du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, d'après les champs de stabilité des phases, Lippmann conclut que le champ de la paragonite, défini par les équilibres analcime-kaolinite-diaspore et néphéline, est si étroit par rapport aux tolérances d'erreur des calculs qu'il doit totalement disparaître. En d'autres termes, la paragonite n'est pas une phase stable en conditions de surface (fig. 43).

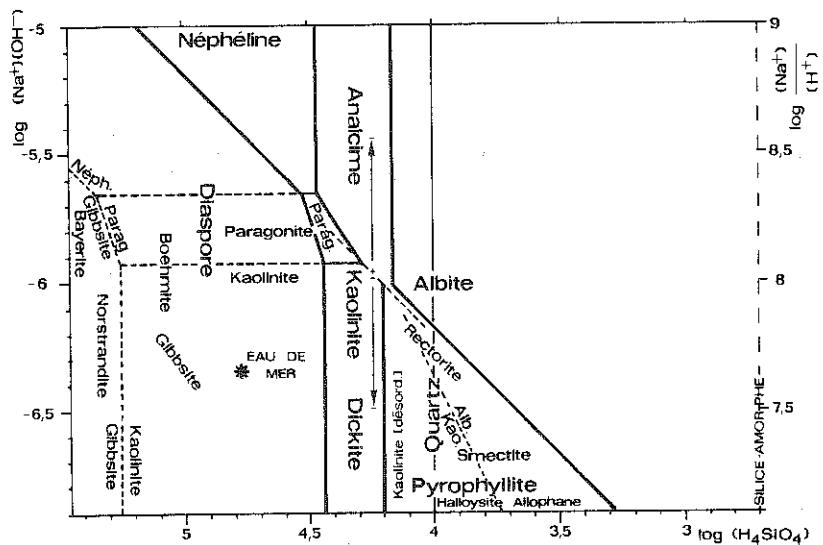


Figure 43 : Système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Lippmann (1979). Al_2O_3 immobile, 25°C et p. normale.

Même signification graphique que la figure 42. Le diaspore est stable avec l'eau de mer, la kaolinite métastable. Le champ de la paragonite est si faible que les erreurs dues aux calculs (écart-type) sont plus grands. Lippmann en conclut que la paragonite n'est pas stable en surface, ni dans l'eau de mer.

Dans le système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ et H_2O , le clinocllore est une phase stable en présence d'eau de mer, comme le seraient dans les carbonates la magnésite et la dolomite. Lippmann (1979) invoque la forte hydratation du Mg^{2+} pour expliquer qu'à partir de l'eau de mer ne se forment ni le clinocllore, ni la dolomite ou la magnésite. En présence de forte concentration de Mg par rapport à Al, la phase talc pourrait être stable, la sépiolite métastable alors que montmorillonite, saponite, sudoïte et corrensite seraient des phases totalement métastables (fig. 44).

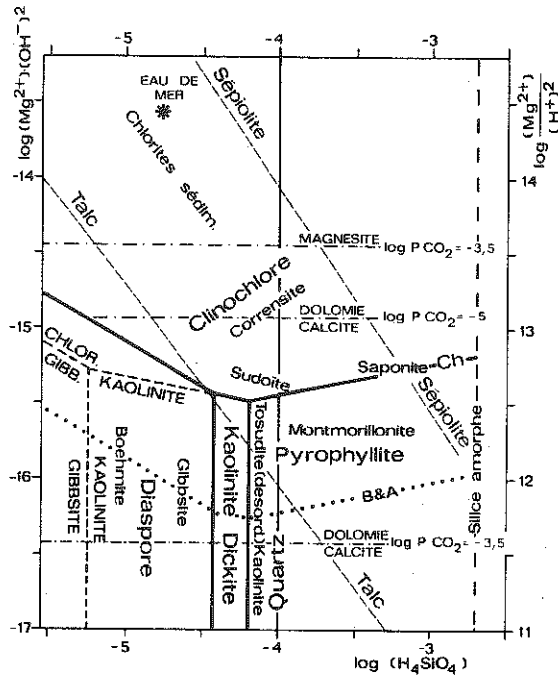


Figure 44 : Système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Lippmann (1979), Al_2O_3 immobile, 250°C et p normale.

Le clinocllore est stable avec l'eau de mer; sépiolite et talc sont métastables dans un excès d' Al_2O_3 . Montmorillonite, tosudite, saponite, sudoïte et corrensite sont tout à fait métastables.

L'intérêt de ces calculs thermodynamiques réside dans le fait que, en conditions de surface, des néoformations de muscovite, de chlorite, de feldspaths potassiques et d'albite sont possibles et sont stables en présence d'eau de mer pour autant que les facteurs inhibiteurs attribués à la cinétique soient surmontés. Or les "illites" des Argiles bleues de Leningrad sont restées dans leur état totalement métastables depuis plus de 500 Ma (Kübler, 1980). Ces argiles n'ont jamais été enfouies profondément. Par ailleurs, en surface les néoformations de talc, clinocllore, dickite ou encore de corrensite ou de sudoïte et même de muscovite, n'ont jamais été prouvées. Par contre ces minéraux peuvent être des minéraux index de stades diagénétiques. Tout se passe donc comme si la diagénèse accélérât les vitesses de réaction et l'accélérateur invoqué est ici aussi la température avant tout. Par opposition aux équilibres du métamorphisme où la cinétique est rarement

utilisée, dans la diagenèse les équilibres ne sont que rarement atteints, ce qui signifie que pour les transformations minéralogiques, il faudrait peut-être aussi tenir compte de la durée et donc préciser les conditions p, t, T de chacun des stades que l'on veut définir.

2 - La disparition des smectites.

Les smectites sont fréquentes dans les sédiments de surface et les sols. Elles disparaissent avec l'enfouissement. Cependant pour pouvoir le prouver il faut respecter, comme dans la tragédie, la règle des trois unités de temps, de lieu et d'action. Burst (1959) l'a fait en analysant, grâce à plusieurs forages, la formation de Wilcox (Eocène), dans le bassin du Gulf-Coast soumis à un enfouissement progressif de Cairo dans l'Illinois jusque dans le Golfe du Mexique (fig.45).

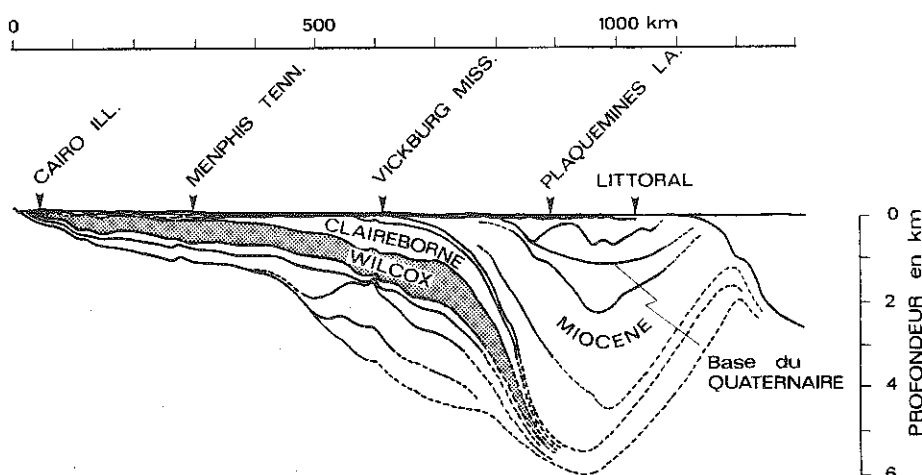


Figure 45 : La règle des unités dans la tragédie classique, obligatoire pour les transformations diagenétiques. Unité de temps: le Wilcox avec un faciès souhaité identique; unité de lieu: même formation d'un seul tenant dans un même bassin; unité d'action: subsidence progressive dans le Gulf Coast (selon Racine et Burst, ce dernier, 1969).

Malgré une certaine dispersion des données inhérentes à la difficulté des mesures, il a pu distinguer trois zones en fonction de la profondeur: une zone de stabilité sans transformation minéralogique; une zone de migration du pic des smectites de 1,7 nm (17 Å) à 1,0 nm (10 Å), c'est-à-dire de la position des smectites saturées à l'éthylène glycol à celle des micas; une zone où les interstratifiés centrés sur

La position des micas ne peuvent que s'exprimer par un calcul du pourcentage des couches non gonflantes (fig. 46).

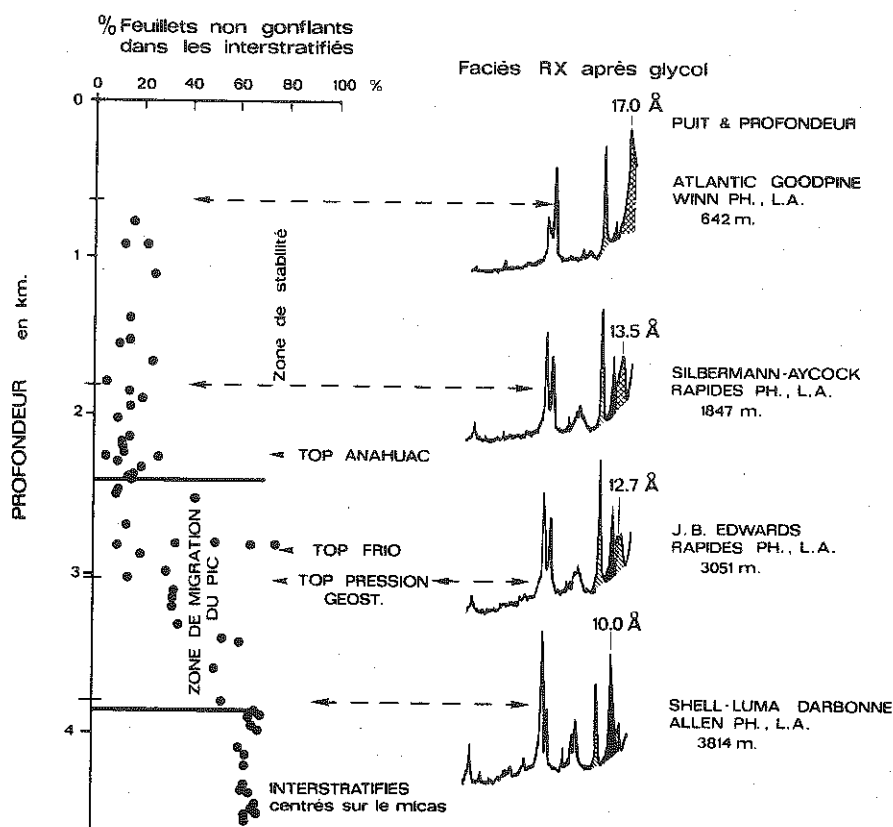


Figure 46 : Transformation diagénétique dans le Gulf Coast, selon Burst (1969). A noter en haut: la zone de stabilité sans transformation des smectites; au milieu la zone de transition, diminution des smectites avec migration du pic maximal des smectites vers les micas. En bas: zone des interstratifiés centrés sur le pic des micas.

Cette disparition des smectites est un phénomène très général constaté aussi bien en forage qu'en affleurement, depuis le Jurassique jusqu'au Tertiaire supérieur. Cette disparition est le résultat de trois phénomènes: d'une part une recristallisation, d'autre part une diminution du volume d'eau et enfin une augmentation du diamètre des cristallites. La recristallisation est difficile à établir parce que les minéraux de départ: les smectites sont si mal définissables cristallogra-

phiquement que Brindley (in Brindley et Brown, 1980) ne les classe plus dans des groupes minéralogiques à structure définie, mais dans les phyllosilicates à trois couches (2:1), désordonnés. Si la majorité des smectites sédimentaires sont du type montmorillonite-beidellite (dioctaédrique avec substitution et taux de charge variable), leur composition chimique reste variable. Dans les octaèdres l'Al peut être accompagné par du Mg, du Fe^{3+} ; dans les tétraèdres le taux de substitution du Si par l'Al est variable et par conséquent la charge résiduelle du feuillet aussi. Cette charge est compensée par les cations interfoliaires Na, K, Ca, Mg, etc. Par ailleurs ces smectites selon Brindley (in Brindley et Brown, 1980) forment des "paquets" très petits constitués généralement de 4 à 5 couches. Ce "système" smectitique, dont les caractéristiques fondamentales sont la très petite taille des cristallites, donc la très grande surface spécifique, est capable d'adsorber et de compenser les déficits de charge par tous les cations en solution dans le milieu naturel, y compris les éléments mineurs et les éléments-trace. Il existe toutefois une sélectivité du K qui une fois adsorbé n'est plus aussi échangeable que les autres. Il est dès lors compréhensible que les micas potassiques soient les produits de transformation des smectites. Dunoyer (1969), Foscolos et al. (1974 et 1976), Weaver et al. (1971), Hower et al. (1976) ont effectivement constaté une augmentation du potassium dans les fractions fines. Cependant grâce à la présence déjà de Mg et de Fe dans les octaèdres, les micas néoformés s'approchent plus de phengites que de muscovite (Güven, 1970; Rey et Kübler, 1983). Il n'est par ailleurs pas obligatoire que tous les feuillets smectitiques se transforment en micas potassiques. Parmi eux, ceux qui ont capté le Na se transformeront en allévardite. Ce minéral a été souvent signalé à la fin de la zone de transition de Burst (1969). Les smectites trioctaédriques (saponites, hectorites) dont la caractéristique est l'occupation des sites octaédriques par du Mg et du Fe se transformeront en corrensite et même en chlorite.

Dans la zone de transition et dans celle d'interstratifiés centrés sur les micas, la présence de "paquets" à composition muscovitique, phengitique ou chloriteuse, celle des "paquets" mixtes comme les interstratifiés réguliers, allévardite ou corrensite et même tosudite, est possible mais leur apparition est discrète et elle ne peut être distinguée par la diffraction X ou par la diffraction électronique ni même par la microanalyse.

Les smectites, phases très métastables, se transforment dans les premiers stades de la diagenèse en phases métastables. Le calcul thermodynamique est à peu près impuissant à rendre compte de ces transformations; il ne nous reste que la possi-

bilité de décrire les phases de transformation avec le plus de minutie et le plus grand nombre de paramètres issus autant de l'analyse en laboratoire que de celle du cadre géologique, tout en conservant à l'esprit que ce qui nous apparaît global n'est que la somme des transformations dans les micromilieus. Il n'est pas possible non plus d'apprécier ici le rôle de la pression par rapport à celui de la température et de la durée.

Lors de la recristallisation des smectites en micas, la transformation minéralogique conduit à une réduction de l'espace interfoliaire d'environ 30%. Cette réflexion a conduit Powers (1959) puis Burst (1969) à distinguer deux et trois stades de deshydratation des shales, le troisième étant précisément le départ de l'eau interfoliaire des smectites et des couches gonflantes (assimilées à des couches à propriété smectitique) des interstratifiés (fig. 47).

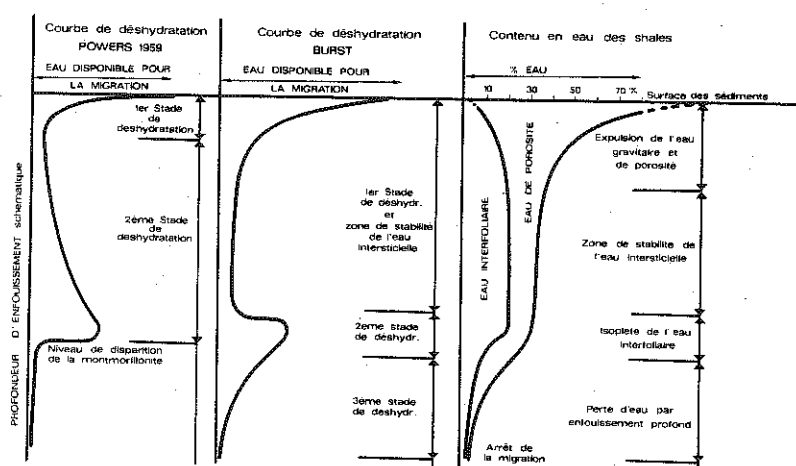


Figure 47 : Les stades de deshydratation des shales en fonction de la profondeur. Premier stade: départ de l'eau de porosité; 2ème stade: redistribution des fluides; 3ème stade: deshydratation des feuillets smectitiques (Burst (1969)). Pour l'auteur, le début de ce 3ème stade, appelé isopleth diagenétique d'énergie, augmente de profondeur avec la température. Ce fait est en apparence en contradiction avec le principe de Parmentier. Cependant si on considère qu'en Gulf Coast les gradients géothermiques sont les plus faibles dans le Plio-Pléistocène et normaux dans l'Eocène et le Crétacé de bordure, une faible profondeur et une faible température corrigées d'une longue durée, sont en accord avec une profondeur et une température plus élevées pourvu que la durée soit plus faible. Il ne s'agit plus alors d'un isopleth au sens de Burst, mais d'une thermo-isochronologie au sens de Cornelius.

Burst a comparé les profondeurs de la première apparition des interstratifiés avec les profondeurs du maximum de fréquence des gisements d'huile dans la Gulf-Coast. Constatant que la différence entre ces 2 profondeurs était assez constante, il a émis l'hypothèse que la deshydratation des smectites fournissait le "piston" nécessaire à la migration primaire des huiles brutes qui, par migration secondaire, allaient s'accumuler dans les réservoirs sus-jacents. Or la migration primaire ne peut avoir lieu que si la maturation de la matière organique est suffisante. Le début de la disparition des smectites correspondrait donc à un stade de maturation, celui de la fenêtre à huile potentielle (stade IV, FHP). Une transformation minéralogique est ainsi corrélée à un stade de maturation de la MO et en plus liée à une migration. Ceci explique le large usage de la disparition des smectites dans l'exploration pétrolière. Ceci confirme aussi le rôle d'indicateur diagénétique de cette transformation.

3 - Disparition des smectites: discussion.

Présence-absence des smectites

En diagenèse il est toujours dangereux de raisonner sur une donnée. L'absence de smectite dans une formation ne peut pas obligatoirement signifier que le stade IV (FHP) a été atteint. En effet des formations de même âge et de même niveau diagénétique peuvent présenter des smectites et une absence de celle-ci. Dans la plate-forme berriasio-valanginienne du Jura méridional, les smectites sont surtout abondantes sur le talus externe et la bordure de la plate-forme. Elle n'apparaît qu'en trace dans la partie tout à fait interne (fig. 48) (Darsac, 1983). Viéban (1983) avait constaté la même distribution dans l'Hauterivien-Barrémien de la même région. Dans le Jura central (environs de Neuchâtel-Suisse) le schéma de distribution de la smectite et de la kaolinite montre les mêmes tendances avec quelques modifications (fig. 49). (Adatte et Rumley, 1983). Dans ce Crétacé inférieur la présence et l'absence de smectite sont liées au milieu de dépôt par l'intermédiaire de l'hydrodynamisme et de la configuration de la barre ou des barres séparant plate-forme interne et plate-forme externe.

Disparition des smectites - rapports isotopiques

Dans une étude minutieuse de la zone de disparition des smectites dans le Miocène-Oligocène du Gulf-Coast, Hower et al. (1976) ont montré l'augmentation des feuillets micacés (illite) dans les feuillets gonflants, celle concomitante

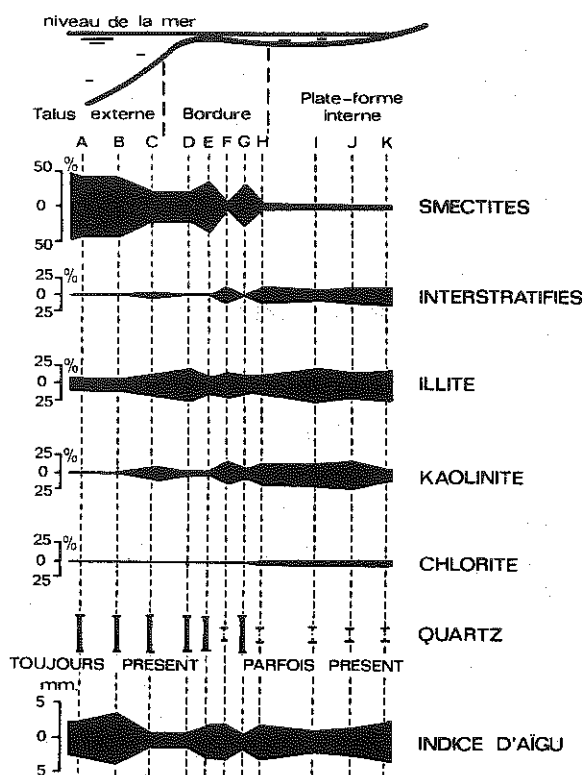


Figure 48 : La distribution des argiles dépend du facteur hydrodynamique dans la plate-forme berriaso-valanginienne du Jura méridional (d'après C. Darsac, 1983).

du K_2O , la diminution des feldspaths potassiques et de la chlorite. On remarquera que si jusqu'à 3'500 m environ des tendances se dessinent, au-dessous, toutes les valeurs sont stables avec la profondeur (fig. 50). Un tel comportement est attribué à un changement du milieu de dépôt plutôt qu'à des transformations diagenétiques. Si on corrèle en effet la calcite obtenue par diffraction au CaO mesuré sur roche totale, le coefficient linéaire est de + 0,969. Or ce CaO se corrèle négativement avec le K_2O par un coefficient de -0,845. Cela signifie que le Miocène est plus riche en calcite qui "dilue" les couches micacées et les feldspaths potassiques. Comme dans la formation inférieure, non seulement la calcite est faible mais les feldspaths potassiques ont disparu; l'augmentation du K_2O ne peut être attribuée

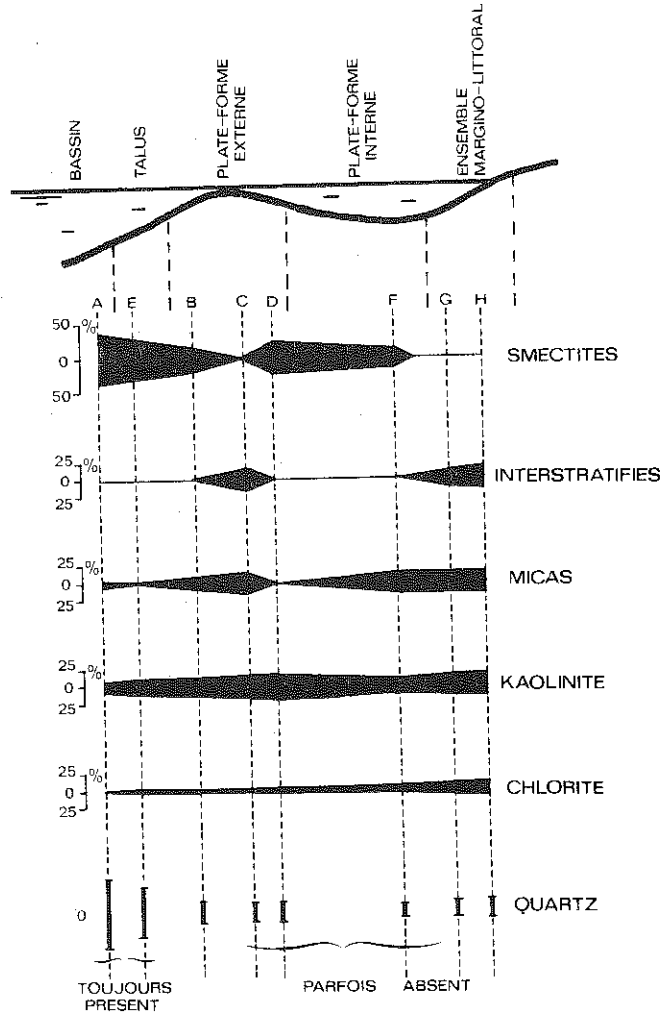


Figure 49 : Distribution des argiles en fonction du milieu de dépôt dans le Berriaso-valanginien des environs de Neuchâtel. Même phénomène que dans le Jura méridional (selon Adatte et Rumley, 1983).

qu'à l'augmentation des couches micacées. Celle-ci est particulièrement sensible dans les fractions fines où la corrélation entre K_2O et couches micacées est excellente. Cependant aussi bien K_2O que les couches micacées sont stables avec la profondeur. Tous ces faits sont en faveur non de transformations diagénétiques, mais d'un changement des conditions de dépôt, qui d'ailleurs est progressif, de la

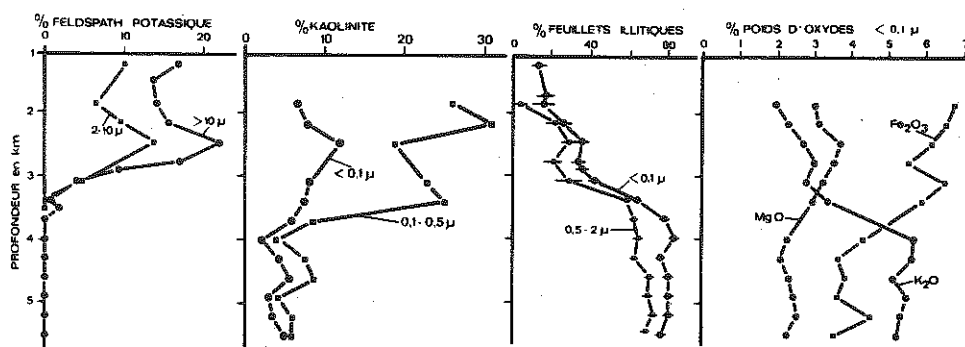


Figure 50 : d'après Hower et al.(1956) modifié.- Variations avec la profondeur. Diminution des feldspaths potassiques dans les fractions supérieures à $10\ \mu\text{m}$ et comprises entre $2\text{-}10\ \mu\text{m}$; diminution de la kaolinite dans 2 fractions fines; augmentation des feuillets micacés non gonflants (illite) dans les interstratifiés smectite-micas; augmentation concomitante du K_2O . On remarquera en général 2 groupes: l'un supérieur à $3000\ \text{m}$, l'autre inférieur à $4000\ \text{m}$ et une zone de transition entre 3 et $4000\ \text{m}$. Il peut aussi bien s'agir de l'effet de la diagenèse que de deux formations sédimentaires à l'origine déjà différente.

formation inférieure à la formation supérieure.

Sur les mêmes échantillons, Arronson et Hower (1976) ont dosé l'Argon radiogénique. Sur roche totale, les âges apparents calculés vont de $150\ \text{MA}$, à $1850\ \text{m}$, à $75\ \text{MA}$ à $3700\ \text{m}$. Un tel rajeunissement des âges apparents a déjà été décrit au front N des Alpes glaronnaises par Frey et al.(1973) mais pour la suite glauconite-stilpnomélane, de la diagenèse profonde à l'anchizone. Dans les deux exemples, le rajeunissement est dû à une perte d'Argon radiogénique. Cependant dans la fraction inférieure à $0,1\ \mu\text{m}$, dès que le taux de couches micacées dans l'interstratifié mica-smectite atteint 80% , l'Argon radiogénique augmente comme le K_2O si on les rapporte aux teneurs de la formation supérieure. Les âges calculés seraient de $18,4 \pm 2,0\ \text{MA}$ (fig. 51) et dateraient l'incorporation du K dans les feuillets gonflants. En fait si l'on tient compte que des teneurs mesurées en K et Ar radiogénique dans la fraction fine, on constate aussi un rajeunissement, donc une perte en Argon, ce qui serait dû à une perte d'Argon par transformation diagénétique. Les rapports isotopiques de l'oxygène (Yeh et Savin, 1977) ne permettent pas de trancher pour l'une ou l'autre hypothèse. On doit donc ici aussi constater que le rôle de la pression n'est pas abordé et que celui de la température est discuté, mais invoqué

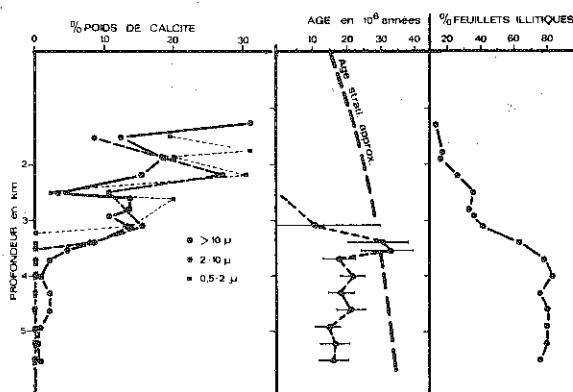


Figure 51 : d'après Arronson et Hower (1976) modifié, et Hower et al. (1976). Comparaison entre les teneurs en calcite par fraction, teneurs en feuillets non gonflants et âges déterminés par le K/Ar sur les feuillets non gonflants "néoformés".

uniquement pour les équilibres entre phase aqueuse interstitielle et phase solide pour les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. La part de la diagenèse et celle des différences de "l'héritage" (Milot, 1964) ne peut être faite que si l'on respecte les trois unités de Burst (cf. ci-dessus), c'est-à-dire si l'on trouve dans les équivalents latéraux moins enfouis de la formation inférieure le "faciès à smectite".

4 - Disparition des smectites: système ouvert - système fermé et corrélation domaines organique - minéral.

Dans le forage de Karlsefni (off shore du Labrador), du Glaciaire au Paléocène, on dispose des résultats sur les extraits organiques, les hydrocarbures liquides, les gaz adsorbés, la coloration des spores et pollens, la réflectance de la vitrinite-huminite, la minéralogie des fractions 2-16 μm et inférieures à 2 μm . L'ensemble de ces données a pu être cadré dans une analyse sismo-stratigraphique et comparé aux diagraphies différées importantes pour la diagenèse, tels le gamma-ray, le sonic, l'induction et la densité (Kübler et al. 1982).

Le fait le plus frappant est illustré par la progression anormale du pouvoir réflecteur R_o . Il est stable de la surface jusqu'à 2250 m, puis il augmente jusqu'à 4000 m selon une pente $R_o' = 0,0721 + 0,1707 z$, où z est la profondeur en km (fig. 52). Pour les extraits organiques on constate le même type de progression jusqu'à 2000 m environ, puis progression jusqu'à 3500 m. Au-dessous, la nature du kérogène et la stérilité des séries est la raison des faibles valeurs (fig. 53).

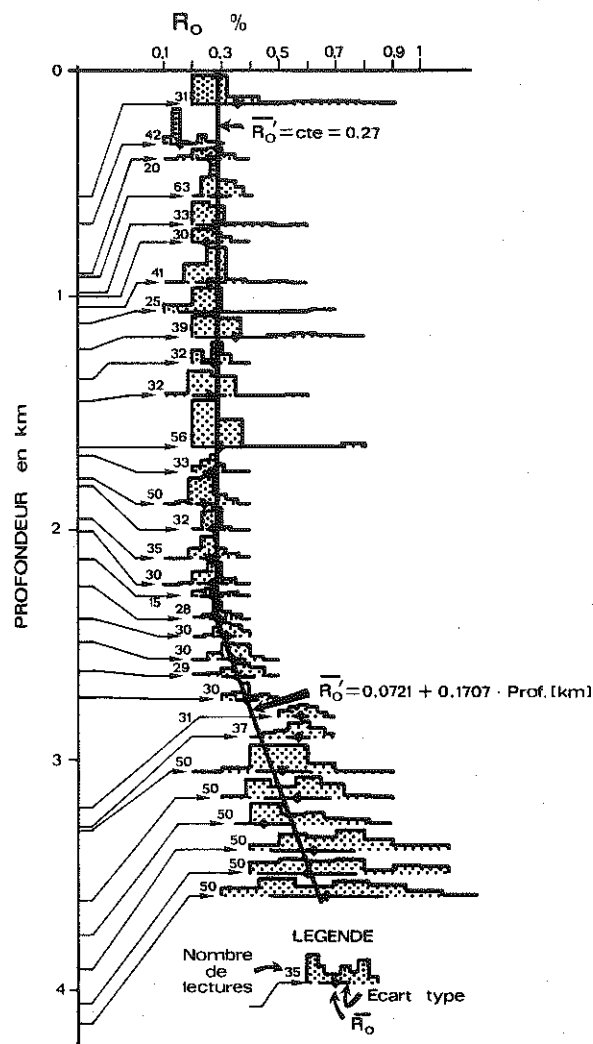


Figure 52 : Karlsefni H-13 Eastcan et al. off-shore du Labrador. Progression anormale du pouvoir réflecteur de l'huminite-vitrinite en fonction de la profondeur: zone de stabilité jusqu'à 2200 m environ, zone de progression normale au-dessous de cette cote. D'après Héroux et al. (1981).

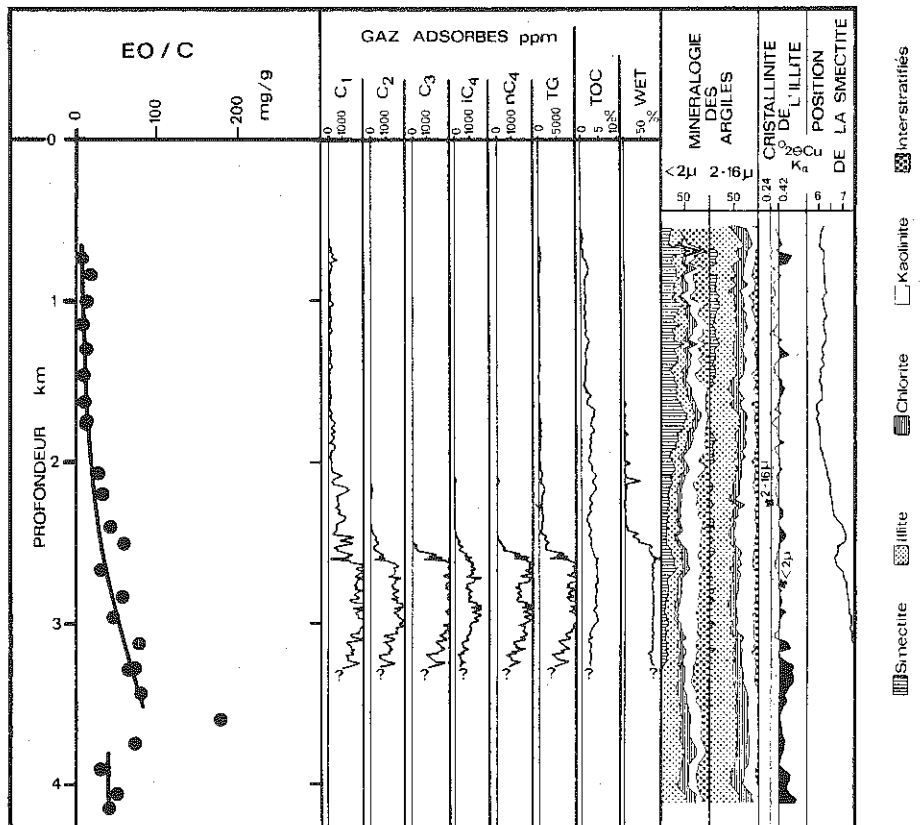


Figure 53 : Karlsefni, Eastcan et al. d'après Héroux et al. (1981).

Zones de stabilité de la surface jusqu'à 2 km environ pour les extraits organiques normalisés au carbone organique (EO/C) pour les gaz HC désorbés en ppm (Vol./Vol.) donc en $\mu\text{L/L}$, pour les smectites quantité et position du premier pic de diffraction. Au-dessous de 2 km, augmentation des EO/C; apparition du C₂, C₃, iC₄ et n-C₄, éthane, propane, normal et iso-butane; augmentation des gaz humides (WET) sur les gaz totaux; disparition progressive des smectites, migration du pic principal vers les micas; augmentation des interstratifiés et augmentation de la largeur de Scherrer des micas.

Pour les gaz adsorbés, la zone de stabilité s'étend jusqu'à 1800 m environ, puis les teneurs progressent par paliers parfois. Les smectites dans la fraction inférieure à 2 μm restent stables jusqu'à 1800, puis elles diminuent progressivement jusqu'à 3200 m où elles disparaissent. Ce phénomène est mieux illustré par la position du pic 001 qui, stable à 1,4 nm jusqu'à 1800 m, tend à migrer vers le pic

des micas jusqu'à 3200 m. On retrouve ici la zone de stabilité et la zone de transition de Burst (1969). Donc la majorité des paramètres organiques et minéraux présentent des tendances identiques. Cela signifierait que l'enfouissement et l'augmentation de la température n'exercent aucune influence jusqu'à environ 2000 m. Pourtant les logs densité et sonique (fig. 54) indiquent une très belle progression continue de la compaction jusqu'à l'entrée dans la zone sous-compactée.

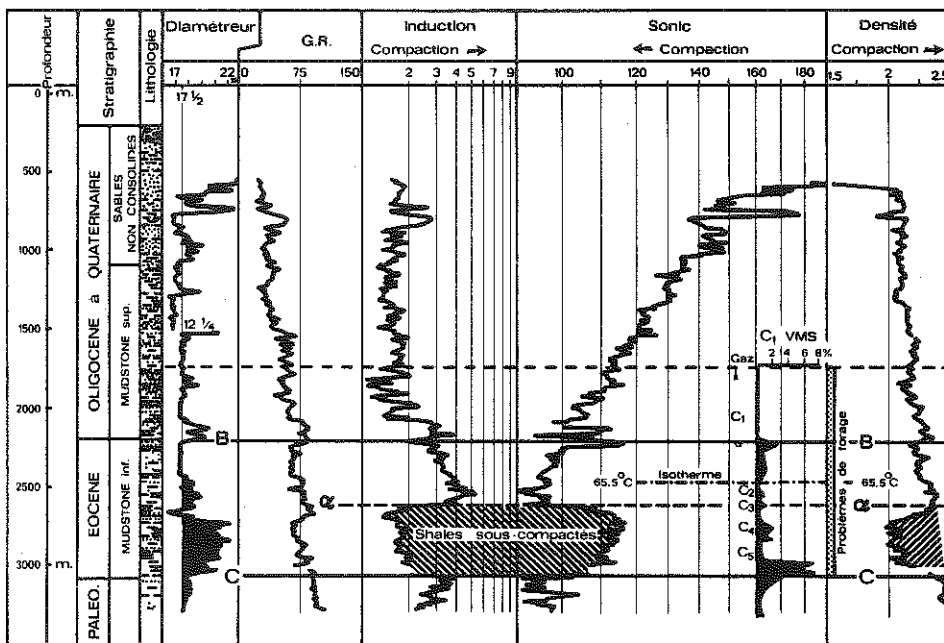


Figure 54 : Karlsefni H-13, Eastcan et al. Diagraphie différenciée. A noter l'augmentation continue du "sonic" (usec/feet) et du log densité jusque dans la zone de sous-compaction. Au contraire le log "induction" ne commence à augmenter qu'à partir de 2000 m environ. On notera l'échelonnement de l'apparition des gaz HC mesurés au dégazeur sur le chantier. La compaction est continue mais la salinité n'augmente qu'à partir de 1800 ou 2200 m environ, d'après Prim (1979) inédit.

La diminution du volume d'eau est confirmée par la mesure de la radioactivité naturelle (gamma-ray). Cependant le log induction est stable jusqu'à 2000 m, puis il augmente jusque dans la zone de sous-compaction. L'induction est une mesure de la salinité des eaux interstitielles. Celle-ci est stable jusqu'à 2000 m, puis elle augmente. Cela signifie que jusqu'à la profondeur de 2000 m l'eau de porosité est expulsée par compaction sans changement de composition chimique, entraînant avec elle les produits de réaction que l'augmentation de la température aurait pu produire. Ainsi vitrinite, extraits organiques et gaz adsorbés restent stables. Dès 2000 m les argiles créent un sceau qui, par effet de membranes, laisse passer les molécules d'eau et retient les ions. La salinité augmente progressivement, les smectites se transforment peu à peu et les produits des réactions thermotemporelles sont retenus. C'est la raison pour laquelle tous les paramètres organiques principaux commencent leur évolution normale avec la température à partir du "sceau". De l'exemple de Karlsefni on peut tirer plusieurs conclusions importantes pour la diagenèse. La pression n'intervient que pour expulser l'eau de porosité. Les volumes d'eau qui retournent à la mer sont considérables dans la zone de stabilité; ils retournent avec leurs ions, ce qui a une grande conséquence sur le calcul géochimique des bilans et des temps de résidence des éléments dans l'eau de mer. La vitrinite ne peut se former et évoluer que si les produits formés ne peuvent s'échapper. Ils provoquent alors des réactions secondaires dans le kérogène. Ceci confirme l'hypothèse de Karweil (1975) et est en accord avec les Ro plus grands dans les tourbes-lignites-charbons que dans les sables ou les grès. La capture des ions potassium par les feuillets smectitiques ne se produit que lorsque la salinité augmente. La zone de disparition des smectites, avec migration du pic, est aussi épaisse que celle de production des HC liquides, la FHP (stade IV). Le second stade de deshydratation de Burst (1969) est très progressif et par conséquent pas aussi marqué que l'auteur ne l'indique.

L'augmentation de la température est impuissante tant que le départ de l'eau de porosité et de ses ions se produit. Les conditions nécessaires pour ces stades précoces de diagenèse ne sont donc ni la pression, ni la température, mais la perméabilité. Celle-ci dépend de la lithologie et à Karlsefni la zone de stabilité qui est attachée à des faciès d' "inner à outer shelf" se termine avec les sédiments fins de pente ou bathyaux, interrompus par des sédiments de cônes profonds.

La lithologie fossile du milieu de dépôt (matière organique, matière minérale, texture, structure et eaux interstitielles) est si importante que, dans les stades moyens à évolués de la diagenèse, on a dû séparer les minéraux index d'après leur

Lithologie-hôte.

5 - La "cristallinité de l'illite" dans les premiers stades de la diagenèse.

D'un point de vue cristallographique raisonnable, l'illite n'existe pas et la cristallinité telle qu'elle est mesurée est un mauvais terme. Pourtant la largeur de Scherrer (LS) mesurée sur des pics de diffraction, centrés à 1,0 nm (10 Å), c'est-à-dire le premier pic des micas, a rendu bien des services dans la reconnaissance des stades moyens à profonds de la diagenèse. Cependant, comme toutes les autres mesures en géologie, même les plus sophistiquées, la LS ne peut être interprétée que si le contexte sédimento-structural est connu.

En fait, comme tout le monde le sait actuellement, la LS est représentative du grain moyen, éventuellement du domaine cohérent, de la présence en interstratification désordonnée de couches étrangères à celles des micas potassiques, comme par exemple de couches gonflantes smectitiques ou pyrophyllitiques, de couches à cations compensateurs sodiques c'est-à-dire paragonitiques, de feuillets à faible taux de substitution Si par Al (tétraédrique) et à substitution de Mg et de Fe (phengites) mais aussi de couches 2/2 chloritiques. Les méthodes ne manquent pas pour tenter de mieux préciser le problème cristallographique. Ainsi Weaver (in Weaver et al., 1971) mesure la LS sur des échantillons chauffés à 300°C pour éliminer l'influence des couches gonflantes. Rey et Kübler (1983) essaient de corréliser la LS avec les rapports de trois ou de quatre pics des édifices micacés pour tenter de trouver des précurseurs dans la diagenèse déjà aux micas phengitiques si abondants dans l'anchi- et l'épizone.

Par ailleurs, par un large consensus chez les cristallographes, l'augmentation des failles des cristallites de la diagenèse au métamorphisme, est admise quoique non prouvée par des mesures de détail. La taille des cristallites a une influence sur les intensités des pics harmoniques 00Z ; ainsi une muscovite de 20 µm a l'intensité du 3ème pic toujours plus forte que celle du premier pic. Cependant, dans une taille inférieure à 2 µm elle devient égale à plus faible que celle du premier pic. Pour tous ces faits il faut considérer la "cristallinité de l'illite" comme une approche pragmatique et constater qu'en général sa grandeur, exprimée par la largeur de Scherrer, décroît avec l'enfouissement et devient minimale dans les micas des granitoïdes.

Les échelles de références de la cristallinité ont été, à l'origine, des mesures sur la fraction inférieure à 2 µm (Weaver, 1961; Millot, 1964; Kübler, 1964, 1966;

Dunoyer, 1969). Dans les premiers stades de la diagenèse quand il y a encore co-existence des smectites, la LS peut être une mesure indirecte de la quantité de smectite dont le pic 002 élargit le pic des micas à 1,0 nm (fig. 55).

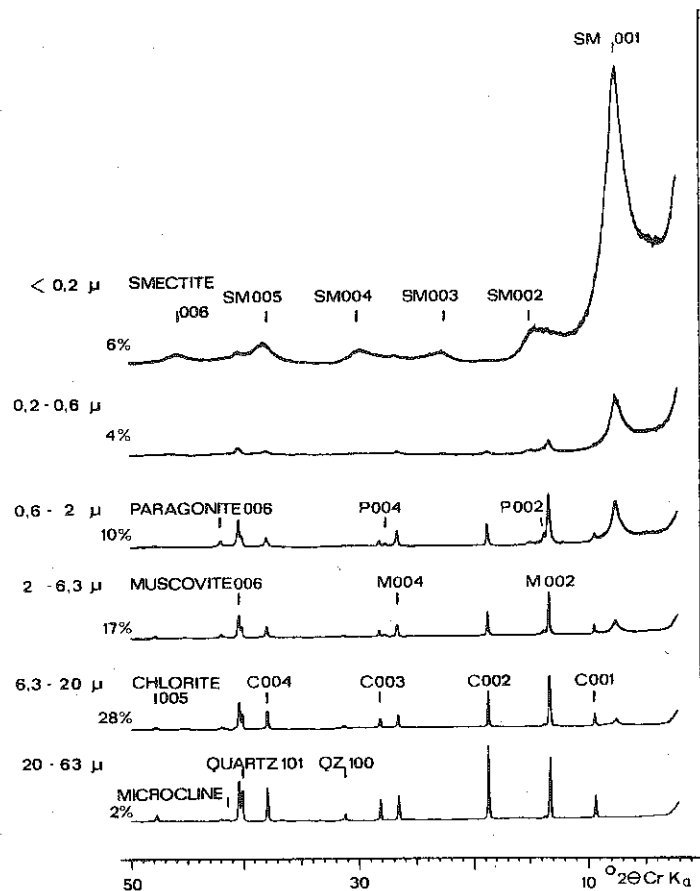


Figure 55 : Influence de la fractionnement granulométrique sur les associations minéralogiques déterminées par diffraction X (in Monnier, 1979). La largeur de Scherrer, LS (cristallinité de l'illite) est faible pour les muscovites détritiques de taille supérieure à 0,6 μ m. Si on mélange toutes les fractions inf. à 2 μ m, la largeur du pic 002 de la muscovite augmente par mélange mécanique avec la smectite. La LS est indirectement une mesure de la quantité de smectite de fine taille.

Elle peut être aussi une mesure de la fraîcheur des micas détritiques (fig. 52). Dans la colonne cristallinité de l'illite de Karlsefni, les micas de la formation supérieure ont une LS comprise dans l'anchizone, témoignant d'une faible altération des micas sur le continent d'origine et lors du transport. Lorsque les smectites se sont transformées en interstratifiés, la LS du pic à 1,0 nm augmente. Donc dans les premiers stades de la diagenèse du stade I au stade IV, si le stock détritique des micas témoigne d'une certaine fraîcheur, on doit trouver une augmentation de la LS ou, autrement dit, "une dégradation de la cristallinité de l'illite" avec la profondeur.

Par ailleurs, les micas et leurs interstratifiés ont surtout été étudiés dans les argiles ou argilites. Or ils sont ubiquistes, on les trouve dans les grès, les marnes, les calcaires et dolomies. Pour les isoler des carbonates consolidés, une attaque acide est indispensable. La moins mauvaise est une attaque à HCl 1N en forte agitation et minimum de temps. D'après les essais de Pochon (non publié) une attaque acide à 80°C, $\frac{1}{2}$ heure réduit la LS de 2,5 à 1,18° (2 θ CuK α). Après une seconde attaque la LS n'est plus que de 0,84° (2 θ CuK α). Le principal effet des attaques acides est de solubiliser les couches smectitiques. Dans les stades profonds de la diagenèse, l'attaque acide n'exerce plus d'influence sur la LS.

Les LS des échelles de référence ont été mesurées sur des préparations orientées, séchées à l'air. Des différences de degré hydrométrique peuvent entraîner des variations de 40% de la LS quand les interstratifiés sont riches en couches gonflantes. Ces variations s'estompent avec la diminution de la LS et elles deviennent nulles dès l'anchizone. Certains auteurs mesurent la LS sur les préparations traitées à l'éthylène glycol. D'après Pochon (1976, inédit), les différences sont importantes entre les deux mesures. La LS peut passer de 2,5 à 0,52, de 1,18 à 0,42 ou encore de 0,84 à 0,28° 2 θ CuK de l'état séché à l'air à la saturation à l'éthylène glycol. En fait, par ce traitement, on retrouve le noyau résistant des micas détritiques débarrassés par gonflement de leurs cortèges de couches smectitiques. Les différences entre les 2 états s'estompent avec la diagenèse.

En résumé, la LS ou "cristallinité de l'illite" peut être, dans les premiers stades de la diagenèse, une mesure :

- des conditions d'altération-transport donc de la "fraîcheur" du détritisme,
- de la quantité, dans la fraction inférieure à 2 μ m, de fractions inférieures à 0,6 et 0,2 μ m dans lesquelles smectites et interstratifiés micas-smectites dominent,

- de l'origine des détritiques, resédimentation d'argiles qui ont déjà subi un cycle d'altération ou de transformation,
- des conditions hydrodynamiques de dépôts qui imposent un tri granulométrique: paillettes de micas bien cristallisées dans les milieux de haute énergie, interstratifiés et smectites dans les milieux plus calmes.

En plus la LS augmente avec la profondeur par néoformation d'interstratifiés gonflants ou non.

6 - "Cristallinité de l'illite", diagenèse épi-anchizone.

Dès le stade IV, la LS diminue très généralement en se rapprochant du front du métamorphisme et ceci quelle que soit la lithologie. Cependant, dans les salinités diverses, la qualité de la perméabilité, la présence d'hydrocarbures lourds, de bitumes ou d'asphaltes, exercent encore une influence sur la LS soit en favorisant, soit en fossilisant les néoformations. C'est pourquoi la diminution de la LS dans la diagenèse profonde progresse en dents de scie mais avec des écarts qui s'amenuisent pour devenir très faibles dans l'anchizone. Ce dernier fait est du reste un des critères de définition de l'anchizone.

Pour définir l'anchizone et l'épizone par la LS, on a tenu compte de critères de la géochimie organique, de la minéralogie et de l'observation microscopique. Cependant les données de la LS ont varié avec les années et les diffractomètres. La vraie expression est une fraction d'angle mesurée à 1,0 nm (10 Å). Elle dépend bien entendu de la vitesse angulaire du goniomètre, du mode d'enregistrement graphique, de la largeur des fentes de convergence et divergence, de l'emploi ou non d'un monochromateur, de la discrimination des impulsions d'après leur hauteur, etc. Pour une vitesse angulaire de 2°/min, des fentes de 2°-0,2mm et 2°, filtre Ni, compteur proportionnel et discrimination, les "limites" de l'anchizone pour la raie à 1,0 nm, c'est-à-dire à 8,84 2 θ CuK α sont de 0,25 et 0,42°.

Diagenèse	Kübler 1964 mm	Kübler 1967 mm	Frey 1969 mm	Dunoyer 1969 mm	Kübler 1969 °2 θ
Anchizone	8,5	4,2	7,5	5,5 4,0	0,42
Epizone	5,0	2,5	4,0	3,5 2,5	0,25

Tableau 6 : Les limites de l'anchizone sont des limites de travail, comme on l'aura remarqué, la diminution de la LS est progressive sans rupture au point d'inflexion, de la diagenèse profonde aux schistes verts.

7 - Etalonnage de la LS par les minéraux index, la réflectométrie de la vitrinite, les stades des hydrocarbures fluides, par milieu géochimique.

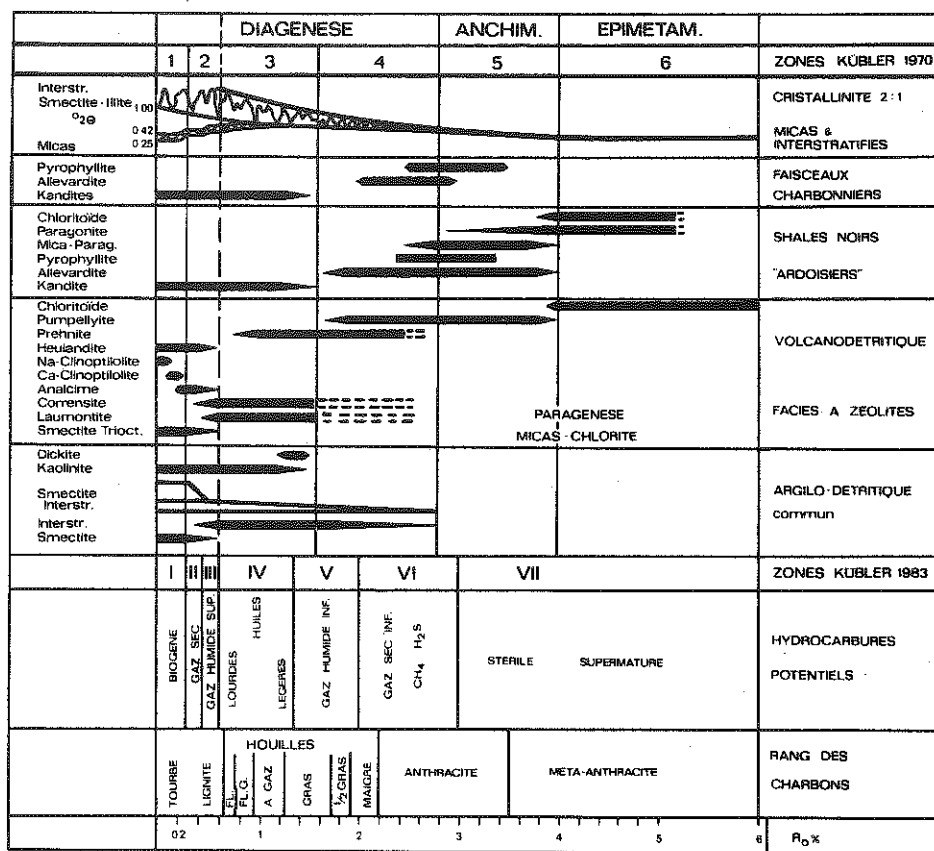


Figure 56 : Tableau d'équivalence entre les transformations minéralogiques: les minéraux index, par environnement sédimentaire et géochimique et le pouvoir réflecteur de la vitrinite. Dans les faciès à zéolite, la laumontite et la corrensite apparaissent déjà au passage de la zone III-IV, la prehnite peut débuter dans la zone IV, la pumpellyite apparaît dans la diagenèse profonde. D'après Kübler et al. (1979) modifié.

Cette figure est la compilation de résultats où sur le même forage on a pu mesurer par exemple: R_0 et la cristallinité, ou encore l'apparition ou la disparition d'un minéral index. Les paragenèses, dans la diagenèse, sont très différentes selon le milieu géochimique. C'est pourquoi il a fallu distinguer 4 milieux principaux:

- Le milieu argilo-détritique commun est par exemple celui de l'off-shore du Labrador qui est très représentatif d'une marge continentale mobile ouverte sur l'océan. On peut rattacher à ce milieu le Gulf Coast, depuis le Crétacé, pour une part le Viking Graben depuis le Jurassique, mais aussi certains complexes deltaïques comme la Mahakam ou le Niger. Ces milieux sont cependant moins ouverts sur l'océan ce qui améliore la préservation de la matière organique. Ils sont aussi caractérisés par l'apparition de l'allévardite (rectorite irrégulière). Dans ces milieux, pour une raison encore mal éclaircie, les salinités mesurées par diagrammes sont souvent plus faibles que la normale (sauf à proximité des systèmes salifères). Les zones sous-compactées sont fréquentes.

- Le milieu des shales noirs qui peuvent devenir ardoisiers, serait par exemple celui du Lias argileux d'Europe centrale, du Silurien argileux des confins du Maroc par l'Algérie, la Lybie jusqu'en Anatolie, celui des argiles noires du Jurassique atlasique algérien. Ce milieu est caractérisé par une matière organique d'origine continentale, une salinité faible et la présence d'allévardite puis de pyrophyllite.

- Le milieu des faisceaux charbonniers est très particulier dans l'Est de la France. Contrairement aux milieux précédents, la LS s'élargit avec la profondeur. Les micas s'altèrent, se transforment, pro parte, en allévardite puis en pyrophyllite. (fig. 57). Dans ce cas une "dégradation de la cristallinité" est justement le signe d'une diagenèse plus intense. C'est en tout cas ce que l'on constate dans le Westphalien D et plus jeune de Gironville. Cela rend un étalonnage de la LS par Ro impossible.

- Le milieu des volcano-détritiques, comme celui des Grès de Taveyannes des Alpes occidentales et des Apennins, est tout aussi défavorable à la LS. L'activité du Mg mais aussi du Fe est trop forte par rapport à celle du K; ces milieux dégradent les micas du reste peu abondants, rendant ainsi une corrélation absolument impossible entre les zéolites des faciès à zéolites-pumpellyite-prehnite et la LS. On remarquera que chaque fois qu'il est impossible d'utiliser la LS, il apparaît des minéraux index qu'on peut corrélérer avec Ro.

Dans le tableau de la figure 55, la limite supérieure de l'anchizone à $0,42^{0} 20\text{Cu K}\alpha$, est corrélée avec des Ro de 2,6 - 2,8% d'après des sondages de l'Ordovicien Silurien-Dévonien de l'Est du Canada (Québec et Provinces maritimes). La limite inférieure à $0,25^{0} 2\theta$ correspondrait à des Ro de $4,0 \pm 0,2 \%$. Les séquences étudiées appartiennent au milieu argilo-détritique commun. Il est peu raisonnable de faire correspondre ces limites à des températures tant qu'on ne connaît pas les temps de

résidence.

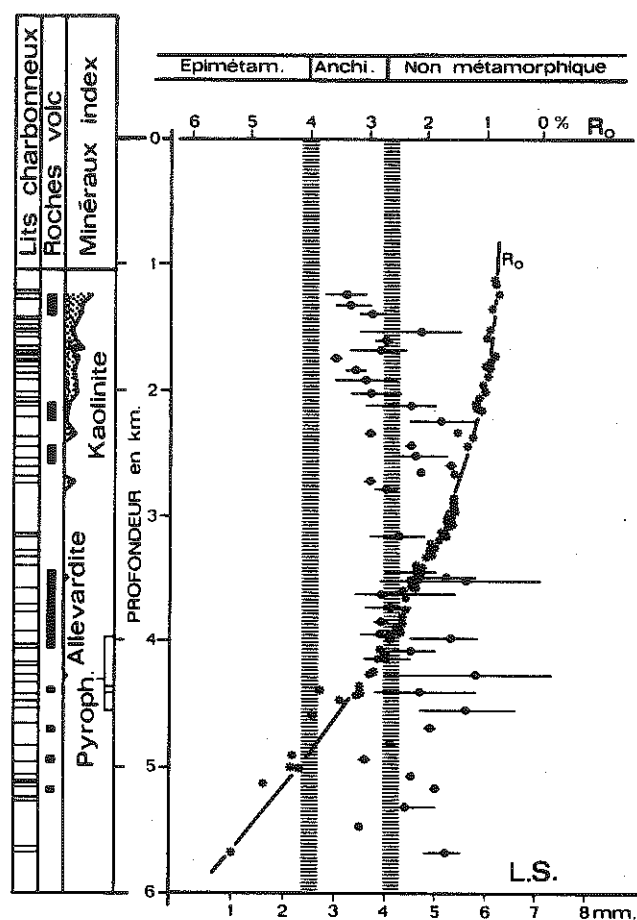


Figure 57 : Comparaison de la réflectance R_o dans les charbons et de la "crystallinité de l'illite" (largeur de Scherrer, échelle SNPA, 1967) dans le forage de Gironville, Lgi 101, d'après Alpern (1972) et Kübler (inédit). Contrairement à la règle, la LS augmente avec la profondeur, par disparition de la kaolinite, domaine d'existence des allévardites et pyrophyllites

8 - Faciès à zéolites et à pumpellyite-prehnite

D'après les observations principalement de Coombs (1954) dans les collines de Taringatura (Southland, Nouvelle Zélande), Fyfe, Turner et Verhogen (1958) ont défini le faciès à zéolites que Coombs (1961) a situé, par la suite, dans le cadre de son "métamorphisme d'enfouissement". Le faciès à laumontite était assimilé

à un faciès de métamorphisme zonal, de très faible degré et qui assurait la transition entre le faciès à analcime-heulandite et le faciès à pumpellyite-prehnite (Coombs, 1971; Winkler, 1967, 1970; Martini et Vuagnat, 1965, 1970; Coombs et al. (1959). Cependant pour Madsen et Murata (1970) la néoformation de la laumontite n'était pas due seulement à une augmentation de la température mais pouvait être contrôlée par la perméabilité et la composition chimique du sédiment. Kübler (1973b) remarquant l'association très fréquente corrensite-laumontite proposait de remplacer le faciès à laumontite par le faciès à laumontite-corrensite et le situait dans la diagenèse moyenne, c'est-à-dire le stade IV. Par la suite Hood et Castano (1974) mesuraient des réflectances de la vitrinite de 0,44 à 0,46 à Cache Creek et de 0,62% dans la région de Tejon en Californie pour la première apparition de la laumontite. De telles réflectances correspondent aux stades III et IV. Il était dès lors prouvé que la laumontite pouvait apparaître déjà dans la diagenèse moyenne et n'était pas uniquement le minéral index d'un métamorphisme zonal même faible. Dans les champs d'hydrocarbures de Niigata (Japon), Iijima et Utada (1969) décrivent la succession des associations caractéristiques clinoptilolite-smectite, analcime-disparition des smectites et apparition des premières laumontites, enfin laumontite-corrensite-albite, cette dernière association pour des températures actuelles de 100°C environ. En fait, selon la révision de Boles et Coombs (1977), les températures d'apparition de la laumontite dans la diagenèse d'enfouissement se situent entre 104°C Eocène-Miocène de Californie et 130°C à Cache Creek Crétacé, Greath Valley (Castaño et Sparks, 1974). La laumontite est aussi signalée dans les systèmes hydrothermaux par des températures actuelles de $75 \pm 5^{\circ}\text{C}$ (Seki et al., 1969). Dans ces systèmes, la pression est du type hydrostatique c'est-à-dire que la pression de fluide est beaucoup plus faible que la pression lithostatique: $p_f \ll p_g$. Les températures d'apparition dépendraient des pressions de fluide, en d'autres termes du rapport p_f/p_g . Dans les systèmes fissuraux p_f étant beaucoup plus petit que p_g , le remplacement de l'heulandite matricielle par de la laumontite fissurale, de laumontite par de la pumpellyite ou par de la pumpellyite-prehnite ou encore de l'analcime par de l'albite, est attribué par Boles et Coombs (1977) à un changement important de la pression de fluide. Les minéraux remplaçant les minéraux préexistants l'ont fait à des températures plus basses mais à des pressions plus faibles. Ce qui signifie en clair qu'à température constante, suivant la pression de fluide on peut avoir coexistence de l'analcime, laumontite, prehnite et même éventuellement de pumpellyite. Boles et Coombs (1977) expliquent ainsi la présence simultanée d'heulandite-prehnite, de laumontite-preh-

nite, de laumontite-pumpellyite dans la région de d'Hokonui (Nouvelle Zélande, Southland) et que les températures minimales calculées d'après l'enfouissement peuvent être aussi basses que 50 à 100°C pour la laumontite, 90 à 130°C pour la prehnite et 180 à 220°C pour la pumpellyite. Si l'on connaît la température, ces associations pourraient servir de paléoindicateurs de la pression de fluide ou alors le rapport pf/pg étant connu, de paléothermomètre. Dans ce domaine aussi, la connaissance des zones sous-compactées est capitale et on peut prévoir que les grauwackes à tendance basique dans lesquels ces faciès ont été reconnus, doivent être, par leur faible perméabilité matricielle, un lieu privilégié des sous-compactions.

C'est en tenant compte de l'ensemble de ces observations que nous avons fait débiter les corrensites au bas du stade II, la laumontite au passage du stade III à IV, la prehnite dans le stade IV et la pumpellyite dans le stade V (cf. tableau de la fig. 56). Pour la laumontite et la corrensite, les apparitions sont réparties d'après les pouvoirs réflecteurs de la vitrinite. Faute de données, cela n'est pas possible pour la prehnite, la pumpellyite, comme du reste pour la disparition des corrensite, laumontite, prehnite et pumpellyite.

9 - Le problème des phengites.

Les phengites ont été particulièrement étudiées ces 30 dernières années parce que leur composition serait dépendante des facteurs physiques externes du métamorphisme, c'est-à-dire de la pression et de la température. Elles seraient des indicateurs de thermo-barométrie. Or de nombreuses études récentes tendent à infirmer les interprétations que l'on a pu tirer de la composition des phengites en termes de métamorphisme de relativement haute pression et basse température, par exemple. Pour essayer de comprendre la raison de ces interprétations contradictoires, il convient de retourner à la définition même des phengites et aux moyens de les reconnaître.

Selon Bayley (in Brindley et Brown, 1980) Schaller (1950) a suggéré qu'il existait une série de micas dioctaédriques intermédiaires entre le pôle muscovite trisilicique et le pôle céladonite tétrasilicique. C'était là une définition cristallographique. Si la substitution du silicium par l'aluminium dans la couche tétraédrique diminuait, ou bien le déficit de charge du feuillet diminuerait, ou bien, s'il était constant et par définition -1, il faudrait qu'un cation divalent remplace l'aluminium trivalent dans la couche octaédrique. En fait, dans la céladonite le déficit de charge provient de la substitution de l' Al^{3+} par du Mg^{2+} , éventuellement

du Fe^{2+} dans la couche octaédrique, tandis que dans la muscovite le même déficit provient de la substitution d'un silicium tétravalent par un aluminium trivalent. Sur ce raisonnement cristallographique il était dès lors parfaitement clair qu'il suffisait de doser chimiquement le Si, Al, Mg et Fe dans ces micas dioctaédriques pour connaître les taux de substitution dans les couches tétra- et octaédriques. Foster (1956), par compilation d'un grand nombre d'analyses chimiques de micas dioctaédriques bien cristallisés, conclut à la réalité de la suite phengitique. On ne peut faire confiance à l'analyse chimique que si les micas isolés sont de grande pureté en l'absence de trace de quartz, magnétite, pyrite, chlorite, biotite, phlogopite et autres minéraux magnésiens, ferro- ou ferriques. Or dans les séries métamorphiques, chlorites, biotites, muscovites, paragonites, pyrophyllites sont des minéraux associés quasi obligatoires des phengites, suivant le faciès et le degré. Ce sont donc autant d'impuretés qui peuvent fausser l'interprétation des analyses chimiques globales. Dans la majorité des échantillons métamorphiques, la phase micacée n'étant donc pas isolée, il a fallu chercher des moyens de pallier à cette difficulté, l'un de ces moyens est la microanalyse par microsonde (sonde de Castaing). Cette technologie est parfaitement efficace pour des paillettes d'une taille suffisante (voir p.ex. Saliot, 1978; Goffé, 1982). Cependant les micas de la diagenèse profonde ou du métamorphisme très faible à faible, ont des tailles de l'ordre du micron ou de la dizaine de microns. En l'état actuel de la technologie, même avec un microscope électronique à balayage équipé de la microanalyse, l'analyse quantitative n'est pas encore possible et on doit toujours se contenter d'une analyse relative. Par ailleurs, dans chacune de ces analyses, seul le fer élémentaire total peut être dosé et les divers états d'oxydation du fer sont alors répartis par calcul sur la base d'une formule structurale idéale. C'est pourquoi de nombreuses tentatives ont été faites pour mesurer les degrés de substitutions à partir des données cristallographiques de la diffraction des rayons x. S'il n'est en effet pas possible de distinguer cèladonite de muscovite selon les pics de diffraction harmonique de 00Z, la différence des espaces réticulaires perpendiculaires à b_0 est suffisante. Elle est de $0,065 \text{ \AA}$ entre le d 060 de la cèladonite et celui de la muscovite $2 M_1$ (Tab. 7). Le déplacement de 060 ayant été corrélé à la teneur en Fe + Mg (Cipriani et al., 1968), on a calculé b_0 , établi des régressions entre b_0 et le taux de substitution, par exemple :

$$b_0 = 9,98 - 0,491 \cdot \text{RM} \quad \text{où} \quad \text{RM} = \text{FeO} + \text{MgO} + \frac{1}{2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

(Guidotti et Sassi, 1976), et utilisé directement b_0 calculé d'après d 060 comme

	001(3)	003(3)	0,60	b ₀ calc	
Muscovite 1 M	10,077	3,356	1,499	8,994	(1)
Muscovite 2 M ₁	10,014	3,351	1,499	8,994	(1)
Muscovite 2 M ₂	10,025	3,348 *	1,500	9,000 *	(1)
Muscovite 3 T	9,969	3,311**	1,502	9,012**	(1)
Céladonite 1 M	9,97	3,318	1,509	9,059	(1)
Glaucosite 1 M	10,1	3,33	1,511	9,066	(1)
Muscovite 2 M ₁	10,007	3,336	1,4992	8,996	(2)
Muscovite 2 M ₁	9,890	3,287	1,4960	8,9762	(2)
Muscovite 3 T	9,990	3,330**	1,500**	9,000**	(2)
Phengite	9,923	3,308	1,5064	9,0383	(2)

Tableau 7 : Comparaison des équidistances des micas dioctaédriques de référence. (1) compilations de Bayley (in Brindley et Brown, 1980), (2) de Borg et Smith (1969)*, ** assimilé à 060 (3) 001 et 002 deviennent 002 et 006 pour 2M.

indicateur "pétrogénétique" des conditions de p et T du métamorphisme (Sassi, 1972; Sassi et Scolari, 1974). Dans l'utilisation de b₀ l'accent était donc mis sur la variation de b₀ reliée à la substitution dans la couche octaédrique.

Toutes ces études cristallographiques avaient pour but la distinction d'un métamorphisme de haute pression d'un métamorphisme de haute température. Velde (1965a et b, et 1967a) avait en effet étudié la stabilité des polymorphes dioctaédriques, la substitution dans la couche octaédrique et démontré que dans la paire mica-feldspath potassique, la substitution de Si par Al augmentait avec la pression à T constante ou, à pression constante, diminuait avec la température (voir fig. 58). Cependant pélites et schistes métamorphiques présentent plus souvent l'association muscovite, chlorite, plagioclase que muscovite-feldspath potassique. C'est pourquoi Guidotti et Sassi (1976) ont étudié le taux de substitution céladonitique dans la paire muscovite-plagioclase (fig. 59). Sous l'effet d'un métamorphisme croissant, le Na substitue le K diminuant ainsi le d(002). Plusieurs droites de régression ont été calculées, liant Na/(Na+K) et le déplacement de 002 (Zen et Albee, 1964; Guidotti, 1974; Cipriani et al., 1968). La substitution sodique dépend de la température et de la pression (fig. 60). A pression constante et à température croissante, cette substitution passe par un maximum. La température du maximum dépend de la pression. Elle est plus basse pour les hautes pressions et plus élevée pour les faibles pressions. Dans la paire mica dioctaédrique-plagioclase, il intervient

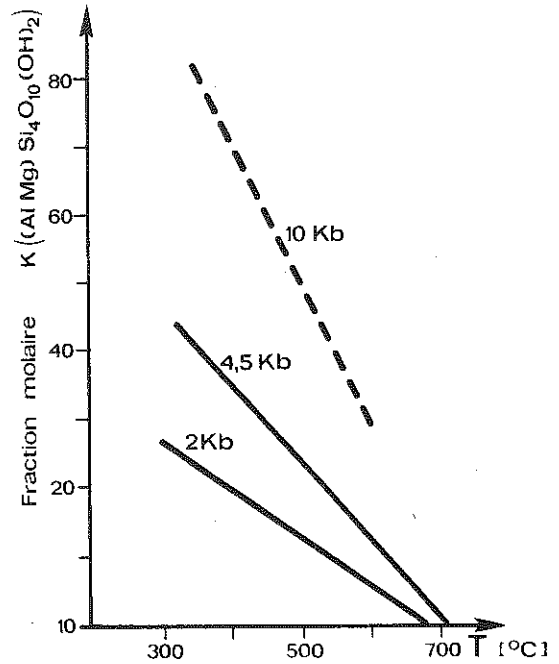


Figure 58 - Diminution de la substitution "céladonite" avec l'augmentation de la température pour 3 pressions différentes, selon Guidotti et Sassi (1976) et Velde (1965) pour la paire muscovite-feldspaths potassiques.

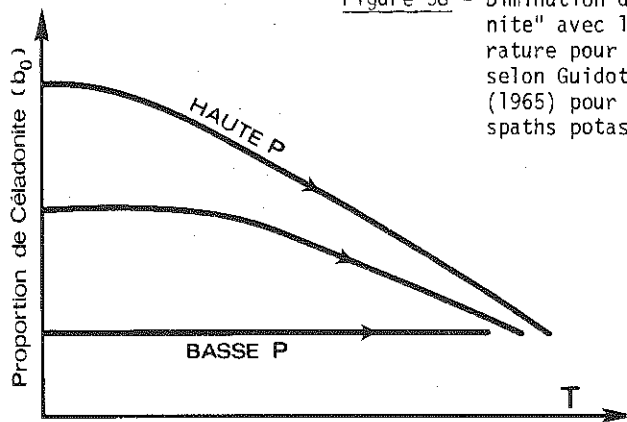


Figure 59 - Diminution de b_0 , donc de la substitution "céladonite" pour la paire muscovite-plagioclase et pour 3 pressions. (Guidotti et Sassi, 1976).

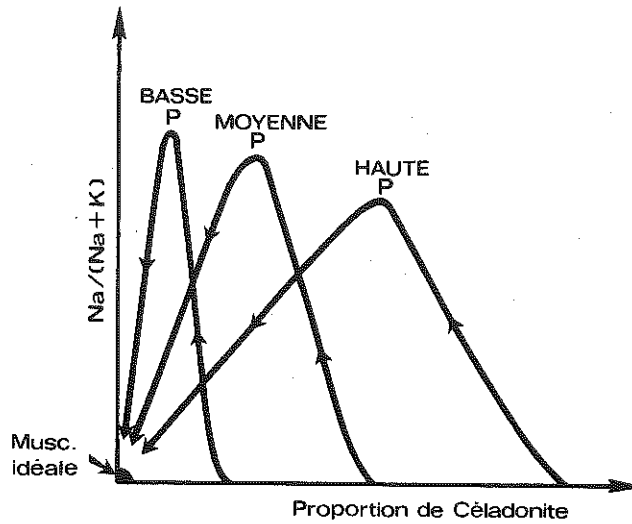


Figure 60 - Effet de l'augmentation de la température (flèches) sur la substitution "paragonitique" en relation avec la substitution "céladonitique" pour 3 pressions différentes. Selon Guidotti et Sassi, 1976.

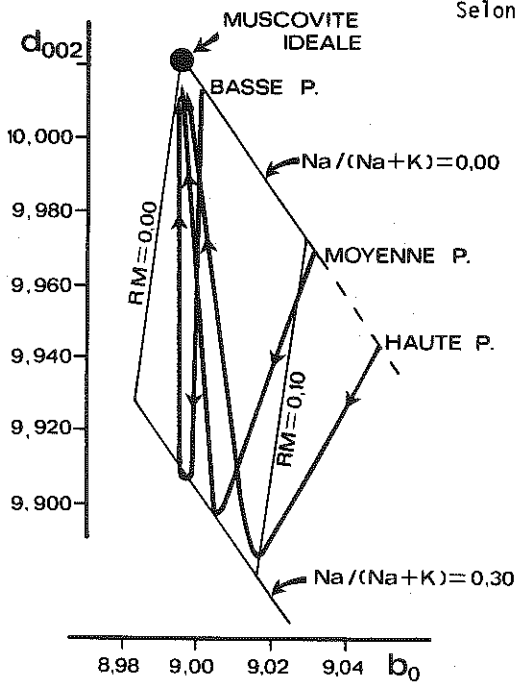


Figure 61 - Substitution "céladonitique" ($RM = \frac{1}{2} Fe_2O_3 + FeO + MgO$) et substitution "paragonitique" ($Na/(Na+K)$) en relation avec d_{002} et b_0 pour des températures croissantes (flèches) et pour 3 pressions. Ce schéma est valable pour la paire muscovite-plagioclase selon Guidotti et Sassi (1976)

donc 2 substitutions, la substitution "paragonite" et la substitution "phengite". La valeur de ces 2 substitutions a été appréciée par les données cristallographiques de 060 recalculées en b_0 et de 002 (fig. 61). Il existe une dernière complication dans cette paire, c'est que la substitution sodique n'est pas indépendante de la substitution phengitique. Elles sont en général en relation inverse. Enfin sur la base des rapports Fe^{3+}/Fe^{2+} , il a été suggéré l'existence de pôles ferriques dans les tri et dans les tétrasiliciques.

Des résultats récents montrent par exemple que la substitution paragonitique est indépendante du type de métamorphisme (Saliot, 1978). Les valeurs de b_0 dans le Paléozoïque et le Verrucano de Toscane ne dépendent pas de la pression mais de la composition et des associations minéralogiques des roches (Bertagnini et Franceschelli, 1982). La substitution cédronitique, calculée d'après b_0 et d'après les analyses à la microsonde, reflète la composition chimique de la roche plus que les paramètres physiques du métamorphisme dans les métapélites de Nurra (Sardaigne, Carmignani et al., 1982). L'utilisation des paramètres b_0 , 002 et des teneurs en Fe et Mg ne conduit pas à la distinction des divers types de métamorphisme si l'on ne tient pas compte de la composition des roches.

Par contre en n'utilisant que la paire muscovite-feldspath potassique, en se restreignant au dosage le plus précis possible de la substitution Al-Si tétraédrique, les différents types de métamorphisme peuvent être reconnus (Saliot, 1978; Goffé, 1982). D'un point de vue théorique, on s'affranchit des complications de la substitution paragonitique et du contenu exact des substitutions dans la couche octaédrique. Ceci n'exclut pas que la paire mica-plagioclase puisse aussi donner des résultats pour autant que l'on compare des roches de compositions strictement identiques. On remarquera que la plupart des micas de la diagenèse profonde de l'anchizone et des premiers termes de l'épizone doivent avoir une composition phengitique d'après le spectre de diffraction de la série harmonique 001 en valeur de d et en intensités relatives (Rey et Kübler, 1983).

Remerciements

Je tiens à remercier le Fonds des Publications de la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel qui m'a aidé financièrement pour la réalisation des illustrations de ce texte.

- ABELSON, P. H. (1963): Organic geochemistry and the formation of petroleum: 6th World Petroleum Cong. Proc., Frankfurt am Main, sec. 1, 397-407.
- ADATTE, Th. & RUMLEY, G. (1983): Microfaciès, micropaléontologie, minéralogie, stratigraphie et évolution des milieux de dépôts de la plate-forme bérriasovalanginienne des régions de Ste-Croix (VD), Cressier et du Landeron (NE). -Diplôme, Inst. Geol. Univ. Neuchâtel.
- ALBRECHT, P. & OURISSON, G. (1969): Diagenèse des hydrocarbures saturés dans une série sédimentaire épaisse (Douala, Cameroun). -Géochim. cosmochim. Acta, 33, 138-142.
- ALPERN, B. (1970): Classification pétrographique des constituants organiques fossiles des roches sédimentaires. -Rev. Inst. franç. Pétrole 25/11, 1123-1267.
- ALPERN, B. & CHEYMOL, D. (1978): Réflectance et fluorescence des organolastes du Toarcien du bassin de Paris en fonction de la profondeur de la température. -Rev. Inst. franç. Pétrole 33/4, 515-535.
- ALPERN, B., DURAND, B., ESPITALIE, J. & TISSOT, B. (1972): Localisation, caractérisation et classification pétrographique des substances organiques sédimentaires fossiles. -Adv. org. Geochem. 1971, 1-28 (Pergamon Press, Oxford/Braunschweig).
- ARONSON, J., HOWER, J., (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 2. Radiogenic argon evidence. -Bull. geol. Soc. Amer. 87, 738-744.
- ASAKAWA, T. & FUJITA, Y. (1979): Organic metamorphism and hydrocarbon generation in sedimentary basins of Japan. -CCOP, Proceed. of the Seminar on Generation and Maturation of Hydrocarbons in Sedimentary Basins, 142-162.
- ATHY, L. F. (1930): Density, porosity and compaction of sedimentary rocks. -Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol. 14,1.
- BARKER, Charles E. (1983): Influence of time on metamorphism of sedimentary organic matter in liquid-dominated geothermal systems, western North America. -Geology 11, 384-388.
- BERTAGNINI, A., & FRANCESCHELLI, M., (1982): The b_0 spacing of muscovite and assemblage in slates from Mt. Argentario (southern Tuscany). -N. Jb. Mineral. [Mh.] 11, 495-505.
- BLANQUART, P. & MERIAUX, E. (1975): Etude comparative du pouvoir réflecteur de veines, passées, lits, veinules, filets et grains de matière organique dispersée dans quelques sédiments du bassin houiller du Nord et du Pas-de-Calais. -Colloq. int. Pétrogr. Matière organique des Sédiments, CNRS (Paris), 15-17 sept. 1973, 27-39.
- BOLES, J. R. & COOMBS, D. S., (1977): Zeolite facies alteration of sandstones in the Southland Syncline, New Zealand. -Amer. J. Sci. 277, 982-1012.
- BORG, I. Y. & SMITH, D. K. (1969): Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. The Geological Society of America, Boulder.

- BOSTICK, N. H. & FOSTER, J. M. (1975): Comparison of vitrinite reflectance in coal seams and in kerogen of sandstones, shales, and limestones in the same part of a sedimentary section. -Colloq. int. Pétrogr. Matière organique des Sédiments, CNRS (Paris), 15-17 sept. 1973, 14-25.
- BRINDLEY, G. W. & BROWN, G. eds. (1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineral. Soc. London (Monograph. 5.)
- BURST, J. F. (1959): Postdiagenetic clay mineral environmental relationship in the Gulf Coast Eocene. -Clays and Clay Miner. (6th. Nat. Conf., 1957), 327-341.
- (1969): Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. -Bull. amer. Assoc. Petroleum-Geol. 53, 73-93.
- CARMIGNANI, L., FRANCESCHELLI, M., PERTUSATI, P. C., MEMMI, I. & RICCI, C. A. (1982): An example of compositional control of the celadonitic content of muscovite and the incombining of biotite in metapelites (Nurra, MW Sardinia). -N. Jb. Miner. Mh. 7, 289-311.
- CASTANO, J. R. & SPARKS, D. M. (1974): Interpretation of vitrinite reflectance measurements in sedimentary rocks and determination of burial history using vitrinite reflectance and authigenic minerals. Geol. Soc. America Spec. Paper 153, 3-52.
- CHILIGARIAN, G. V. & RIEKE, H. H. (1976): Compaction of argillaceous sediments. In: Fertil, W. H. Abnormal formation pressures. Developments in Petroleum Science, 2. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 49-100.
- CIPRIANI, C., SASSI, F. P. & VITERBO-BASSANI, C. (1968): La composizione delle miche chiare in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico. -Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol. 24, 153-187.
- COMBAZ, A., BELLET, J., POULAIN, D., CARATINI, CL. & TISSOT, B. (1977): Etude microscopique de la matière organique de sédiments quaternaires de Mer de Norvège. In: Orgon 1, Mer de Norvège, Géochimie organique des sédiments marins profonds, CNRS (Paris), 139-175.
- CONNAN, J. (1974): Time-temperature relationship in oil genesis. -Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol. 58, 2516-2521.
- COOMBS, D. S. (1954): The nature and alteration of some triassic sediments from Southland, New Zealand. -Trans. r. Soc. New Zealand 82, 65-109.
- (1971): Present status of the zeolite facies, in Molecular sieve zeolites. 1: Advances in chemistry ser 101. -Am. Chem. Soc. 317-327.
- COOMBS, D. S., ELLIS, A. J., FYFE, W. S. & TAYLOR, A. M. (1959): The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. - Geochim. cosmochim. Acta 17, 53-107.
- CORNELIUS, C.-D. (1975): Geothermal aspects of hydrocarbon exploration in the North-Sea Area. Norges geol. Unders. 316, 29-67.

- DALLMUS, K. F. (1958): Habitat of oil. *Mem. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 36, 2071-2124.
- DARSAC, C. (1983): La plate-forme bérriaso-valanginienne du Jura méridional aux massifs subalpins (Ain - Savoie). -Thèse, Grenoble, 316.
- DOW, W. G. (1978): Petroleum source beds on continental slopes and rises. -*Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.* 62, 1584-1606.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1964): Les argiles du Crétacé supérieur dans le bassin de Douala (Cameroun): problèmes de diagenèse. -*Bull. Serv. Carte géol. Als-Lorr* 17 (4): 287-310.
- (1969): Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme. - Thèse Univ. Strasbourg (Mém. Serv. Carte géol. Als-Lorr. 29, 320).
- (1970 a): The birth and development of the concept of diagenesis (1866-1966). -*Earth-Sci. Rev.* 4, 153-201.
- (1970 b): The transformation of clay-minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. -*Sedimentology* 15, 281-346.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G., FERRERO, J. & KUBLER, B. (1968): Sur la cristallinité de l'illite dans la diagenèse et l'anchimétamorphisme. -*Sedimentology* 10, 137-143.
- ENGELHARDT, W. v. (1960): Der Porenraum der Sedimente - Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen, Bd. 2. Springer-Verlag Berlin.
- FABER, E., SCHOELL, M. & STAHL, W. (1981): Geochemische Untersuchungen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Bohrung Vorder Riss. 1 *Geologica bavar.* (à paraître).
- FERTL, W. H. (1980): Les études de densité d'argile et leurs applications. In: Textes réunis par G. D. HOBSON: Nouveaux aspects de la géologie du pétrole (2), SCM, Paris, 89-121.
- FOSTER, M. D. (1956): Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis on the basis of their charge relations. -*Bull. U.S. geol. Surv.* 1036-D, 57-67.
- FOSCOLOS, A. E. & KODAMA, H. (1974): Diagenesis of clay minerals from Lower Cretaceous shales of north eastern British Columbia. -*Clays and Clay Miner.* 22, 319-335.
- FREY, M. (1969): Die Metamorphose des Keupers von Tafeljura bis zum Lukmaniergebiet. -*Matér. Carte géol. Suisse* [n. s.] 137, 160.
- FREY, M. & HUNZIKER, J. C. (1973): Progressive niedriggradige Metamorphose glaukonitführender Horizonte in den helvetischen Alpen der Ostschweiz. - *Contr. Mineral. Petrol.* 39, 185-218.
- FUEX, A. N. (1977): The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. -*J. geochem. Explor.* 7, 155-188.
- FYFE, W. S., TURNER, F. J. & VERHOOGEN, J. (1958): Metamorphic reactions and metamorphic facies. -*Mem. Geol. Soc. America*, 73.

- GOFFE, B. (1982): Définition du faciès à Fe Mg carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de Hp-Bt dans les métasédiments alumineux. Thèse Université Pierre et Marie Curie Paris.
- GUIDOTTI, C. V. & SASSI, F. P. (1976): Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. - N. Jb. Mineral [Abh.] 127, 97-142.
- GUEVEN, N. (1971): The crystal structures of 2M1 phengite and 2M1 muscovite. - Z. Kristallogr, Kristallgeom. 134, 196-212.
- HEDBERG, H. D. (1936): Gravitational compaction of clays and shales. - Americ. J. Sci. 231-241.
- HEROUX, Y., BERTRAND, R., CHAGNON, A., CONNAN, J., PITTION, J.-L. & KUBLER, B. (1981): Evolution thermique et potentiel pétrologène par l'étude des kérogènes, des extraits organiques, des gaz adsorbés, des argiles, du sondage Karlsefni H-13, (Offshore Labrador Canada). - Canad. J. Earth Sci. 18/12, 1856-1877.
- HOOD, A. & CASTANO, J. R. (1974): Organic metamorphism. Its relationship to petroleum generation and application to studies of authigenic minerals. - Bull. Coordinating Comm. Offshore Prospecting Tech. 8.
- HOOD, A. & GUTJAHR, C. C. M. (1972): Organic metamorphism and the generation of petroleum. - Paper read ann. meet. Geol. Soc. America, Nov. 1972, Minneapolis.
- HOOD, J., GUTJAHR, C. C. M. & HEACOCK, C. L. (1975): Organic metamorphism and the generation of petroleum. - Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 59, 986-996.
- HOWER, J., ESLINGER, E. V., HOWER, M. E. & PERRY, E. A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. - Bull. geol. Soc. Amer. 87, 725-737.
- HUBBERT, M. K. (1940): The theory of ground-water motion. - J. Geol. 48, 785.
- HUCK, G. & PATTEISKY, K. (1964): Inkohlungsreaktionen unter Druck. - Fortschr. Geol. Rheinl. und Westf. Ges. 12, 551-558.
- IJIMA, A. & UTADA, M. (1969): Present-day zeolitic diagenesis of the Neogene geosynclinal deposits in the Niigata Oil field, Japan. - Adv. in chemistry series 101, 342-349.
- JACOB, H. (1967): Petrologie von Asphaltiten und asphaltischen Pyrobitumina. - Erdeol. u. Kohle 20, 393-400.
- JAMES, A. T. (1983): Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. 67, 1176-1191.
- JOHNS, W. D. & SHIMOYAMA, A. (1972): Clay minerals and petroleumforming reactions during burial and diagenesis. - Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol. 56, 2160-2167.
- KARWEIL, J. (1956): Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der Physicalischen Chemie. - Z. dtsh. geol. Ges. 107, 132-139.

- KARWEIL, J. (1975): The determination of paleotemperatures from the optical reflectance of coaly particles in sediments. Colloque Intern. Pétrogr. matière organique des sédiments. CNRS, Paris, 15 - 17 sept. 1973, 195-203.
- KUBLER, B. (1964): Les argiles indicateurs de métamorphisme. -Rev. Inst. franç. Pétrole 19, 1093-1112.
- (1966): La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. In: Colloque sur les étages tectoniques. A la Baconnière, Neuchâtel, 105-122.
- (1967): Anchimétamorphisme et schistosité. -Bull. Cent. Rech. Pau- SNPA 1, 259-278.
- (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite: état des progrès réalisés ces dernières années. -Bull. Cent. Rech. Pau- SNPA 2, 385-397.
- (1969): Crystallinity of illite. Detection of metamorphism in some frontal part of the Alps. Referate der Vorträge auf der 47. Jahrestagung der deutsch. mineral. Ges. 29-40.
- (1979): Adsorbed gases, C_1 to C_4 in relation to petroleum exploration. In: Generation and maturation of hydrocarbons in sedimentary basins. Proceeding of the Seminar held in Manila, Technical Publication No 6, 81-97.
- (1980): Les premiers stades de la diagenèse organique et de la diagenèse minérale. 2ème partie: Zonéographie par les transformations minéralogiques, comparaison avec la réflectance de la vitrinite, les extraits organiques et les gaz adsorbés. -Bull. Ver. schweiz. Petroleum-Geol. u. -Ing. 46, 110, 1-22.
- KUBLER, B., BETRIX, M.-A. & MONNIER, F. (1979): Les premiers stades de la diagenèse minérale, une tentative d'équivalence. 1ère partie: Zonéographie par la maturation de la matière organique. -Bull. Ver. schweiz. Petroleum-Geol. u. -Ing. 45, 108, 1-22.
- KUBLER, B., CRAMEZ-DIAZ, C., BERTRAND, R. & DESJARDINS, M. (1982): Les hydrocarbures gazeux adsorbés dans les sédiments: leur utilisation en exploration pétrolière. Notes Mem. Total. Cie franç. Pétroles (CFP). 13, 50.
- KUBLER, B., PITTION, J. L., HEROUX, Y., CHAROLLAIS, J. & WEIDMANN, M. (1979): Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite dans quelques roches du Jura, de la Molasse et des Nappes préalpines, helvétiques et penniques. (Suisse occidentale et Haute-Savoie) -Eclogae geol. Helv. 72/2, 347-373.
- LE TRAN, K., CONNAN, J. & DE LA PASTURE, B. M. (1974): Diagenesis of organic matter and occurrence of hydrocarbons and hydrogen sulfide in the SW Aquitaine Basin (France). -Bull. Cent. Rech. Pau- SNPA, 8, 111-137.
- LIPPMANN, F. (1977): The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals. N. Jb. Miner. Abh. 130, 243-263.
- (1979): Stabilitätsbeziehungen der Tonminerale. N. Jb. Miner. Abh., 136, 287-309.

- LOPATIN, N. V. (1971): Temperature and geologic time as factors in coalification. Akad. Nauk. URSS, ser. geol. Izvestiya, 3, 96-106. English transl. by N. W. BOSTICK.
- MADSEN, B. M & MURATA, K. J. (1970): Occurrence of laumontite in Tertiary sandstones of the central Coast Ranges, California. -Geol. Surv. Prof. paper 700-D, 188-195.
- MAGARA, K. (1980): Migration et accumulation du pétrole. In: Textes réunis par G. D. Hobson: Nouveaux aspects de la géologie du pétrole (2), SCM, Paris, 9-50.
- MARTINI, J. (1968): Etude pétrographique des Grès de Taveyanne entre Arve et Giffre (Haute-Savoie, France). -Bull. suisse Minéral. Pétrogr. 48, 539-654.
- MARTINI, J. & VUAGNAT, M. (1965): Présence du faciès à zéolites dans la formation des "grès" de Taveyanne (Alpes franco-suisse). Bull. suisse Minéral. Pétrogr. 45, 281-293.
- (1970): Metamorphose niedrgrist temperierten Grades in den Westalpen. -Fortschr. Mineral. 47, 52-64.
- MILLOT, G. (1964): Géologie des argiles. Masson, Paris, 499.
- (1970): Geology of clays. Springer, Berlin.
- MONNIER, F. (1979): Corrélations minéralogiques et diagenèse dans le bassin molassique suisse. -Thèse, Université Neuchâtel.
- (1982): Thermal diagenesis in the Swiss molasse basin: implications for oil generation. - Canad. J. Earth Sci. 19/2, 328-342.
- NEGLIA, S. (1979): Migration of fluids in sedimentary basins. -Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol. 63, 575-597.
- PHILIPPI, G. T. (1965): On the depth, time and mechanism of petroleum generation. -Geochim. cosmochim. Acta, 29, 1021-1049.
- POCHON, M. (1978): Origine et évolution des sols du Haut-Jura suisse. - Mem. Soc. Helv. Sc. Nat. 90, 190.
- POWERS, M. C. (1959): Clay diagenesis in the Chesapeake Bay area: in Clays and Clay Minerals, Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, pub. 327, 68-80.
- (1967): Fluid release mechanisms in compacting marine mud rocks and their importance in oil exploration. -Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol. 51, 1240-1253.
- PRIM, M. (1979): Pressions anormales et matière organique. Rapport interne C.F.P. TED/DE/SUB. 16.
- PUSEY, III, W. C. (1973): How to evaluate potential gas and oil source rock. -World Oil 176/5, 71-75.
- RAYNAUD, J. F. & ROBERT, P. (1976): Les méthodes d'étude optique de la matière organique. -Bull. Cent. Rech. Pau- SNPA 10, 109-127.

- REY, J-Ph. & KUBLER, B. (1983): Identification des micas des séries sédimentaires par diffraction X à partir de la série harmonique (001) des préparations orientées. - *Schwiez. Min. Petr. Mitt.* 63/1 sous presse.
- RIEKE, H. H. & CHILIGARIAN, G. V. (1974): *Compaction of argillaceous sediments.* Elsevier, Amsterdam. (Developments in Sedimentology 16).
- RUMEAU, J. L. & SOURISSE, C. (1975): Urengoy, gisement géant de gaz précoces. - SNAP, rapport interne.
- SALOT, P. (1978): *Le métamorphisme dans les Alpes françaises.* Thèse Université Paris-Sud-Centre d'Orsay.
- SASSI, F. P. (1972): The petrologic and geologic significance of the b_0 value of potassic white micas in low-grade metamorphic rocks. An application to the Eastern Alps. - *Tscherm. mineral. petrogr. Mitt.* 18, 105-113.
- SCHALLER, W. T. (1950): An interpretation of the composition of high-silica sericites. - *Mineral. Mag.* 29, 407-415.
- SCHOELL, M. (1980 a): *Géologie du pétrole: analyses isotopiques du carbone et de l'hydrogène dans la recherche d'huiles et de gaz naturels.* - Neuchâtel, 3ème Cycle romand des Sciences de la Terre.
- (1980 b): The hydrogen and carbon isotopic composition of the methane from natural gases of various origins. - *Geochim. cosmochim. Acta*, 44, 649-661.
- SEKI, Y., ONUKI, H., OKUMURA, K. & TAKASHIMA, I. (1969): Zeolite distribution in the Katayama geothermal area, Onikobe, Japan. - *Jap. J. Geol. Geogr.* 40, 63-79.
- STAHL, W. J. (1977): Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. - *Chem. Geol.* 20, 121-149.
- STAHL, W. J., FABER, E., CAREY, B. D. & KIRKSEY, D. L. (1981): Near-surface evidence of migration of natural gas from deep reservoirs and source rocks. *Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.*
- STAPLIN, F. (1969): Sedimentary organic matter. Organic metamorphism and oil gas occurrence. - *Bull. canad. Petroleum Geol.* 17/1, 47-66.
- STORER, (1959): *Costipazione dei sedimenti argillosi nel bacino Padano. O Giacimenti Gassiferi dell'Europa Occidentale.* Vol. 2. *Accademia Nazionale dei Lincei.* Roma.
- TEICHMUELLER, M. (1971): Anwendung kohlenpetrographischer Methoden bei der Erdöl-Erdgasprospektion. - *Erdöl u. Kohle* 24, 69-76.
- TEICHMUELLER, M. & JUCH, D. (1978): Kohlenpetrologische Methoden bei der Untersuchung eines Gas- und Kohlenausbruchs. - *Glückauf-Fortschr.* 1, 21-31.
- TERZAGHI, K. (1955): *Erdbaumechanik.* Wien 1925. - Influence of geological factors on the engineering properties of sediments. *Econ. Geol.* 50. Anniversary Vol. 557.

- TISSOT, B. (1969): Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments; stimulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. - Rev. Inst. français Pétrole 24, 470-501.
- TISSOT, B. P., DURAND, B., ESPITALIE, J. & COMBAZ, A. (1974): Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. -Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol., 58, 499-506.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. (1978): Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- VAN OLPHEN, M. (1963): Compaction of clay sediments in the range of molecular particle distances. -Clays and Clay Minerals, 11th. natl. Conf. Proc. 178-187.
- (1975): Water in soils. In: Soil components vol 2: Inorganic components. Ed. John E. Gieseking. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 497-527.
- VELDE, B. (1965): Phengitic micas: synthesis, stability and natural occurrence. -Amer. J. Sci. 263. 886-913.
- (1967): Si^{+4} content of natural phengites. -Contr. Mineral. Petrol. 14, 250-258.
- VIEBAN, F. (1983): Installation et environnement de la plate-forme urgonienne (Hauterivien - Bédoulien) du Jura méridional aux chaînes subalpines (Ain - Savoie - Hte Savoie). -Thèse Grenoble, 291.
- WEAVER, C. E. (1961): Clay minerals of the Ouachitas structural belt and adjacent foreland. In: Ouachita System. Univ. Texas Publ., 6120, Bur. Econ. Geol. Austin, 147-160.
- WEAVER, C. E., BECK, C. K. & POLLARD, C. O. (1971): Clay water diagenesis during burial: How mud becomes gneiss. -Geol. Soc. America Spec. Paper 143.
- WELLER, J. M. (1959): Compaction of sediments. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 43, 273.
- WINKLER, H. G. F (1967): Die Genese des Metamorphen Gesteine. Springer, Berlin.
- (1970): Einige Probleme der Gesteinmetamorphose. -Fortschr. Mineral. 47/1, 84-123.
- YEH, H-W., SAVIN, S. M. (1977): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. -Bull. geol. Soc. Amer. 88, 1321-1330.
- ZEN, E-An & ALBEE, A. L. (1964): Coexistent muscovite and paragonite in pelitic schists. -Amer. Mineralogist 49, 904-923.
- ZUELLIG, H. (1956): Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers. -Rev. suisse Hydrol. 18 (1), 5-143.

CHAPITRE XV

LES INCLUSIONS FLUIDES, TÉMOINS DE LA DIAGENÈSE ET DE L'ANCHIMÉTAMORPHISME

Jean-Claude TOURAY

LES INCLUSIONS FLUIDES, TEMOINS DE LA DIAGENESE ET DE L'ANCHIMETAMORPHISME

J.C. TOURAY

INTRODUCTION

L'application des études d'inclusions fluides à la caractérisation des environnements sédimentaires ne s'applique qu'aux cas dans lesquels des cristaux piègent des inclusions d'une taille suffisante. Dans les conditions de la sédimentation elle-même, il n'y a guère que des minéraux d'origine évaporitique comme le gypse et l'halite qui puissent être étudiés. Encore s'agit-il d'espèces fragiles qui peuvent ne renfermer aujourd'hui qu'un tout petit nombre d'inclusions syngénétiques ; ces inclusions "reliques" ont toutefois une grande signification ; par exemple, elles ont permis de distinguer l'origine marine ou non marine de différents gypses du Tertiaire français (Sabouraud, 1975). L'halite renferme des inclusions de saumures qui sont parfois peu différentes, par leur composition, d'eau de mer évaporée mais qui, plus souvent, représentent des solutions modifiées lors de la diagenèse ; elles sont d'ailleurs souvent associées à des inclusions riches en CH_4 ou CO_2 (bibliographie in Roedder, 1979). Cet exemple, un peu particulier, servira à introduire les processus diagénétiques : il s'agit de l'ensemble des phénomènes affectant les sédiments (fractions minérale et organique, eaux connées) pendant et après la transformation en roche sédimentaire, l'altération superficielle étant spécifiquement exclue. La transition au métamorphisme est plus ou moins graduelle ce qui explique que l'on ait introduit l'anchizone comme terme de passage (commode) entre diagenèse et métamorphisme épizonal.

La diagenèse précoce ne laisse que peu de traces qui puissent être décelées dans les lacunes intracristallines. Par contre, les fluides de la diagenèse tardive sont étudiables dans des échantillons de diverses provenances : à l'affleurement, il s'agit par exemple de quartz néoformés dans des septarias ou des fentes. En mine (ou à l'affleurement), ce sont certaines fluorines, blendes ou calcites provenant de gîtes stratiformes du type "Mississippi Valley". Enfin, les forages pétroliers profonds livrent des échantillons d'étude à priori difficile mais, comme on le verra ci-dessous, d'un grand intérêt géologique.

Nous rappellerons pour commencer l'origine et l'évolution des hydrocarbures et des solutions salines dans les bassins sédimentaires avant de présenter ces fluides sous forme d'inclusions intraminérales et de discuter les informations thermobarométriques que l'on peut tirer de leur étude.

I. L'ORIGINE ET L'EVOLUTION DES FLUIDES DE LA DIAGENESE

La genèse d'hydrocarbures à partir de la matière organique disséminée dans les sédiments s'effectue pour une certaine part à un stade très précoce (ex. : gaz des marais = "biogénic methane") mais se déroule pour l'essentiel au cours de l'enfouissement des bassins sédimentaires sous l'influence de la température. Selon l'origine du kérogène concerné, on aura soit une évolution en direction de la formation du pétrole soit la formation d'hydrocarbures légers. Corrélativement, il se formera des résidus enrichis en carbone dont les propriétés physiques se rapprochent de celles des graphitoïdes.

Dans les schémas classiques (figure 1), la formation du pétrole est supposée s'opérer entre 60 et 120°C, selon le bassin considéré, la maturation de la matière organique étant fonction de son temps de résidence à diverses températures au long du gradient géothermique (B. Kubler, ce volume). La limite extrême d'existence de ces hydrocarbures liquides est considérée comme étant comprise entre 150 et 250°C. On néglige alors cependant le rôle de la pression et du confinement qui tend à stabiliser ces hydrocarbures : on a récemment décrit, à la faveur de forages très profonds la présence de matières organiques ayant conservé un pouvoir pétroligène encore notable dans des roches portées à 300°C. A température dépassant la limite supérieure d'existence du pétrole ("oil floor"), il se forme par cracking des fractions plus légères ("wet gas") et finalement du méthane pratiquement pur ("dry gas") renfermant des quantités variables de CO_2 , H_2S et N_2 . Au-delà de certaines conditions ("dry gas preservation limit") le méthane lui-même disparaît par migration ou destruction. Comme on le verra plus loin, une raison possible de la décomposition du méthane est sa transformation en graphite.

Les solutions aqueuses qui accompagnent les hydrocarbures ("eaux de gisements" ou encore "eaux connées") peuvent être décrites comme de l'eau de mer diagénisée. Dès le stade de la diagenèse précoce qui s'opère sur le plancher océanique, divers processus modifient la composition de l'eau de mer interstitielle des sédiments : l'oxydation de la matière organique amène la réduction des sulfates et la libération de CO_2 , en partie fixé sous forme de carbonate ; des dissolutions-cristallisations relatives aux carbonates et aux silicates modifient la composition cationique de l'eau de mer initiale : on

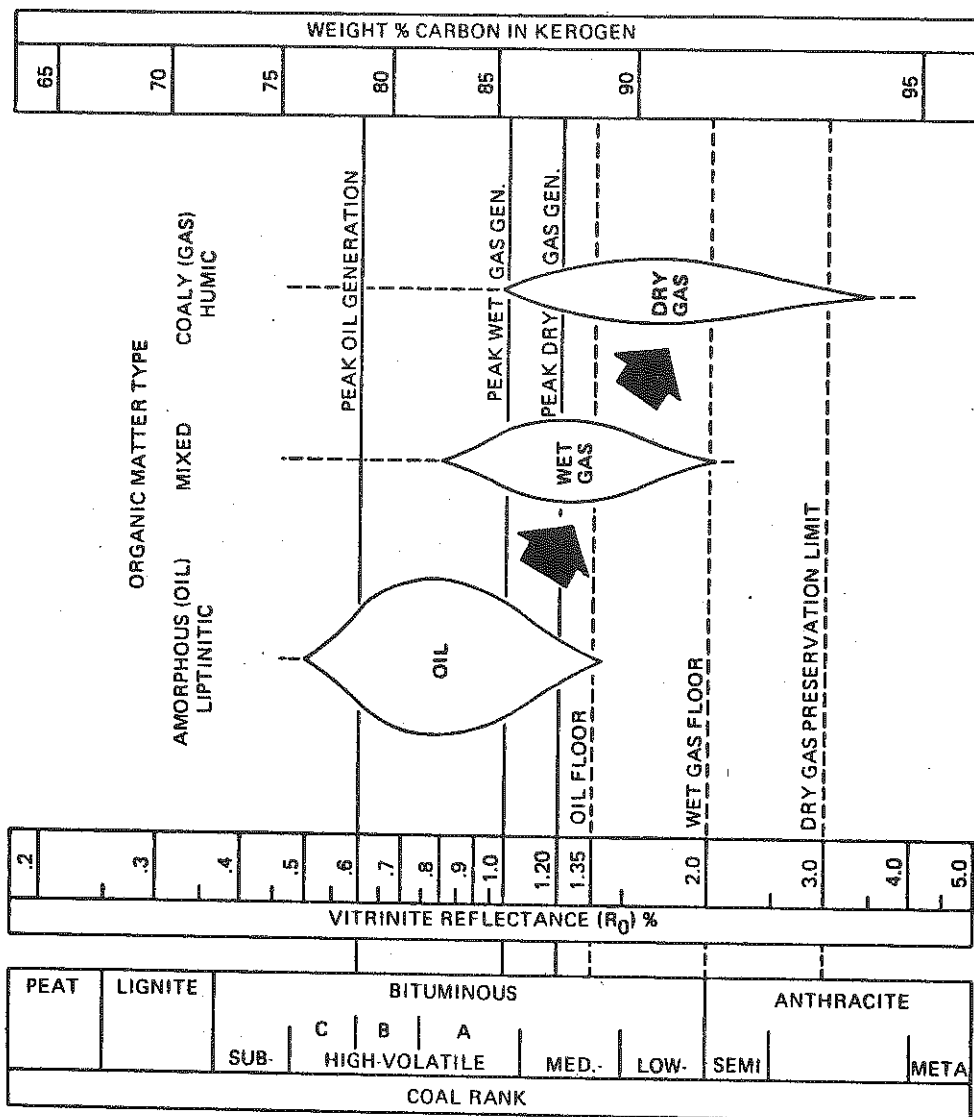


Figure 1 - Evolution, selon son origine, de la matière organique lors de la diagenèse (Dow, 1977).

retiendra particulièrement la dolomitisation qui rend compte de l'appauvrissement très notable des eaux connées en magnésium par rapport à l'eau de mer. A des stades plus tardifs, les mêmes processus peuvent intervenir, très postérieurement à la lithification et à l'enfouissement des roches sédimentaires.

Ils sont complétés par d'autres processus mettant en jeu la migration des solutions aqueuses au sein des bassins sédimentaires. De tels processus expliquent en particulier les fortes salinités de la plupart des eaux connées. Dans certains cas, ces eaux ont été enrichies en sels dissous par mélange avec des saumures provenant de la dissolution d'anciens niveaux de sel gemme, et il se peut même qu'il s'agisse de ces saumures elles-mêmes ; le phénomène est documenté dans de nombreux bassins sédimentaires où les évaporites sont largement représentées. Dans d'autres cas, on a invoqué une migration sélective de l'eau par diffusion au travers des membranes semi-perméables que sont les shales, principalement dans le cadre du phénomène d'osmose inverse.

Finalement, les eaux connées sont des solutions salines (parfois même de véritables saumures) dont les ions dominants sont Cl^- , Na^+ et Ca^{++} . Leur température n'excède pas généralement 250°C et elles sont parfois associées à des hydrocarbures. Ces caractères, qui reposent sur l'étude actuelle des bassins sédimentaires, permettront d'identifier les eaux connées fossiles piégées sous la forme d'inclusions intraminérales.

II. NATURE ET PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES HYDROCARBURES INCLUS

Si l'on excepte le cas de certaines roches ignées de caractère alcalin (péninsule de Kola et Groënland, cf. Roedder, 1972 et Konnerup-Madsen et al., 1979), la présence d'inclusions fluides où les hydrocarbures soient prédominants est assez caractéristique des minéraux de la diagenèse et du métamorphisme débutant. Ainsi, le sel gemme recristallisé en profondeur peut contenir des inclusions gazeuses sous assez forte pression, dont certaines sont presque uniquement constituées d'hydrocarbures. De même, la fluorine et la blende de divers gîtes de couverture (gîtes "Mississippi Valley") renferment des inclusions de bitume ou d'huile minérale (Roedder, 1979). Plus généralement, comme on le verra ci-dessous, l'étude de minéraux néoformés dans les conditions de diagenèse ou de métamorphisme débutant peut révéler la présence d'hydrocarbures inclus. Il apparaît donc important de présenter maintenant les différentes "manières d'être" des inclusions à hydrocarbures et leurs critères d'identification. Compte tenu de la faible miscibilité de l'eau et des hydrocarbures

qui conduit parfois à la formation d'inclusions mixtes, nous décrirons aussi les solutions aqueuses piégées.

Il est commode d'établir une nomenclature de ces inclusions selon le nombre et la nature des phases observées à l'ambiante (Touray et Barlier, 1975 ; Burruss, 1981) en se référant, pour ce dernier caractère, à trois constituants : W, L et G. W représente une solution aqueuse, G du gaz liquéfiable visiblement lors des expériences microcryoscopiques et L un hydrocarbure liquide. A titre d'exemple, une inclusion IIIWL comporte à 25°C trois phases qui sont respectivement de l'eau (W) et du pétrole (L) en émulsion et une bulle gazeuse sous faible pression ; une inclusion IG ne renferme que du gaz, liquéfiable par refroidissement. Les différents types possibles sont reportés dans le tableau I. Tous ont été observés ; parfois rarement, comme le type IWL, ou plus couramment.

1 - Caractères des "huiles minérales"

Dans la nomenclature précédente, le constituant L représente en fait deux catégories de produits qu'il est en général facile de distinguer : d'une part des liquides peu volatils, assez comparables à du pétrole brut, d'autres part des liquides très volatils qui sont en fait des condensats, comparables au butane liquéfié qui remplit le réservoir d'un briquet. Ces constituants seront présentés au paragraphe relatif aux hydrocarbures gazeux.

Sur le plan analytique, on ne dispose que de résultats dispersés et partiels, par exemple après analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masses (Kvenvolden et Roedder, 1971). L'emploi de la microsonde à effet Raman, théoriquement possible, est en fait limité considérablement par la fluorescence habituelle des huiles minérales et leur fréquente décomposition sous l'impact du faisceau laser ; dans quelques cas cependant, la distinction entre hydrocarbures aliphatiques et aromatiques a pu être menée à bien (Guilhaumou, 1982). Rappelons d'ailleurs qu'à l'échelle macroscopique, l'analyse moléculaire des pétroles est une opération longue et souvent partielle. La caractérisation des huiles minérales en inclusion s'effectuera donc essentiellement sur la base de caractères optiques et microthermométriques (Burruss, 1981).

L'existence d'émulsions associant de l'eau à un liquide peu volatil d'indice supérieur conduit à l'identification d'inclusions des types II WL, III WL ou III WLG ; toutefois de telles émulsions ont un caractère occasionnel et d'autres critères doivent être utilisés.

Type	Composition	(1)	(2)
IG	CH ₄ (N ₂ , CO ₂ , H ₂ S, autres hydrocarbures gazeux)	oui	non
IL, IIL	Huile minérale	non	non
IW, IIW	Solution aqueuse	non	non
IIWL, IIIWL	H ₂ O + huile minérale	non	oui
IIGL	Cf. IG + condensat ou huile minérale	oui	parfois
IIWG	Cf. IG + H ₂ O	oui	parfois
IIIWLG	Cf. IIGL + H ₂ O	oui	oui

Tableau I - Nomenclature des inclusions à hydrocarbures liquides et/ou gazeux (cf. texte).

(1) : condensation d'une (ou plusieurs) phase(s) liquide(s) au refroidissement.

(2) : Représentent le piégeage d'un fluide hétérogène.

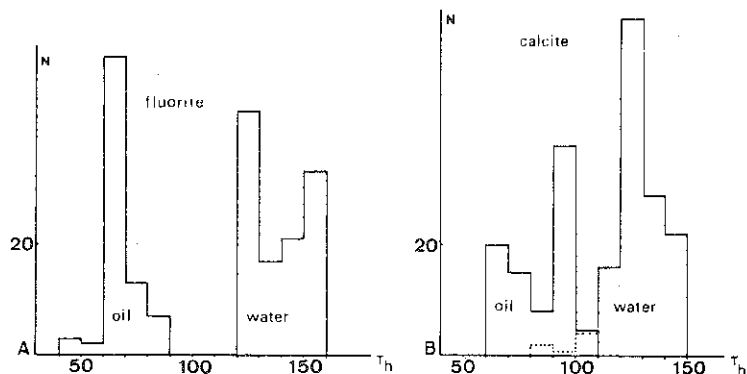


Figure 2 -Histogrammes des T_h d'inclusions IIL et IIW dans la fluorite et la calcite du gîte de Berbès (Espagne). Ces inclusions ayant été piégées simultanément, le décalage entre histogrammes plus important dans la fluorite que la calcite indique que ce dernier minéral a cristallisé à plus faible pression que le précédent (García-Iglesias et Touray, 1977).

La valeur élevée, pour un liquide, de l'indice de réfraction est un caractère distinctif important des pétroles inclus. Les mélanges d'hydrocarbures liquides ont des indices compris entre 1,35 et 1,57 environ (Burruss, 1981) ; de ce fait, les inclusions d'huile minérale auront souvent un faible relief par rapport au cristal hôte, parfois même un relief nul ou positif comme on peut l'observer dans la fluorine ($n = 1,434$).

La fluorescence dans le visible sous irradiation ultra-violette de certaines molécules organiques (présentes à l'état de constituants mineurs dans le pétrole) est un caractère diagnostique important. Aujourd'hui, la microscopie de fluorescence permet le repérage facile d'inclusions d'huile minérale d'une taille éventuellement très modeste ; la variété des couleurs observées (jaune d'or, bleu profond, vert vif, etc...) conduit parfois à distinguer plusieurs générations d'âges différents (Burruss, 1981). On soulignera cependant que tous les hydrocarbures liquides ne sont pas fluorescents.

La couleur des pétroles inclus varie du brun à un jaune parfois très clair ; il existe aussi des hydrocarbures inclus incolores, à première vue tout à fait semblables à de l'eau (Touray et Barlier, 1975).

La dilatation thermique facile des hydrocarbures liquides explique, par contraste avec le comportement des inclusions aqueuses monophasées, que les inclusions I L laissent apparaître facilement une bulle de retrait au refroidissement. Le phénomène peut se dérouler par exemple à -5°C , l'homogénéisation totale s'effectuant entre $+13^{\circ}\text{C}$ et 33°C (Kulchitskaya, 1977).

La congélation des liquides organiques, par contraste avec celle de l'eau, s'effectue avec une augmentation de densité qui se traduit par une augmentation du volume de la phase gazeuse. Les solides formés ont des températures de fin de fusion très variables, par exemple de -14°C à $+14^{\circ}\text{C}$ (Garcia-Iglesias et Touray, 1977).

La compressibilité des hydrocarbures liquides est en général supérieure à celle de l'eau ; de ce fait, dans des applications géothermobarométriques, on devra tenir compte d'une "correction de pression" plus importante que celle qui serait relative à des inclusions aqueuses piégées dans les mêmes conditions (Roedder, 1963). On note en effet, à quelques exceptions près (Yajima et Touray, 1967) que les inclusions II L présentent des températures d'homogénéisation inférieures à celles des inclusions II W qui leur sont contemporaines. C'est ce qu'illustre la figure 2. Si l'on disposait des diagrammes P-V-T relatifs aux compositions des diverses catégories de pétroles en inclusion, il est certain que les couples d'inclusions synchrones des types II W et II L pourraient fournir d'excellentes informations thermobarométriques par recoupement des isochores appropriés (Roedder et Bodnar, 1980).

Type d'inclusion	Méthode	CH ₄	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	Autres hydrocarbures	N ₂	H ₂	H ₂ S	CO ₂	Localisation	Auteur
Gaz naturel	C	69.2 76.5	4.3 7	1 10.3	0.5 0.8	~0 ~0	15.2 0.8	9.7 4.6	Lacq Rousse (Fr.)	in Rumeau et Sourisse - 1973
II.GL		50-55	10	nd	25-30	8-10	nd	3.5	Ukraine	Gigashvili et al. 1973
I.G et II.GL	SM	68-95	?	?	35-23	~0	nd	2	Ukraine	Voznyak et al. 1974
I.G		95	<1 %	nd	2.8	~0	nd	1.6	Donbass (URSS)	Kalyuzhnyi et al. 1975
	MR	88.7	0.8	nd	7.0	~0	1.3	2.2	Remuzat (Fr.)	Dhamelin court et al. 1979
		90.6	0.2	0.2	4.6	~0	0.7	3.7	Lastourville (Gabon)	
		94.7	nd	nd	1.1	~0	0.7	3.5	Val d'Illiez (Suisse)	
		56.6 58.2	~0 ~0	~0 ~0	~0 ~0	~0 ~0	30.8 41.8	12.6 ~0	Smackover formation (USA)	Guilhaumou et al. 1983
		11 69	~0 ~0	~0 ~0	89 31	~0 ~0	~0 ~0	~0 ~0	Jebilet (Maroc)	Bastoul et al. 1983
		14	~0	~0	68	~0	~0	18	Les Bondons (France)	Bastoul et al. 1983

Tableau II- Composition, en pourcentage molaire, d'inclusions des types I G et II GL et de gaz naturels.
(C : analyse chimique ; SM : spectrométrie de masses ; MR : microsonde Raman).

Malheureusement, on ne dispose actuellement d'aucune donnée satisfaisante à températures et pressions élevées. En outre, la variété des compositions rencontrées, qualitativement exprimée par la variété des couleurs des indices et même des viscosités des huiles piégées, montre que de nombreuses données expérimentales seraient nécessaires.

2 - Caractères des hydrocarbures gazeux et liquéfiés

Les inclusions I G se caractérisent par leur relief négatif que souligne, sauf dans les inclusions très plates, une marge noire due à des phénomènes de réflexion totale. Dans les inclusions II GL, il s'y ajoute une frange liquide, plus ou moins importante, d'hydrocarbures généralement fluorescents et facilement expansibles au chauffage.

La composition de ces inclusions, dans lesquelles prédominent les alcanes les plus légers et particulièrement CH_4 , est relativement bien connue et peut être comparée à celle de gaz naturels (tableau II). Depuis quelques décennies, l'analyse par spectrométrie de masses en source à gaz (Murray, 1957 ; Touray et Jauzein, 1967) éventuellement combinée avec un dispositif de chromatographie en phase gazeuse (Kvenvolden et Roedder, 1971) a fourni un certain nombre de données analytiques fiables (tableau II). Aujourd'hui, ces résultats sont complétés, en l'absence de fluorescence parasite trop importante, par l'analyse à la microsonde à effet Raman (Dhamelincourt et al., 1979 ; Guilhaumou et al., 1983). Il apparaît que les inclusions I G et II GL renferment plus de 50 moles% de CH_4 , des quantités généralement modérées de CO_2 et des proportions variables de N_2 et H_2S . Il semble, d'après les données du tableau qui incluent certains résultats présentés au Symposium E.C.R.F.I. en avril 1983 (Bastoul et al., Guilhaumou et al.) qu'il existe des mélanges pratiquement binaires à $\text{CH}_4\text{-N}_2$ et d'autres à $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$, ainsi que des mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ et $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S}$. On est donc conduit à penser que la variété de composition des inclusions I G est beaucoup plus large que ce que pouvait laisser penser l'analyse des seuls "quartz à méthane" (Touray et Barlier, 1975).

La présence d'hydrogène, signalée dans certaines analyses effectuées par spectrométrie de masses (tableau II) pose encore un problème dans la mesure où, à notre connaissance, elle n'a pas encore été confirmée par microanalyse Raman au sein d'échantillons formés lors de la diagenèse et du métamorphisme débutant.

Le comportement, au refroidissement, des inclusions I G ou II GL peut être décrit par référence au méthane pur (figure 3), au système $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ ou encore par rapport à d'autres mélanges binaires méthane-autre alcane.

En l'absence de quantités notables d' H_2S et de N_2 , l'abondance des hydrocarbures plus lourds que CH_4 est le paramètre le plus important qui règle le comportement des inclusions I G au refroidissement, en jouant à la fois sur les températures de transition de phases et le nombre des liquides immiscibles susceptibles d'apparaître au refroidissement. Dans les inclusions de méthane impur, l'homogénéisation totale s'opère au-dessus de $-82,1^\circ C$, température critique du méthane, à une température d'autant plus élevée que la teneur en "H.H.C." ("higher hydrocarbons") est grande. Pratiquement, la valeur de 1 % de "H.H.C." apparaît critique (Mullis, 1979) ; au-dessous de cette teneur, on peut considérer le méthane comme pur, c'est-à-dire utiliser le diagramme de stabilité du clathrate (figure 4) et utiliser l'inclusion comme géobaromètre en faisant référence au diagramme PVT de CH_4 (figure 5). A des teneurs plus élevées ce n'est plus possible.

III - Paléotempératures dans la diagenèse d'enfouissement

Comme indiqué dans l'introduction, l'étude des environnements diagénétiques anciens peut être abordée par l'analyse d'inclusions fluides dans des échantillons provenant d'affleurements, de forages et de travaux miniers. A cet égard, les gisements du type "Mississippi Valley" livrent parfois des cristaux de fluorine, blende, quartz ou carbonates ayant piégé dans leurs lacunes de cristallisation des hydrocarbures liquides et des solutions connées ; une synthèse des données connues sur cette question a été publiée (Roedder, 1979) et nous n'y reviendrons pas. On remarquera seulement que les conditions de mise en place de ces gisements sont probablement assez particulières au titre des températures (trop fortes) et des profondeurs de mise en place (trop faibles) et ne donnent pas une vue générale des conditions de la diagenèse. Nous discuterons dans la dernière partie d'études menées sur échantillons récoltés en surface et nous aborderons ici les résultats obtenus sur des roches prélevées par forage, à des profondeurs généralement comprises entre 2 et 5 km. Les inclusions fluides ont été parfois étudiées dans les ciments de roches siliceuses mais la plupart des données sont relatives aux ciments carbonatés de calcaires ou de dolomies ou encore aux veinules de calcite ou de quartz qui les recoupent. Les interprétations sont compliquées par la taille généralement très petite des inclusions, la quasi-impossibilité d'identifier les inclusions primaires et la difficulté d'établir une chronologie des inclusions secondaires. Par contre, les échantillons ont été prélevés dans un contexte très bien connu et les résultats peuvent être intégrés dans une interprétation géologique générale.

Figure 3 - Courbe densité-température, à l'équilibre entre méthane liquide et gazeux (in Mullis 1979)

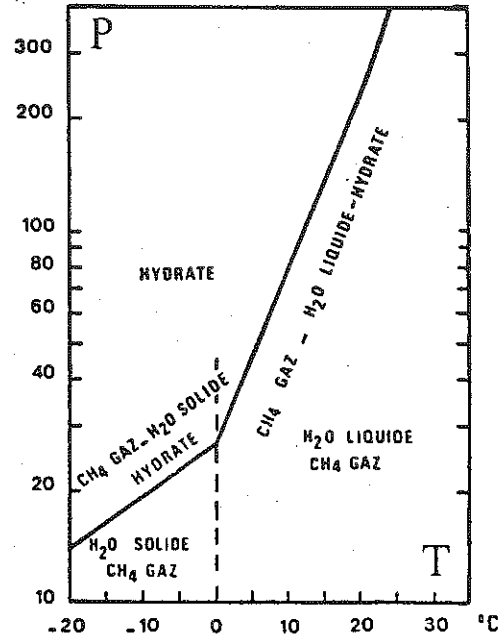
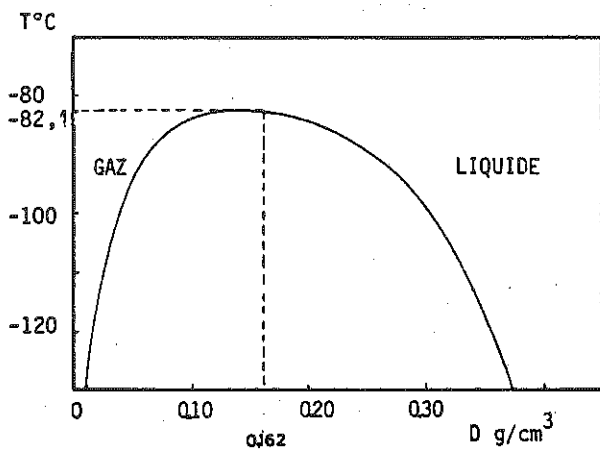
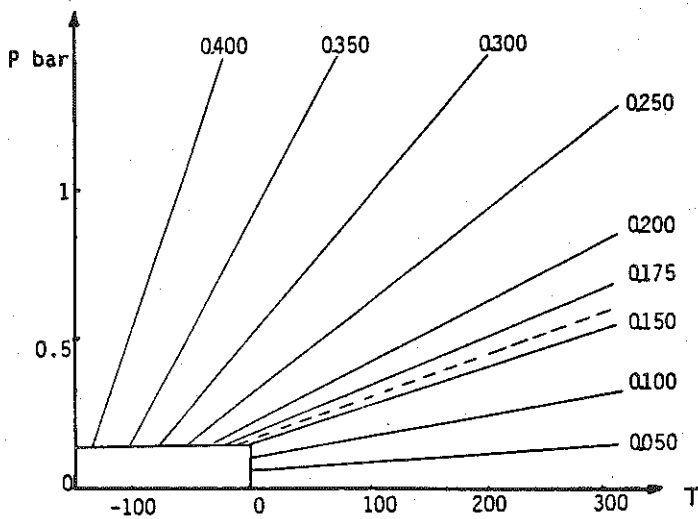


Figure 4 - Stabilité du clathrate $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ (in Mullis 1979) ▷

Figure 5 - Isochores du méthane (in Mullis 1979)



- Caractère des inclusions d'hydrocarbures

La présence d'hydrocarbures liquides fluorescents (Burruss, 1981) est assez banale, on connaît également des inclusions I G à méthane prédominant et on a récemment décrit, dans les échantillons provenant de 7 km de profondeur des inclusions de ce type à $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ et CO_2 subordonné (Guilhau-mou et al., 1983, cf. tableau II). Peu de conclusions thermobarométriques ont été tirées des données microthermométriques relatives à ces inclusions. En tout état de cause, la température d'homogénéisation des inclusions à pétrole est inférieure ou égale à leur température de piégeage, mais l'importance probable des corrections de pression diminue fortement l'intérêt de l'information. Le couplage, théoriquement possible, des résultats avec les températures d'homogénéisation d'inclusions aqueuses cogénétiques est, dans la pratique, très délicat faute de la connaissance des diagrammes PVT relatifs aux mélanges d'hydrocarbures concernés.

- Caractères des inclusions aqueuses

Il s'agit de solutions de salinité forte à très forte (Nanhyida et al., 1982, Klösterman, 1981) dont la température eutectique est très inférieure à celle du système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, indiquant la présence de quantités notables de cations bivalents, vraisemblablement Ca^{++} (Crawford, 1981). Les températures d'homogénéisation sont en général comprises entre 60 et 200°C. La détermination des températures de piégeage correspondantes suppose une correction pour l'effet de la pression. Nous allons maintenant discuter de cette question.

- Estimation des paléopressions et corrections de l'effet de pression

Dans les forages pétroliers relatifs à des bassins dont l'enfouissement a une histoire connue, une estimation de la pression des fluides au moment du piégeage peut être tentée, si l'âge de ce dernier phénomène est connu. Il suffit de reconstituer la profondeur de capture en tenant compte de l'épaisseur de terrains érodés et de déterminer, pour le bassin considéré, la relation pression-profondeur. Cette dernière, qui s'établit respectivement à 0,10 et 0,27 bars. m^{-1} dans les régimes de charge hydrostatique et lithostatique, correspond à des valeurs intermédiaires telles que 0,12 ou 0,17 bars. m^{-1} dans divers bassins sédimentaires. Ce fait est la conséquence de surpression dont l'origine et la durée dans le temps sont variées (Graf, 1982) ; à un stade précoce de l'histoire d'un sédiment on peut mettre en cause un déséquilibre de compaction, qui sera matérialisé par une zone sous-compactée dans la colonne

lithologique. Ultérieurement, d'autres phénomènes comme la déshydratation des smectites sous l'effet de la température, l'enfouissement d'une masse de solution isolée dans un milieu de plus en plus chaud ("aquathermal pressuring", Barker, 1972) ou encore des compressions latérales d'origine tectonique pourront jouer un rôle.

L'exploitation fine des diagraphies acoustiques réalisées lors de l'exploitation pétrolière permet, dans certaines conditions favorables, de reconnaître les zones sous-compactées ainsi que l'amplitude de l'érosion dès l'instant où sont connus : a) un forage témoin dans une zone où l'érosion présente une amplitude connue, b) la courbe d'évolution normale de la porosité avec la profondeur pour le bassin considéré (Magara, 1976). Moyennant une hypothèse sur la valeur probable de la relation "fossile" entre pression et profondeur dans les zones sous-compactées (par analogie avec les sédiments récents) il est possible d'estimer des corrections de pression appropriées (Magara, 1976) amenant à modifier des déterminations thermométriques antérieurement publiées (Currie et Nwachukwu, 1974).

La démarche inverse (théoriquement possible) consisterait à utiliser les inclusions fluides comme baromètres en se calant sur une température de piégeage estimée à partir de données géologiques. Elle serait certainement peu précise pour les raisons suivantes :

- les isochores des solutions aqueuses ont des pentes dP/dT qui présentent des valeurs élevées ; par conséquent, une faible erreur sur T conduit à une erreur importante sur P ;
- les gradients géothermiques anciens paraissent encore plus difficiles à estimer que les paléopressions ;
- Mais faut-il des corrections de pression ?

On sait que les corrections appliquées aux températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses s'appuient sur les propriétés volumétriques du système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ (Potter, 1977), l'isochore approprié ayant son origine sur la courbe de tension de vapeur de la solution. Lorsque l'on envisage la présence d'un gaz dissous, la démixtion du système se produit, pour une température donnée, à des pressions très supérieures à la tension de vapeur de la solution. L'erreur commise en négligeant ce fait est explicitée sur la figure 6.

P_f , pression de formation, étant connue, T_f sera déterminée à partir de l'isochore correspondant à T_h . Selon l'origine de ce dernier, on obtient deux résultats différents. A est la courbe d'ébullition de l'eau et B une partie de la "courbe de bulle" relative à une certaine teneur en gaz dissous dans la même solution. L'erreur peut n'être pas négligeable ; ainsi

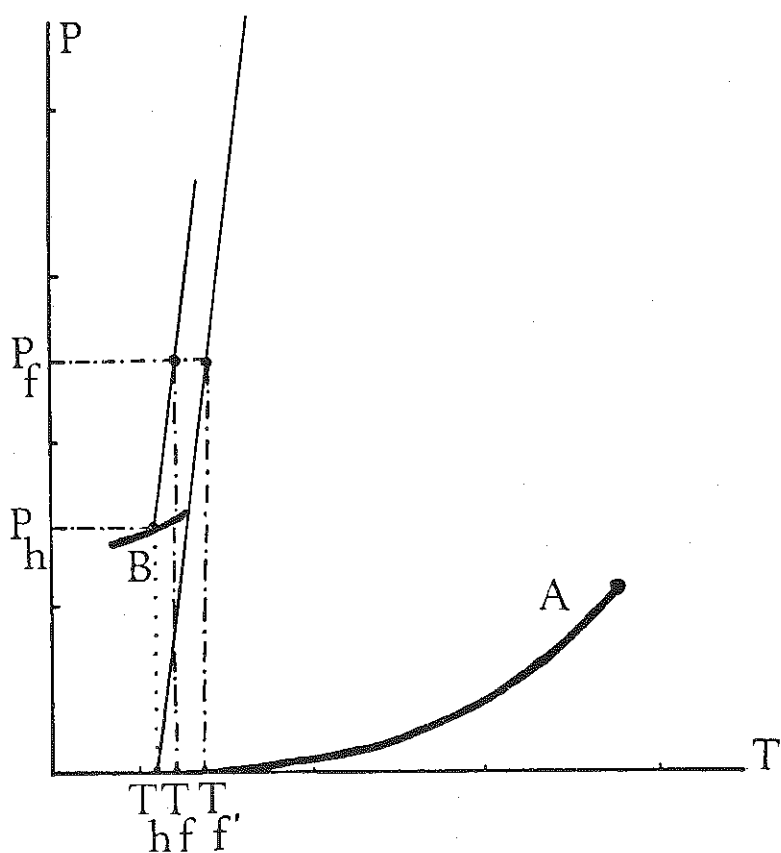


Figure 6 - Erreur commise lorsque l'on remplace P_h , pression d'homogénéisation, par la tension de vapeur saturante de l'eau à T_h , lors du tracé d'un isochoire.

A : Courbe d'ébullition de l'eau. Le point critique ($T = 374^\circ\text{C}$, $P = 220$ bars) donne l'échelle des températures et pressions.

B : Fragment (hypothétique) de la courbe de bulle (bubble point curve) relative à un rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ déterminé dans la solution piégée.

T_h , P_h : Température et pression d'homogénéisation

T_f , P_f : Température de pression de piégeage

T'_f : Température de piégeage déterminée de façon erronée.

pour une inclusion d'eau douce renfermant 0,2 moles de CH_4 par kg et piégée à 100°C et 0,5 kbars, la correction de pression réelle est de + 3°C alors que la correction apparente est de 50°C (Hanor, 1980).

Cette remarque conserve toutefois un caractère théorique dès l'instant où la présence (ou l'absence) du méthane n'a pas été confirmée (ou infirmée) par analyse à la microsonde Raman des "bulles de retrait" des inclusions aqueuses. Ainsi, des résultats récents (Visser, 1982) fournissent l'exemple d'un cas pour lequel il n'y a pas lieu, semble-t-il, de tenir compte de la présence de méthane dissous : les études ont porté sur la partie basale d'un forage d'environ 5 km recoupant les sédiments turoniens du bassin du Maracaïbo au Vénézuéla ("La Luna formation"). Dans la calcite et le quartz de veinules tardives, on note la présence d'inclusions à pétrole et d'inclusions aqueuses. Toutes sont d'origine secondaire, certaines ayant même pu avoir été piégées très récemment ; c'est probablement le cas des inclusions aqueuses en alignements très tardifs dans la calcite qui montrent des températures d'homogénéisation bien regroupées dans l'intervalle 90-105°C. Selon Visser, il s'agirait d'inclusions subactuelles ayant enregistré les conditions de température et pression régnant actuellement à la base du forage étudié ; il est en effet remarquable de constater que, pour une pression de 500 bars et une salinité de 7 % NaCl, la correction de pression déterminée à partir du système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ (Potter, 1977) est de + 55°C, si bien que la température de piégeage de ces inclusions est de 145 à 160°C, en excellent accord avec la température de 157°C mesurée au fond du forage, alors qu'une correction plus faible, tenant compte de la présence possible de CH_4 dissous, aurait donné des résultats moins satisfaisants.

Finalement on peut, à l'heure actuelle, adopter deux attitudes : soit ajouter une correction de pression en faisant référence aux abaques de Potter, soit considérer les températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses comme des estimations minimales des températures de piégeage, probablement peu inférieures à ces dernières (Burruss, 1981).

IV - Paléotempératures et paléopressions dans la diagenèse et l'anchimétamorphisme : l'exemple des zones externes des Alpes

La reconstitution des conditions de la diagenèse et du métamorphisme débutant, à partir de résultats obtenus sur des échantillons récoltés à l'affleurement, a été largement effectuée dans le domaine péri-alpin, tant en France qu'en Suisse. Après de premières données sur l'existence d'hydrocarbures liquides ou gazeux dans les quartz de septaria et de fentes alpines

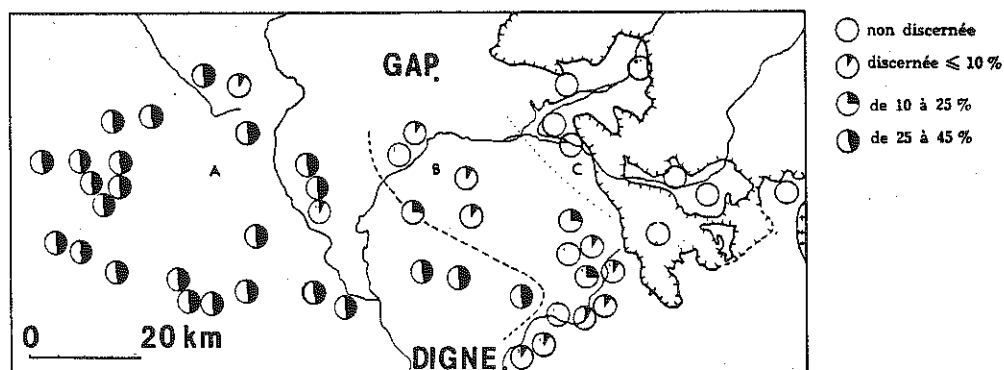
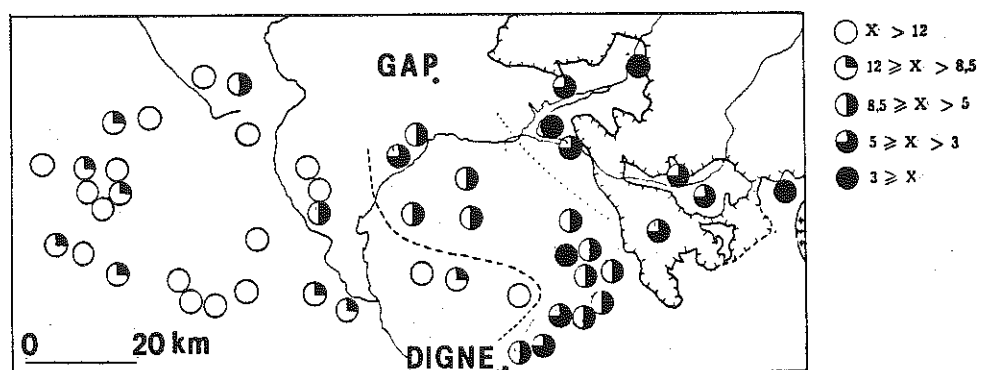
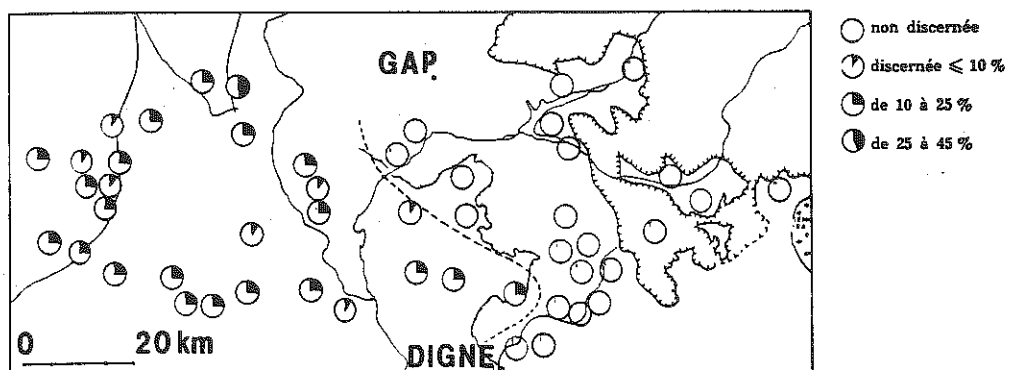
(Touray et Jauzein, 1967 ; Stalder et Touray, 1970 ; Touray et al., 1970 ; Mullis et al., 1973) ont été développées des études de caractère régional dans lesquelles les informations tirées de l'étude des inclusions fluides étaient confrontées aux données minéralogiques, aux mesures de cristallinité de l'illite et aux mesures de pouvoir réflecteur de la matière organique disséminée. La première de ces études, que nous présenterons à titre d'exemple, concernait le domaine des Terres noires de la Drôme et des Alpes de Haute Provence (Barlier, 1974).

- Le cas des "Terres noires" subalpines

Les Terres noires sont des shales d'âge Jurassique qui affleurent dans la Drôme, les Hautes-Alpes et les Alpes de Haute-Provence. L'étude semi-quantitative de la fraction argileuse amène à y distinguer deux zones principales séparées par une frontière proche de la limite du chevauchement de Digne. Lorsque l'on traverse cette frontière d'Ouest en Est, la kaolinite disparaît (fig. 7), les teneurs en illite et chlorite augmentent ainsi que la cristallinité de l'illite (fig. 8), par contre la fraction d'interstratifiés illite-montmorillonite diminue notablement. Une zone extrême orientale peut être définie par disparition totale de la fraction gonflante (figure 9). On observe donc, depuis Nyons jusqu'à Barcelonnette, une évolution depuis des assemblages phylliteux d'origine diagénétique jusqu'à des paragenèses anchimétamorphiques.

L'étude minéralogique a été complétée par des déterminations du pouvoir réflecteur de la matière organique disséminée. La limite définie au voisinage de Digne par l'étude des argiles sépare encore deux domaines distincts : A l'Ouest, les réflectances sont distribuées de manière gaussienne autour d'une moyenne de 2,1 % tandis qu'à l'Est on observe une distribution bimodale : le mode le plus faible est relatif à des bitumes ayant tardivement migré alors que le mode le plus élevé ($R_0 = 4,4\%$) correspond à de la vitrinite disséminée. Par référence aux données générales sur l'évolution des hydrocarbures à température et enfouissement croissants, cette limite se place peu au-dessous du plancher des gaz à condensants ("wet gas floor", $R_0 = 2,0$; figure 1).

Cette conclusion est confirmée par les variations de composition des inclusions I G piégées dans des quartz de septaria récoltés dans les deux zones mises en évidence. A l'Ouest, il s'agit de CH_4 impur renfermant des proportions détectables d'hydrocarbures plus lourds comme l'indique l'analyse de la fraction volatile extraite par broyage sous vide (Touray et Jauzein, 1967 ; Barlier, 1974) ou mieux encore l'analyse par microsonde à



Figures 7, 8 et 9 - De haut en bas : cartes de répartition de la Kaolinite, de la cristallinité de l'illite et de la fraction gonflante (interstratifiés Illite-Montmorillonite) dans les "Terres noires" subalpines.

effet Raman (tableau II, échantillon de Rémuzat). Par voie de conséquence, l'homogénéisation s'opère souvent au-dessus de $-82,1^{\circ}\text{C}$, température critique du méthane (figure 10). Au contraire, à Blégiers dans la zone orientale, les inclusions I G deviennent monophasées au-dessous de $-82,1^{\circ}\text{C}$ et sont représentatives du "faciès fluide à CH_4 " défini par Mullis (cf. infra).

Des inclusions d'hydrocarbures liquides sont présentes dans les deux zones.

Dans la zone occidentale, la plupart des inclusions II W s'homogénéisent entre 140 et 160°C , leurs salinités sont moyennes à fortes. A Blégiers, T_h est comprise entre 180 et 220°C , les salinités étant faibles à moyennes.

Dans ce dernier gisement, on peut encadrer la température de piégeage des fluides entre 200°C , valeur moyenne de T_h , et la limite supérieure de stabilité thermique des huiles minérales. Malheureusement, cette limite est fonction du temps (B. Kubler, ce volume) et elle ne peut en l'occurrence être chiffrée simplement. Dans la zone occidentale, la température de piégeage était comprise entre 150°C , valeur moyenne des températures d'homogénéisation des inclusions II W, et la limite supérieure de stabilité du "méthane impur". Cette dernière a été placée à 200°C environ dans le domaine helvétique (Mullis, 1979).

En définitive, tous les résultats soulignent l'importance des différences du degré d'enfouissement des Terres noires, de part et d'autre du chevauchement de Digne, dont le caractère relativement tardif est ainsi confirmé.

Depuis cette étude, divers travaux ont été entrepris dans les zones externes des Alpes suisses. Ils amènent à généraliser les résultats précédents en s'appuyant sur la notion de "faciès fluide".

- Les "faciès fluides" (Mullis, 1979) : définition

Une correspondance peut être effectuée entre la composition des fluides piégés le plus précocement dans le quartz des remplissages filoniens et le degré de métamorphisme des roches encaissantes. A température et enfouissement croissants, quatre faciès successifs caractérisés respectivement par la présence d'hydrocarbures volatils plus lourds que le méthane (HHC), de méthane pur, d'eau et de CO_2 (tableau III) ont été décrits.

La transition de la zone de diagenèse profonde (faciès HHC) à

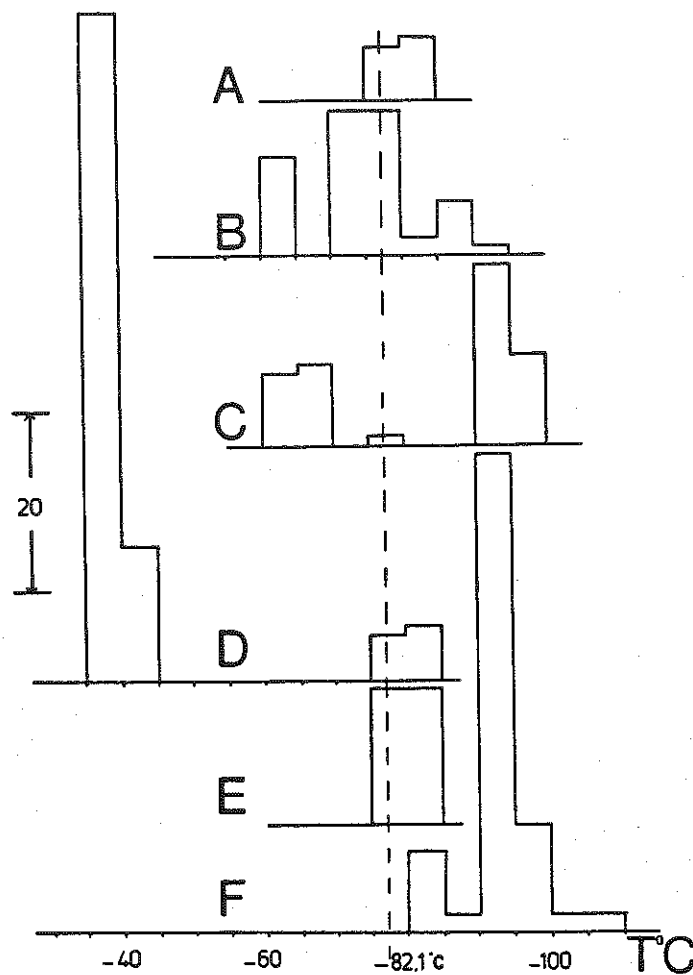


Figure 10 - Températures d'homogénéisation des inclusions IG dans les "Quartz à méthane" de différents gisements des "Terres noires".

Domaine occidental - A : Condorcet, B : Rémuzat, C : Orpierre,
D : Laragne, E : Ribiers.
Domaine oriental - F : Blégiers.

On remarquera que, dans le gisement de Blégiers seulement, les températures d'homogénéisation sont inférieures à la température critique du méthane.

fluid field	fluid composition	metamorphic grade
HHC*	~1 to >80 mole-% HHC (CH ₄ , H ₂ O, CO ₂ , NaCl)**	non-metamorphic zone
CH ₄	~1 to >90 mole-% CH ₄ , <1 mole-% HHC (H ₂ O, CO ₂ , NaCl)	low- and medium-grade anchizone
H ₂ O	~90 to >99 mole-% H ₂ O, <1 mole-% CH ₄ (CO ₂ , NaCl)	high-grade anchizone and epizone
CO ₂	~10 to >60 mole-% CO ₂ (CH ₄ , H ₂ O, NaCl)	mesozone

* HHC = higher hydrocarbons

** in brackets: additional species found in inclusions.

Furthermore, small amounts (<3 mole-%) of H₂S and N₂ may be present as well.

Tableau III-Caractéristiques des "faciès fluides" (Frey et al., 1980).

	Densité des inclusions IG	T _h °C	P _h (bars)
9	-	182	-
8	0.162	194 ± 5	455 ± 5
7	-	206	-
6	0.263	219 ± 5	1135 ± 15
5	-	232	-
4	0.299	237 ± 3	1645 ± 15
3	-	242	-
2	0.290	246 ± 2	1555 ± 15
1	-	249	-

Tableau IV- Résultats obtenus sur neuf zones de croissance successives d'un cristal en sceptre à morphologie complexe du Val d'Illiez (Muillis, 1979). La succession chronologique va du bas vers le haut ; les zones paires renferment des inclusions IIW et les zones impaires des inclusions IG à méthane presque pur.

T_h est la température d'homogénéisation mesurée (ou interpolée) des inclusions IIW dans les différentes zones.

P_h est la pression régnant dans les inclusions IG à la température T_h. Elle est inférieure ou égale à la pression de piégeage.

l'anchizone est caractérisée par la décomposition thermique des hydrocarbures volatils plus lourds que le méthane. Le passage du "faciès à CH_4 " au "faciès à H_2O " est plus délicat à expliquer. En présence de graphite, on sait que la fraction volatile présente une composition qui dépend directement de la fugacité d'oxygène. A T et P fixées et f_{O_2} croissante, on a successivement (dans le système C-H-O) prédominance de CH_4 , H_2O puis CO_2 . L'absence de composé volatil du carbone sous la valence zéro explique qu'en conditions intermédiaires cet élément s'exprime sous forme de graphite et que l'eau soit le fluide prédominant. En présence d'un tampon redox déterminé, il se peut qu'en élevant la température, le constituant volatil prédominant change ; ainsi, pour P = 2kb, un fluide tamponné par l'assemblage QFM sera constitué principalement de CH_4 à 300°C et d'eau à 450°C (Eugster et Skippen, 1967). C'est une explication de ce type qui peut être retenue pour expliquer la disparition de CH_4 à température croissante.

La relation entre faciès fluides, cristallinité de l'illite et pouvoir réflecteur de la matière organique disséminée a été illustrée, dans les Alpes Helvétiques, par l'étude de différentes coupes (Frey et al. 1980). D'une façon générale, il y a amélioration simultanée de la cristallinité de l'illite et du pouvoir réflecteur de la M.O. en allant des unités tectoniques les plus superficielles jusqu'aux plus profondes ; au sein d'une unité donnée, la même variation s'observe des parties externes aux parties internes.

A titre d'exemple, les conditions de température et pression de la diagenèse profonde ont été atteintes par la nappe du Wildhorn, celles de l'anchizone par la nappe de Gellhorn ; la transition anchizone-épizone s'observe dans la couverture autochtone du massif de l'Aar.

Dans les Alpes Helvétiques, la corrélation entre les trois approches est bonne, sans qu'il existe toutefois de relation de caractère général entre les valeurs des paramètres mesurés (cristallinité de l'illite, pouvoir réflecteur de la M.O., température d'homogénéisation des inclusions aqueuses). Quoi qu'il en soit, la caractérisation du degré de métamorphisme est assez précise pour mettre en évidence des chevauchements tardifs (métamorphisme transporté). Ainsi, la nappe pennique de Niesen, qui a atteint le sommet de l'anchizone, repose sur des unités helvétiques ne montrant que l'empreinte de la diagenèse profonde. On retrouve ainsi le caractère tardif, dans le domaine subalpin, de chevauchements d'une grande ampleur.

- Les "faciès fluides" : domaines d'existence

Les conditions de température et pression relatives aux différents "faciès fluides" peuvent être approximativement déduites des données expérimentales relatives aux paragenèses métamorphiques de l'encaissant.

Il est important de souligner que les conditions d'existence du "faciès à méthane" peuvent être déterminées en ne faisant appel qu'aux études d'inclusions fluides, ce qui permet de s'affranchir de l'hypothèse du cogénéisme entre fluides piégés dans le quartz et paragenèses métamorphiques.

La détermination des température et pression de formation des quartz à méthane en domaine anchizonal a été expliquée par J. Mullis (1979). L'exemple le plus pédagogique est celui des cristaux du Val d'Illeiz dans lesquels on reconnaît parfois neuf phases de développement du quartz, en couches successives au sein d'un même individu de morphologie complexe. Il se trouve que les inclusions primaires sont alternativement du type II W et du type I G ; le remplissage de ces dernières est constitué de méthane pratiquement pur.

La température d'homogénéisation des inclusions I G permet d'en déterminer la densité, par référence à la courbe température-densité établie tout au long de l'équilibre d'ébullition du méthane (figure 3). On peut définir, par interpolation, T_h température d'homogénéisation d'inclusions aqueuses (virtuelles) qui seraient cogénétiques des inclusions I G. Enfin, l'utilisation du diagramme PVT du méthane permet de déterminer P_h , pression régnant dans les inclusions I G à la température T_h .

Si, au moment du piégeage, les solutions aqueuses se trouvaient dans le domaine à une phase, T_h et P_h fournissent une estimation minimale de la température et de la pression de piégeage. Théoriquement, on serait en droit pour faire progresser l'interprétation de recouper l'isochore des inclusions I G et celui des inclusions II W, l'intersection indiquant les conditions du piégeage. Malheureusement, le tracé de l'isochore des inclusions aqueuses suppose connue la pression d'homogénéisation de ces dernières (figure 6). La détermination de cette grandeur est une opération complexe qui nécessite : a) la mesure de la teneur en méthane dissous, b) la connaissance de la courbe de bulle correspondante. Cette opération est probablement inutile, car selon toute vraisemblance, le système évoluait sur une surface de démixtion (fluides immiscibles). Dans de telles conditions, les températures et pressions d'homogénéisation représentent les valeurs réelles au moment du piégeage.

Finalement, on peut fixer la limite inférieure du "faciès à CH_4 " à 200°C et 1,2 kb et sa limite supérieure à 270°C et environ 1,7 kb. Par la même occasion sont fixées les limites supérieure et inférieure des faciès HHC et H_2O .

Compte-tenu des corrélations effectuées avec les paragenèses métamorphiques de l'encaissant, le "faciès à CH_4 " caractérise l'anchizone inférieure et moyenne.

CONCLUSION

Les fluides organiques de la diagenèse (hydrocarbures liquides et gazeux) résultent de la maturation sous l'influence du temps et de la température de matières organiques d'origines variées. Les "eaux de formations" proviennent de modifications de l'eau de mer initiale par interactions avec les sédiments (effets osmotiques, dissolutions, néoformations).

En inclusion, les hydrocarbures liquides se caractérisent par leur fluorescence, leur couleur, leur indice, leur comportement cryoscopique et leur forte compressibilité. Parmi les hydrocarbures gazeux, on distinguera le méthane presque pur des mélanges où d'autres hydrocarbures plus lourds (HHC) sont présents.

Les solutions piégées présentent des salinités souvent élevées et sont généralement enrichies en Ca^{++} .

La détermination des paléopressions dans les bassins sédimentaires s'appuie sur des bases géologiques et géophysiques (épaisseurs érodées, importance des surpressions anciennes reliées à un déséquilibre de la compaction). La détermination des paléotempératures dans les environnements sédimentaires pose un problème d'ordre théorique : on ne sait pas bien quelle correction de pression appliquer aux températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses : dans l'hypothèse (vraisemblable) où ces solutions seraient riches en méthane dissous, la pression d'homogénéisation peut être élevée et le point de départ de l'isochore n'est pas situé sur la courbe d'ébullition de l'eau mais nettement au-dessus sur une courbe de démixtion du système $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ dont la position est en général mal connue. Il n'existe pas, actuellement, de données expérimentales appropriées sur les diagrammes PVT des "gaz à condensats" et du pétrole et l'on ne peut tracer d'isochore que pour des inclusions de méthane pratiquement pur. La composition des inclusions riches en CH_4 est, de façon grossière, reliée à leur température de piégeage : la limite entre le "faciès HHC", dans lequel on observe plus d'un pour cent d'autres hydrocarbures que le méthane, et le "faciès CH_4 " se place au voisinage de 200°C dans les zones externes des Alpes.

La transition de la diagenèse à l'épimétamorphisme peut être suivie grâce à différents marqueurs (nature des argiles, cristallinité de l'illite, pouvoir réflecteur moyen de la vitrinite disséminée) qui complètent l'étude des inclusions fluides. Dans le domaine anchizonal, où le degré de pureté du méthane inclus est suffisant, on a pu recouper les informations tirées des mesures de densité des inclusions aqueuses et des inclusions gazeuses et fixer à 200-270°C et 1,2 à 1,7 kb environ les limites de l'anchizone inférieure à moyenne.

BIBLIOGRAPHIE

- A. BASTOULET et al. (1983) - Etude des fluides carboazotés associés au métamorphisme des schistes noirs. Symposium ECRFI Orléans, 6-8 avril 1983.
- C. BARKER (1972) - Aquathermal pressuring : role of temperature in development of abnormal pressure zones. AAPG Bulletin, 56, p. 2068-2071.
- J. BARLIER (1974) - Thèse de 3ème cycle, Université Paris-Sud.
- J. BARLIER, J.P. RAGOT, J.C. TOURAY (1974) - L'évolution des Terres Noires sub-alpines méridionales d'après l'analyse minéralogique des argiles et la réflectométrie des particules carbonées. Bull. BRGM, section II, p. 533-548.
- R.C. BURRUSS (1981) - Hydrocarbon fluid inclusions in studies of sedimentary diagenesis. M.A.C. short course handbook, n° 6, p. 138-156.
- R.C. BURRUSS, K.R. CERONE et P.M. HARRIS (1981) - Timing of fracturing and oil migration, Oman foredeep : Evidence from fluid inclusions and burial history analysis (abst.). GAC Ann. Mtg., Calgary.
- M.L. CRAWFORD (1981) - Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. MAC short Course handbook, n° 6, p. 75-100.
- J.B. CURRIE et S.O. NWACHUKWU (1974) - Evidence on incipient fracture porosity in reservoir rocks at depth. Bull. Can. Pet. Geol., 22, 42-58.
- P. DHAMELINCOURT, J.M. BENY, J.C. DUBESSY et B. POTY (1979) - Analyse d'inclusions fluides à la microsonde Moie à effet Raman. Bull. Minéral, 102, 600-610.
- W.G. DOW (1977) - Kerogen studies and geological interpretations. Journal of Geo. Explo., 7, p. 79-99.
- M. FREY et al. (1980) - Very low grade metamorphism in external parts of the Central Alps : Illite cristallinity, coal rank and fluid inclusions data. Eclogae Geol. Helv. 73, p. 173-209.
- M. FREY et al. (1980) - Alpine metamorphism along the geotraverse Basel-Chiasso. A review. Eclogae geol. Helv., 73, p. 527-546.
- J. GARCIA-IGLESIAS et J.C. TOURAY (1977) - A fluorite-calcite-quartz paragenesis with liquid and gaseous organic inclusions at la Cabana, Berbes, Asturias fluorspar district, Spain. Econ. Geol., 72, p. 298-303.

- D.L. GRAF (1982) - Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines. *Geo. Cosmo. Acta*, 46, p. 1431-1448.
- N. GUILHAUMOU (1982) - Analyse ponctuelle des inclusions fluides par microsonde moléculaire à laser (MOLE) et microthermométrie. 68 p. X planches. Presses de l'Ecole Normale Supérieure.
- N. GUILHAUMOU et al. (1983) - Raman microprobe studies of gaseous inclusions from oolitic limestones Symposium ECRFI Orléans, 6-8 avril, 1983.
- J.S. HANOR (1980) - Dissolved methane in sedimentary brines : Potential effect on the PVT properties of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 75, 603-609.
- M.J. KLOSTERMAN (1981) - Fluid inclusions in carbonate reservoir rock Smackover Formation (Upper Jurassic), Southern Arkansas, USA (abst.), GAC Ann. Mtg, Calgary.
- J. KONNERUP-MADSEN, E. LARSEN et J. ROSE-HANSEN (1979) - Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland. *Bull. Mineral.*, 102, p. 642-653.
- A.A. KULCHITSKAYA (1974) - Inclusions de solutions-mères du gypse et leur signification (en Russe) in "Minéralogie des dépôts sédimentaires", Kiev Nauk. Dumk., p. 34-38.
- K.A. KVENVOLDEN et E. ROEDDER (1971) - Fluid inclusions in quartz crystals from South-West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, p. 1209-1229.
- K. MAGARA (1976) - Thickness of removed sedimentary rocks, paleopore pressure and paleotemperature, Southwestern part of western Canada basin. *A.A.P.G. Bulletin*, 60, p. 554-569.
- J. MULLIS, B. POTY et J. LEROY (1973) - Nouvelles observations sur les inclusions à méthane des quartz du Val d'Illiez, Valais (Suisse). *C.R. Acad. Sc. Paris, série D*, p. 813-816.
- J. MULLIS (1979) - The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps. *Bull. Mineral.*, 102, p. 526-536.
- R.C. MURRAY (1957) - Hydrocarbon fluid inclusions in quartz. *A.A.P.G. Bull.* 41, p. 950-956.
- C. NANHYBIDA, I. HUTCHEON et J. KIRKER (1982) - Diagenesis of the Nisku formation and the origin of late-stage cements. *Canadian Miner.* 20, p. 129-140.
- R.W. POTTER (1977) - Pressure corrections for fluid inclusions homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O. *Jour. Research U.S.G.S.*, 5, p. 603-607.

- E. ROEDDER (1963) - Studies of fluid inclusions. II : freezing data and their interpretation. *Econ. Geol.*, 58, p. 167-211.
- E. ROEDDER (1972) - Composition of fluid inclusions. *Geol. Survey prof. paper* 440 JJ.
- E. ROEDDER (1979) - Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis, a review. *SEPM special publication* n° 26, p. 89-107.
- E. ROEDDER et R.J. BODNAR (1980) - Geologic pressure determinations from fluid inclusions studies. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8, p. 263-301.
- J.L. RUMEAU et C. SOURISSE (1973) - Un exemple de migration primaire en phase gazeuse. *Bull. Centre Rech. Pau*, 7, p. 53-67.
- C. SABOURAUD (1975) - Inclusions solides et liquides du gypse. Thèse d'Etat. Presses de l'E.N.S. (Trav. Lab. Géol. n° 10).
- H. STALDER, J.C. TOURAY (1970) - Fensterquarze mit methan-einschlüssen aus dem westlichen teil der schweizerischen kalkalpen. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 50, p. 109-130.
- J.C. TOURAY et A. JAUZEIN (1967) - Inclusions à méthane dans les quartz des "Terres Noires" de la Drôme. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 264, p. 1957-1960.
- J.C. TOURAY, M. VOGLER et H.A. STALDER (1970) - Inclusions à hydrocarbures liquéfiés dans les quartz de Zingel-Seewen (Suisse). *Bull. Suisse Miner. Petr.* 50, p. 159-184.
- J.C. TOURAY, J. BARLIER (1975) - Liquid and gaseous hydrocarbon inclusions in quartz monocrystals from "Terres Noires" and "Flysch à Helminthoïds" (French Alps). *Fortschr. Miner.*, 52, p. 419-426.
- W. VISSER (1982) - Maximum diagenetic temperature in a petroleum source-rock from Venezuela by fluid inclusions geothermometry. *Chemical Geology*, 37, p. 95-101.

CHAPITRE XVI

APPLICATIONS GÉOTHERMOMÉTRIQUES DES ISOTOPES DU SOUFRE

Michel ARNOLD

APPLICATIONS GEOTHERMOMETRIQUES DES ISOTOPES DU SOUFRE

Michel ARNOLD

I - INTRODUCTION

Les isotopes du soufre sont principalement utilisés pour déterminer l'origine du soufre d'une minéralisation. Mais, la différence entre les compositions isotopiques des constituants sulfurés gazeux, aqueux ou cristallisés d'un système est une fonction directe de la température sous certaines conditions. Cette application géothermométrique des isotopes du soufre s'appuie sur un ensemble de données d'ores et déjà considérable. Limitée dans le temps, cette présentation ne peut être exhaustive. Par ailleurs, un des buts de cette Ecole d'Hiver est de présenter aux non spécialistes cette technique géothermométrique en en soulignant mérites et limites. Pour ces deux raisons, nous nous sommes limités à analyser en détail un nombre restreint de géothermomètres. A "sulfates-sulfures", SO_2 - SH_2 et à galène-sphalérite, ces géothermomètres sont importants en métallogénie des gisements sulfurés actuels ou anciens. Ils présentent l'intérêt supplémentaire d'illustrer les différents types de problèmes posés par les systèmes naturels et expérimentaux homogènes et hétérogènes.

Nous avons porté une attention particulière à la paire galène-sphalérite dont les applications géothermométriques sont nombreuses. La température "isotopique" fournie par cet assemblage peut être voisine de la température réelle de cristallisation, estimée par étude des inclusions fluides de la sphalérite, ou beaucoup plus élevée. Cet écart qui semblerait infirmer la validité du géothermomètre isotopique apporte en fait des informations importantes quant à la cinétique de cristallisation de ce couple de sulfures. Pour cette raison, cette présentation sera complétée d'une analyse sommaire des causes susceptibles d'altérer l'enregistrement isotopique de la température de syncristallisation.

II - RAPPEL DES NOTIONS FONDAMENTALES

1 - Echange isotopique

Soient deux espèces sulfurées AS et BS dont le soufre est un mélange de deux isotopes : léger (^{32}S) et lourd (^{34}S). Au cours d'une transformation physique ou chimique, ces deux composés vont échanger des isotopes ^{32}S et ^{34}S . La réaction d'échange - une réaction globale qui ne préjuge pas du mécanisme réel permettant l'échange - est généralement exprimée par la relation :



Lorsque l'équilibre isotopique est atteint :

$$(2) \frac{[\text{A}^{34}\text{S}][\text{B}^{32}\text{S}]}{[\text{A}^{32}\text{S}][\text{B}^{34}\text{S}]} = K_{\text{AS-BS}} = \frac{a_{\text{A}^{34}\text{S}} \cdot a_{\text{B}^{32}\text{S}}}{a_{\text{A}^{32}\text{S}} \cdot a_{\text{B}^{34}\text{S}}}$$

Dans cette relation $[\text{A}^{34}\text{S}]$ et $a_{\text{A}^{34}\text{S}}$ désignent indifféremment l'activité du constituant A^{34}S .

Dans la relation (1) chaque constituant ne comporte qu'un seul atome de soufre échangeable. Les notations $K_{\text{AS-BS}}$ et $\alpha_{\text{AS-BS}}$ sont alors rigoureusement équivalentes. Dans le cas où n atomes de soufre sont échangés au cours d'une transformation, α_{ij} et K_{ij} sont liés par :

$$(2') \alpha_{ij} = (K_{ij})^{1/n} \quad \text{Tudge et Thode (1950)}$$

Ces paramètres ne dépendent que de la température. Par ailleurs, il est généralement justifié de poser :

$$(3) \gamma_{\text{A}^{34}\text{S}} / \gamma_{\text{A}^{32}\text{S}} = \gamma_{\text{B}^{34}\text{S}} / \gamma_{\text{B}^{32}\text{S}}$$

Les rapports des concentrations $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ dans les constituants AS et BS sont liés à la constante d'équilibre isotopique par les deux relations strictement équivalentes :

$$(4) \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{AS}} / \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{BS}} = \alpha_{\text{AS-BS}} = \left(\frac{m_{\text{A}^{34}\text{S}}}{m_{\text{A}^{32}\text{S}}} \right) / \left(\frac{m_{\text{B}^{34}\text{S}}}{m_{\text{B}^{32}\text{S}}} \right)$$

Cette écriture peut permettre au lecteur de relier plus commodément les travaux théoriques sur les isotopes du soufre (Tudge et Thode, 1950) aux travaux de thermodynamique isotopique - ceux de Ohmoto (1972) par exemple - dans lesquels la seconde notation est généralement adoptée.

La composition isotopique d'un échantillon est usuellement exprimée par un facteur d'enrichissement en ^{34}S par rapport à une référence internationale - le soufre de la troïlite (FeS) du météorite du Cañon Diablo (Arizona) dont le rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ mesuré est égal à 22.220 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0.0450045$) (Ault-Jensen, 1963). Le $\delta^{34}\text{S}$ est défini par :

$$(5) \delta^{34}\text{S}_{\text{éch.}} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{éch.}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{réf.}}} - 1 \right] \times 10^3$$

Combinant les relations (4) et (5), il est possible d'opérer certaines transformations afin de relier le rapport isotopique $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (une valeur absolue) au facteur d'enrichissement en isotope $^{34}\text{S} : \delta^{34}\text{S} \%$ (une valeur relative)

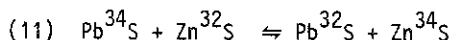
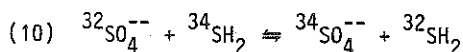
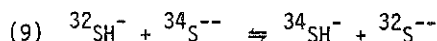
$$(6) \delta^{34}\text{S}_{\text{AS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{BS}} = 10^3 (\alpha_{\text{AS-BS}} - 1) \left[1 + \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{BS}}}{1000} \right]$$

$$(7) \delta^{34}\text{S}_{\text{AS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{BS}} \approx 1000 \ln \alpha_{\text{AS-BS}}$$

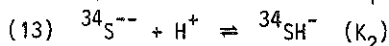
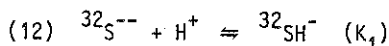
$$(8) \delta^{34}\text{S}_{\text{AS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{BS}} = \Delta_{\text{AS-BS}} \approx 1000 \ln \alpha_{\text{AS-BS}}$$

Cette approximation se justifie lorsque $\alpha_{\text{AS-BS}}$ est inférieur à 1.015 : une condition généralement remplie à moyenne et à haute température. Pour $\alpha_{\text{AS-BS}} = 1.015$, l'application des relations (4) et (5) conduit à $\delta^{34}\text{S}_{\text{AS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{BS}} = 15.099\%$ qui est bien très proche, pratiquement, de $10^3 \ln (1.015) = 14.888\%$.

La réaction d'échange isotopique est une réaction globale. Elle décrit l'état d'équilibre isotopique et non le processus physique ou chimique conduisant à l'équilibre isotopique. Dans les 3 relations suivantes :



La similitude d'écriture masque une réalité physique très différente. La relation (9) est la conséquence de l'existence du sous-système :



A l'équilibre chimique il vient :

$$(14) a_{\text{}^{32}\text{SH}^-} / a_{\text{}^{32}\text{S}^{--}} \cdot a_{\text{H}^+} = K_1$$

$$(15) a_{\text{}^{34}\text{SH}^-} / a_{\text{}^{34}\text{S}^{--}} \cdot a_{\text{H}^+} = K_2$$

Le quotient (14)/(15) conduit à (*) :

(*) Admettant que $\gamma_{\text{}^{34}\text{SH}^-} / \gamma_{\text{}^{32}\text{SH}^-} = \gamma_{\text{}^{34}\text{S}^{--}} / \gamma_{\text{}^{32}\text{S}^{--}}$

la variation d'énergie libre de la réaction d'échange isotopique ($\Delta G^\circ_{\text{éch.}}$) à celle de la réaction chimique globale.

$$(22) \quad \ln \alpha_{S^{--} - SH^-} = \ln K_1 - \ln K_2 = (\Delta G^\circ_{R_2} - \Delta G^\circ_{R_1}) / RT$$

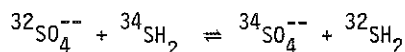
Dans cette relation K_1 , K_2 , $\Delta G^\circ_{R_1}$ et $\Delta G^\circ_{R_2}$ désignent respectivement les constantes d'équilibre et les variations d'énergie libre de l'équilibre léger (1) et lourd (2).

$$(23) \quad \Delta G^\circ_{\text{éch.}} = - RT \ln \alpha_{S^{--} - SH^-}$$

A 250°C, $\alpha_{S^{--} - SH^-} = 1.005$ (Sakai, 1968). L'application de la relation 23 donne $\Delta G^\circ_{\text{éch.}} = 0.005 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Cette quantité de chaleur est extrêmement faible. A titre comparatif, la variation d'énergie libre résultant de la réaction chimique correspondante ($S^{--} + H^+ \rightleftharpoons SH^-$) est de $24.86 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (Ellis - Giggensbach, 1971). Dans la réaction d'échange isotopique entre galène et sphalérite, la différence $\Delta G^\circ_{\text{éch.}} = (\Delta G^\circ_{\text{Pb}32\text{S}} + \Delta G^\circ_{\text{Zn}34\text{S}}) - (\Delta G^\circ_{\text{Pb}34\text{S}} + \Delta G^\circ_{\text{Zn}32\text{S}})$ est de $-0.0018 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ à 350°C (Czarnansky - Rye, 1974). L'excès d'énergie libre résultant d'un déséquilibre isotopique est très faible - du même ordre de grandeur que celui résultant de l'accumulation de dislocations dans un cristal légèrement déformé. Si un assemblage à galène-sphalérite est déposé en des conditions de déséquilibre isotopique - ce cas fréquent s'explique pour différentes raisons dont certaines seront examinées plus en détail dans les pages suivantes - le système métastable résultant pourra persister à l'échelle des temps géologiques si l'échange isotopique est très limité dans les conditions régnantes.

La formulation 21b souligne que le fractionnement isotopique est la conséquence d'une différence dans les constantes de vitesse des processus directs ($\rightarrow$) et inverse ($\leftarrow$). Pour des raisons de mécanique statistique qui ne seront pas abordées, k_1 est toujours supérieure à k_2 si la réaction chimique se réalise en une seule étape (Moelwin-Hugues, 1971) (réaction quasi monomoléculaire par exemple). En ce cas, (k_1/k_2) et (k_1/k_2) sont strictement positifs.

La formulation 21c est parfois mentionnée dans la littérature. Ainsi, Ohmoto-Lasaga (1982) proposent de décrire la vitesse de la réaction d'échange isotopique (10)



par un mécanisme du 2^{ème} ordre. Si les concentrations molaires ($\text{mole} / 10^{+3} \text{ cm}^3$ H_2O) de $^{32}\text{SH}_2$, $^{34}\text{SH}_2$, $^{32}\text{SO}_4^{--}$ et $^{34}\text{SO}_4^{--}$ sont respectivement définies par x_1 , x_2 , y_1 et y_2 les vitesses des réactions seront données par :

$$(24) \quad \frac{dx_2}{dt} = \frac{dy_1}{dt} = - \frac{dx_1}{dt} = - \frac{dy_2}{dt} = k_f x_1 y_2 - k_r x_2 y_1$$

Donnée ici, dans un souci de clarté et de cohésion, cette relation sera examinée ultérieurement dans la seconde partie de cette revue.

2 - Estimation des constantes d'échange isotopique

Les constantes d'échange isotopique (α_{ij}) peuvent théoriquement être estimées très précisément par la mécanique statistique en utilisant les données spectroscopiques sur les molécules isotopiques considérées. Développée par Urey (1947) cette méthode complexe a été appliquée par Tudge-Thode (1950) et plus récemment par Richet et al. (1977). Rigoureuse au plan théorique cette méthode peut néanmoins conduire à des résultats entachés d'erreurs si les fréquences de vibration des molécules isotopiques ne sont pas exactement connues. Ainsi, une incertitude de $\Delta\omega = 1 \text{ cm}^{-1}$ conduit à une incertitude $\Delta\alpha_{ij}$ très supérieure à l'erreur analytique ($\sim \pm 0.2 \%$) (Richet et al., 1977). Cette incertitude croît pour les composés sulfurés en solution et peut devenir très importante pour les sulfures et sulfates cristallisés. Divers palliatifs ont été proposés. Beaucoup s'appuient sur une estimation indirecte de la fréquence de vibration de la molécule contenant l'isotope le plus abondant. Selon Broecker-Oversby (1971), cette approximation grossière consiste à postuler qu'il n'existe qu'une seule fréquence de vibration dans une substance cristallisée (modèle d'Einstein) et que celle-ci conduit à la capacité calorifique C_V° mesurée à 298 K. La relation découlant de ce postulat peut conduire à des estimations entachées d'une erreur importante.

Sakai (1968) propose deux méthodes de calcul - l'une basée sur une combinaison des modèles de Einstein et Debye, l'autre sur certaines propriétés macroscopiques (compressibilité ...) dont la signification microscopique sortirait du cadre de cet exposé. Les rapports des fonctions de partition réduites f_i estimés par cet auteur sont données dans le tableau 1 sous une forme logarithmique. Leur utilisation est extrêmement simple puisque :

$$(25) \quad \ln \alpha_{ij} = 10^3 [\ln f_i - \ln f_j]$$

Cette relation est strictement équivalente de celle proposée par Ohmoto en 1972 ($\ln \alpha_{ij} = 10^3 [\ln(Q'_2/Q'_1)_i - \ln(Q'_2/Q'_1)_j]$). Définis dans l'intervalle 300K - 800K, ou plus simplement encore à 300K, les $10^3 \ln f_i$ sont estimés au-delà par une extrapolation en A/T^2 ; $10^3 \ln f_i$ tendant vers zéro lorsque T tend vers l'infini. La figure 1 donne les rapports des fonctions de partition réduites en fonction de T. La figure 2 donne $10^3 \ln \alpha_i - \text{SH}_2$ pour différents composés. Proposées par Ohmoto-Rye (1979), ces valeurs dérivent directement des estimations de Sakai (1968), Tudge-Thode (1950), Thode et al. (1971) ou du traitement des données expérimentales disponibles.

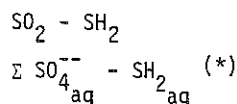
Composé	300	400	500	600	700	800 °K
SO_4^{2-} aq.	82.1	51.7	35.2	25.3	18.8	14.0
SO_3^{2-} aq.	71.2	43.1	28.6	20.4	15.2	11.7
SO_2 gaz	43.0	27.6	19.1	13.9	10.6	8.2
H_2S g. aq.	13.0	8.9	6.6	5.1	4.0	3.2
HS^- aq.	9.2	6.7	5.1	3.7	3.0	2.4
$\text{S}_8(1/8)$ g.	15.8	8.9	5.7	4.0	2.9	2.2
$\text{S}_2(1/2)$ g.	10.1	6.0	4.0	2.8	2.1	1.6
S_8 orthorho.	15.8	-	-	-	-	-
$\text{FeS}_2(1/2)$ Py	18.4	10.9	7.0	4.8	3.6	2.7
ZnS Sp	14.3	8.0	5.2	3.6	2.6	2.0
PbS Gn	3.6	2.0	1.3	0.9	0.6	0.5
S^{2-} aq.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tableau 1 : Valeurs numériques du $10^3 \text{ Ln } f$ de quelques composés sulfurés dans l'intervalle 300K - 800K (Sakai, 1968). Les valeurs (1/n) indiquent que le $10^3 \text{ Ln } f$ a été exprimé en tenant compte du nombre n d'atomes de soufre échangeable. Le $10^3 \text{ Ln } f_{\text{S}^{2-}}$ est supposé nul à toutes températures.

III - GEOTHERMOMETRIE ISOTOPIQUE

1 - Généralités

Le choix d'un géothermomètre dépend de plusieurs critères. Le couple de composés i et j doit être tel que $10^3 \text{ Ln } \alpha_{ij}$ soit important même à haute température. L'incertitude sur une extraction suivie de son analyse spectrométrique est de l'ordre de $\pm 0.2 \%$. La différence $\delta^{34}\text{S}_i - \delta^{34}\text{S}_j$ est donc connue avec une imprécision de $\pm 0.4 \%$. Bien que faible, cette somme d'erreurs analytiques conduit à une incertitude sur T qui dépend de la pente (Fig. 1) de $10^3 \text{ Ln } \alpha_{ij} = 10^3 [\text{Ln } f_i - \text{Ln } f_j]$. Dans le cas d'une paire ZnS - PbS, ΔT est de l'ordre de 50°C ce qui est considérable comparé à la précision d'une analyse microthermométrique. Les figures 1 et 2 nous montrent qu'un certain nombre de couples ij peuvent constituer des géothermomètres relativement précis. Citons notamment :



(*) ΣSO_4^{2-} désigne la somme des espèces sulfatées en solution. Il est supposé (Sakai, 1968 ; Ohmoto, 1972) que : $10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}} \approx 0$

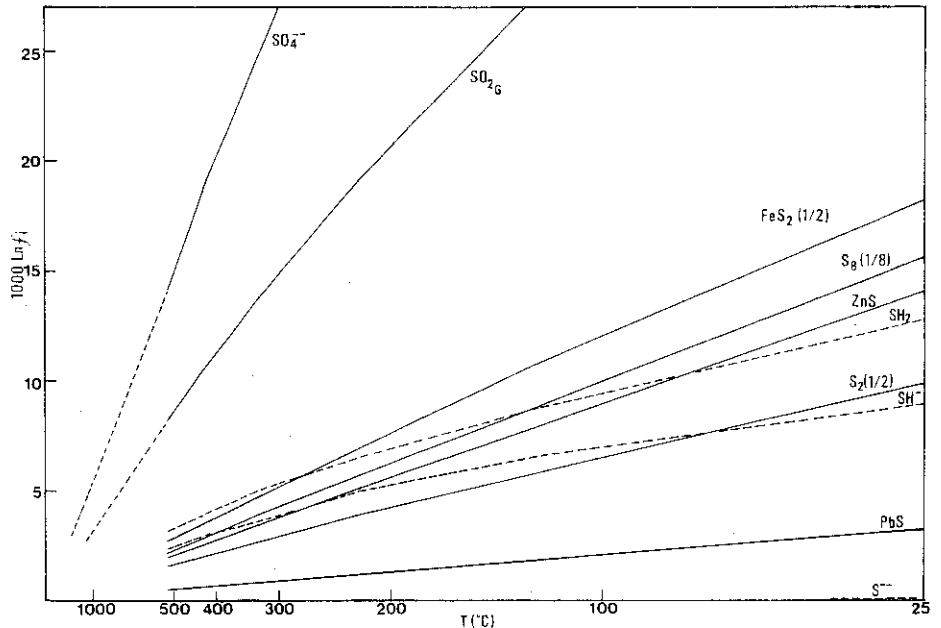


Figure 1 : Valeur numérique du $10^3 \ln f$ de quelques composés sulfurés - données Sakai (1968).

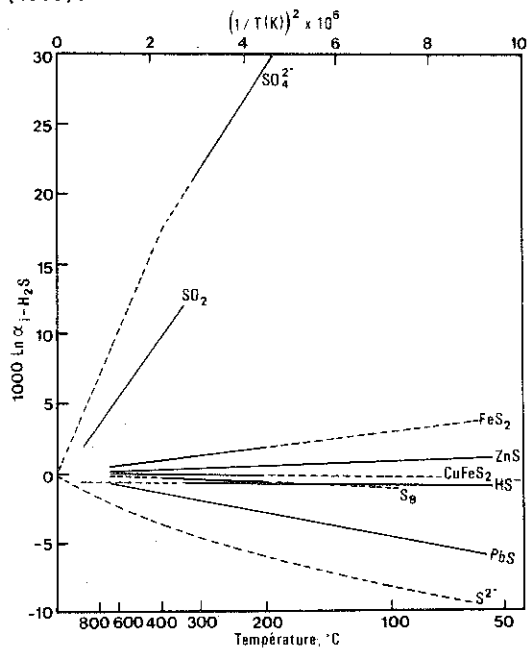
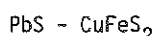
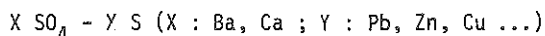


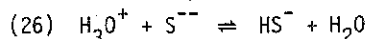
Figure 2 : Constante d'échange isotopique entre un composé i et $\text{SH}_{2\text{aq}}$ (Ohmoto et Rye, 1979)



Parmi ceux-ci, plusieurs ne peuvent être utilisés au-dessous d'une température critique qui est la température de figement de l'équilibre chimique considéré. En-dessous de cette température le principe de micro-réversibilité n'est plus vérifié - une variation infiniment petite d'un des paramètres du système ne conduit donc plus à une modification parallèle et infiniment petite de l'état du système. C'est le cas pour le système $SO_4^{--} - SH_2$ notamment. Or, l'absence d'équilibre chimique implique un déséquilibre isotopique plus ou moins important.

Par ailleurs, l'équilibre chimique peut être atteint sans que l'équilibre isotopique soit réalisé. Lors de notre analyse succincte du mécanisme d'échange isotopique nous avons montré que l'équilibre isotopique est un raffinement au plan énergétique puisque le $\Delta G^{\circ}_{éch.}$ est de l'ordre de quelques calories/mole alors que le ΔG de l'équilibre chimique correspondant est généralement bien supérieur à 10 Kcal/mole. Cette disproportion explique que le déséquilibre isotopique soit peu "onéreux" au plan énergétique.

L'atteinte de l'équilibre isotopique est généralement favorisée par une cinétique rapide. Ainsi, SH_2 et SH^- ou SH^- et S^{--} sont généralement en équilibre isotopique dès la température ambiante. Ces deux réactions qui font intervenir des transferts de protons :



se déroulent à des vitesses très grandes. L'ordre de grandeur des constantes de vitesse $\bar{k}$ et $\bar{k}$ coïncide avec celui du facteur de collision - le processus s'effectue donc pratiquement à chaque collision : Moelwyn-Hughes (1971). A T et pH fixés, le système microscopique est en mouvement incessant bien que le système macroscopique soit immobile ($V = \bar{V} - \bar{V} = 0$). Par "retouches" incessantes permises par une cinétique rapide (ou efficace) le système atteint facilement l'équilibre isotopique. Cette aptitude décroît naturellement avec le nombre de chocs efficaces. Aussi à une température fixée, un système théoriquement réversible mais dont la cinétique de mise à l'équilibre est beaucoup plus lente, risque fort d'être en déséquilibre isotopique. Ce point sera analysé plus en détail dans la section consacrée à la thermométrie isotopique expérimentale.

2 - Thermométrie isotopique expérimentale

a - Introduction

Le rapport des fonctions de partition réduites $f_i = (Q'_2/Q'_1)_i$ d'un composé sulfuré i peut toujours être calculé si l'on dispose des données spec-

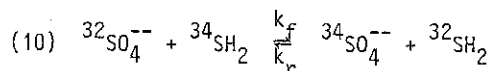
troscopiques correspondantes. Connaissant f_i et f_j , on peut toujours calculer le $10^3 \ln \alpha_{ij}$ d'un couple i-j. Mais ceci ne signifie pas nécessairement que la valeur de $10^3 \ln \alpha_{ij}$ est exacte (il existe parfois de grosses incertitudes sur les données spectroscopiques disponibles) et que l'équilibre isotopique est facilement atteint en pratique - l'équilibre chimique devant également être atteint. Dans le cas d'une paire de sulfures cristallisés, il va sans dire que les deux espèces doivent être stables pour une même valeur de f_{S_2} à T fixée. Il semblerait qu'on puisse facilement lever ces incertitudes par une étude expérimentale. L'analyse succincte des systèmes "sulfate - sulfure", $SO_2 - SH_2$ et $PbS - ZnS$ montrera que cette vérification est souvent difficile voire même impossible pour des raisons théoriques. En contre partie, une paire $PbS - ZnS$ peut très bien être déposée en déséquilibre isotopique dans le processus métallogénique initial, si la colonne de fluides dépose rapidement ces substances et se rééquilibre ultérieurement grâce aux lentes recristallisations (vieillissement du minerai par grossissement du grain).

b - Le géothermomètre à sulfates - sulfures

Les travaux de Igumnov (1976), Igumnov et al. (1977), Sakai-Dickson (1978), Sakai-Kamada (1980), Shanks-Bischoff (1981) et de Ohmoto-Lasaga (1982) permettent d'apporter d'importantes précisions quant aux cinétiques de mise en équilibre chimique et isotopique d'une part et quant à la valeur réelle de $10^3 \ln \alpha_{SO_4-SH_2}$ d'autre part. La figure 3 permet de comparer le $10^3 \ln \alpha$ calculé et mesuré : l'accord est satisfaisant compte tenu des difficultés expérimentales. En revanche, la vitesse de mise à l'équilibre reste extrêmement imprécise. Igumnov (1976) montre que cette vitesse est fortement dépendante du pH à T fixée. Cette dépendance est donnée figure 4. Kameda et al. (1980) lient $t_{1/2}$, a_{H^+} et mES par :

$$(27) \quad \log t_{1/2} = \frac{4810}{T} + 0.29 \text{ pH}_T - \log mES - 12.6$$

Reprenant cette étude Ohmoto-Lasaga (1982) postulent que l'échange isotopique décrit par :



est un processus bimoléculaire obéissant à la relation :

$$(28) \quad \frac{\ln(1-F)}{[X] + [Y]} = -k_r t$$

Dans cette relation, F est la fraction d'échange isotopique définie par Myers-Prestwood (1951) par :

$$(29) \quad F = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha - \alpha_e}$$

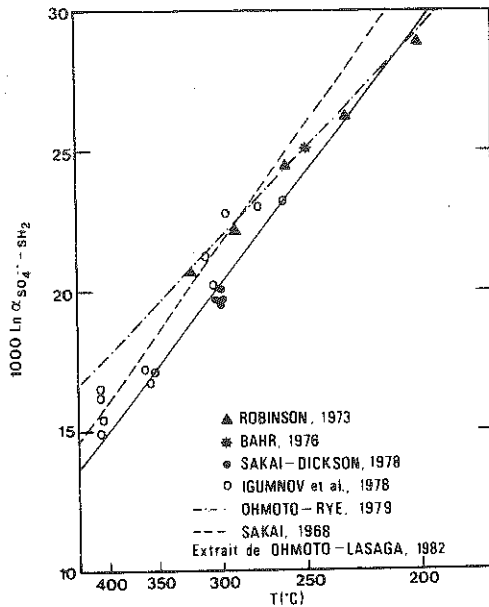


Figure 3 : Valeur théorique et valeurs expérimentales de la constante d'échange isotopique entre sulfates et sulfures.

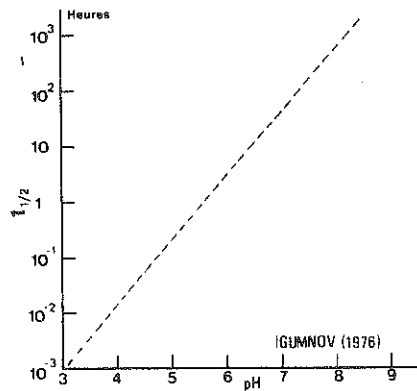


Figure 4 : $\text{SH}_2 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$; relation entre le temps de demi-équilibre ($t_{1/2}$) et le pH à 300°C (Igumnov, 1976).

Dans cette relation, α_0 et α désignent respectivement le fractionnement isotopique entre sulfates et sulfures à l'instant initial ($t = 0$) et au temps t . α_e est le fractionnement isotopique à l'équilibre (pour $t = \infty$). $[X]$ et $[Y]$ sont les concentrations en moles/litre de $\text{SH}_{2\text{aq}}$ et de SO_4^{2-} . Si le postulat est exact, la relation (28) permet de prévoir un alignement des points expérimentaux pour

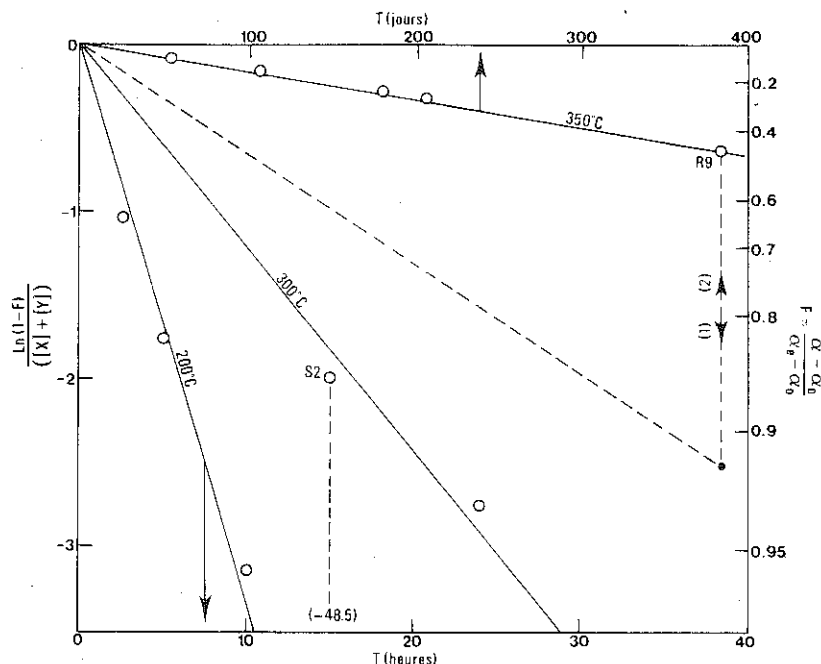


Figure 5 : Valeur expérimentale de k_r à différentes températures - extrait de Lasaga-Ohmoto (1982). Ces auteurs ont reporté une partie seulement des valeurs expérimentales disponibles (34). Celles-ci sont données en mole $\text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ alors que dans la réaction portée en abscisse X et Y sont exprimées en mole $\text{l}^{-1} \text{H}_2\text{O}$. Le point R9, localisé sur la droite, intermédiaire dans un système d'unités incohérentes (1) appartient effectivement à la droite de régression si l'on tient compte (2) de la densité de l'eau liquide sous pression de vapeur saturante à 350°C. Par une correction similaire, le point S2 s'éloigne considérablement de la droite de régression établie pour $T = 300^\circ\text{C}$.

chaque T - la pente de la droite de régression donnant la valeur numérique de k_r à cette température. La figure 5 montre qu'il en est ainsi si la somme $[X] + [Y]$ est systématiquement égale à 1. Les données expérimentales correspondantes sont données en moles/kg H_2O . Il faut donc que :

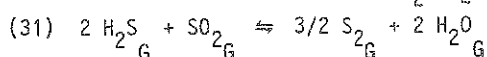
$$(30) \quad ([X] + [Y]) \text{ mole/kg } \text{H}_2\text{O} \times \text{densité}_T = 1 \text{ mole/litre}$$

Le calcul de d fait apparaître des densités aussi élevées que 30g/cm^3 et peu compatibles avec les modalités expérimentales. Tout ceci souligne les difficultés d'interpréter un système dont la cinétique est probablement très complexe.

c - Le géothermomètre $\text{SO}_2 - \text{SH}_2$

Important en volcanologie et en géothermie, ce système a été étudié au plan théorique par Thode-Tudge (1950), Sakai (1968), Richet et al. (1977) et par Thode et al. (1971) (Fig. 6). Thode et al. (op. cité) procèdent simultanément

ment à une analyse expérimentale de $10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_2\text{-SH}_2}$ en étudiant l'équilibre :



entre 495 et 1027°C.

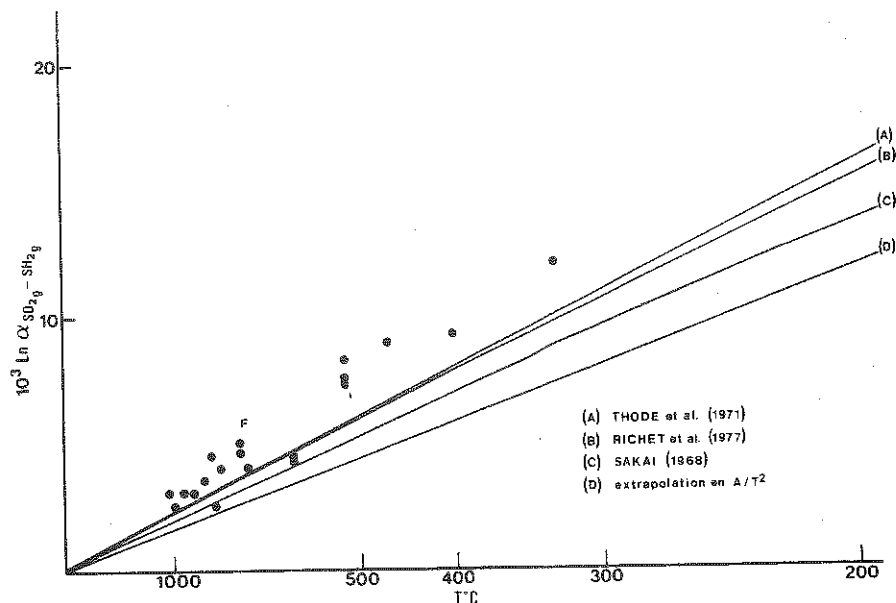
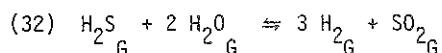


Figure 6 : Valeurs théoriques et expérimentales (•) de la constante d'échange isotopique entre SO_2 et SH_2 .

Les constituants gazeux sont portés à $T^\circ\text{C}$ et maintenus 24 heures à cette température ou à $T + 100^\circ\text{C}$. Le système est alors trempé. En chaque cas, les constituants gazeux sont séparés par des pièges cryogéniques (-190 , -135 et -78°C). SH_2 est converti en Ag_2S puis en SO_2 . Les gaz sont directement comparés afin de réduire l'erreur analytique. La figure 6 extraite de Richet et al. (op. cité) montre que les $10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_2\text{-SH}_2}$ (mesuré et calculé) sont légèrement différents. Notons que le système réel peut être beaucoup plus complexe que celui donné par la relation 31 (cf. Heald, 1968 ; Nordlie, 1971 ; Gerlach-Nordlie, 1975). Par ailleurs, il est beaucoup plus simple de travailler sur le système :



qui ne fait intervenir que 2 constituants sulfurés seulement d'une part et de mesurer la composition isotopique de ces constituants par rapport à une référence externe d'autre part. Lorsque l'on compare directement les deux gaz on ne mesure que la différence relative soit $10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_2\text{-SH}_2}$. Lorsque l'on tra-

vaillie avec une référence externe les compositions isotopiques de SO_2 et de SH_2 sont respectivement définies par :

$$(33) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2} = \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} + 10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{SO}_2-\text{SH}_2} \cdot X_{\text{SH}_2}$$

$$(34) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2} = \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} - 10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{SO}_2-\text{SH}_2} \cdot X_{\text{SO}_2}$$

Admettant que les compressibilités de SH_2 et de SO_2 sont du même ordre de grandeur, il vient :

$$(35) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2} = \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} + 10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{SO}_2-\text{SH}_2} \left[\frac{f_{\text{SH}_2}}{f_{\text{SH}_2} + f_{\text{SO}_2}} \right]$$

$$(36) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_2} = \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} - 10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{SO}_2-\text{SH}_2} \left[\frac{f_{\text{SO}_2}}{f_{\text{SH}_2} + f_{\text{SO}_2}} \right]$$

Bien que moins précise - chaque $\delta^{34}\text{S}_i$ étant connu à $\pm 0.2\%$ - cette méthode permet d'établir s'il existe une liaison entre les fluctuations de l'équilibre chimique et les variations correspondantes de $10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{SO}_2-\text{SH}_2}$.

d - Le géothermomètre à galène - sphalérite

Parmi les géothermomètres à cristaux, le couple sphalérite - galène ($\text{ZnS} - \text{PbS}$) est probablement un de ceux qui ont reçu le plus d'attention durant ces dernières années. La figure 7 donne les estimations théoriques du $10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{PbS-ZnS}}$ par Sakai (1968) [A] et par Elcombe-Hulston (1975) [B]. Bien que notable, la divergence entre ces deux estimations reste acceptable dans la plage des basses températures. Les courbes [C] [D] [E] [F] et [G] se réfèrent respectivement aux travaux de Kajiwaru et al. (1969), Kajiwaru-Krouse (1971), Hulston in Groves et al. (1970), Czamanske-Rye (1974), Grootenboer-Schwarcz (1969). Cette dispersion de prime abord désespérante s'explique en grande partie par les difficultés expérimentales.

Au plan expérimental deux grandes méthodes sont utilisées :

- dissolution - recristallisation d'un mélange de galène et de sphalérite sous l'influence d'un gradient de température : peu utilisée, cette méthode est adoptée par Czamanske-Rye (1974) pour une partie de leurs essais ;

- chauffage d'un mélange de galène, sphalérite et de soufre élémentaire : c'est la méthode utilisée par Kajiwaru-Krouse (1971) et Grootenboer-Schwarcz (1969) notamment (*).

(*) Kajiwaru et al., 1969 ($\text{FeS}_2 - \text{ZnS} - \text{PbS} - \text{S}$)

Schiller et al., 1970 ($\text{ZnS} - \text{PbS} - \text{HS}$)

Robinson, 1973 ($\text{ZnS} - \text{PbS}$)

Puchelt, 1969 (PbS-S , CuS-S , ZnS)

Puchelt - Kullerud, 1970 (PbS-S)

Hulston in Groves et al., 1970

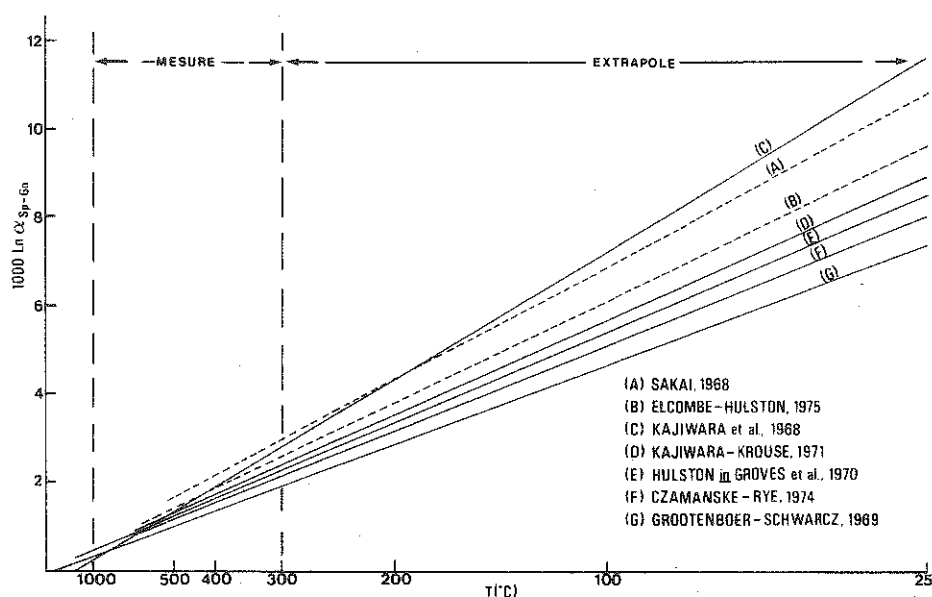


Figure 7 : Valeurs théoriques [A], [B] et expérimentales [C], [D], [E], [F], [G] de la constante d'échange isotopique entre sphalérite et galène.

Dans la première modalité, l'échange isotopique (avec apparition éventuelle d'un équilibre isotopique) ne peut se produire avec une vitesse appréciable que durant la chaîne des processus marquant la dissolution de la galène et de la sphalérite dans la zone la plus chaude de la cellule, l'homogénéisation des produits de la dissolution (S^{--} , SH^- , SH_{2aq} , SH_{2g}) et la recristallisation des sulfures dans la partie la plus froide de la cellule. La complexité évidente est d'ailleurs soulignée par ces auteurs :

"Frequently, an individual run produced galena crystallized upon sphalerite crystals, sphalerite crystallized upon galena and galena as irregular crystals intimately intergrown with sphalerite". "Problems of preparing our coprecipitated sulfides for isotopic analysis varied from non existent to impossible".

Le système adopté par Czamanske-Rye est à flux continu. A T_1 , de la galène et de la sphalérite se dissolvent au prorata de leur solubilité dans les conditions fixées. La dissolution est isotopiquement réversible à irréversible. La nucléation homogène et la recristallisation de la galène et de la sphalérite à $T_2 < T_1$ dépendent de l'énergie spécifique de surface galène-solution et sphalérite-solution et du degré de sursaturation de la solution à cette température - la recristallisation peut être isotopiquement réversible à irréversible. La complexité du système est évidente. Un étonnant résultat (Czamanske-Rye,

op. cité) est par ailleurs obtenu quand la solution est saturée de NH_4I au lieu de NH_4Cl . Dans une solution saturée en NH_4Cl : $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}}$. Dans une solution saturée en NH_4I : $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}}$. Parallèlement, l'habitus cristallin de la galène est modifié. La galène à comportement isotopique normal est cubique. La galène à composition isotopique anormale forme des dendrites constitués de chaînes d'octoèdres. Ceci conduit les auteurs à poser :

$$(37) \Delta G_{\text{éch. (Gn cubique)}} - \Delta G_{\text{éch. (Gn octaédrique)}} = -29 \text{ calories}$$

Dans ce cas précis, la constante d'échange isotopique entre plans des formes $\{100\}$ et $\{111\}$, d'un cristal de galène est du même ordre de grandeur que $10^3 \text{Ln } \alpha_{\text{Gn-Sp}}$ à la température correspondante.

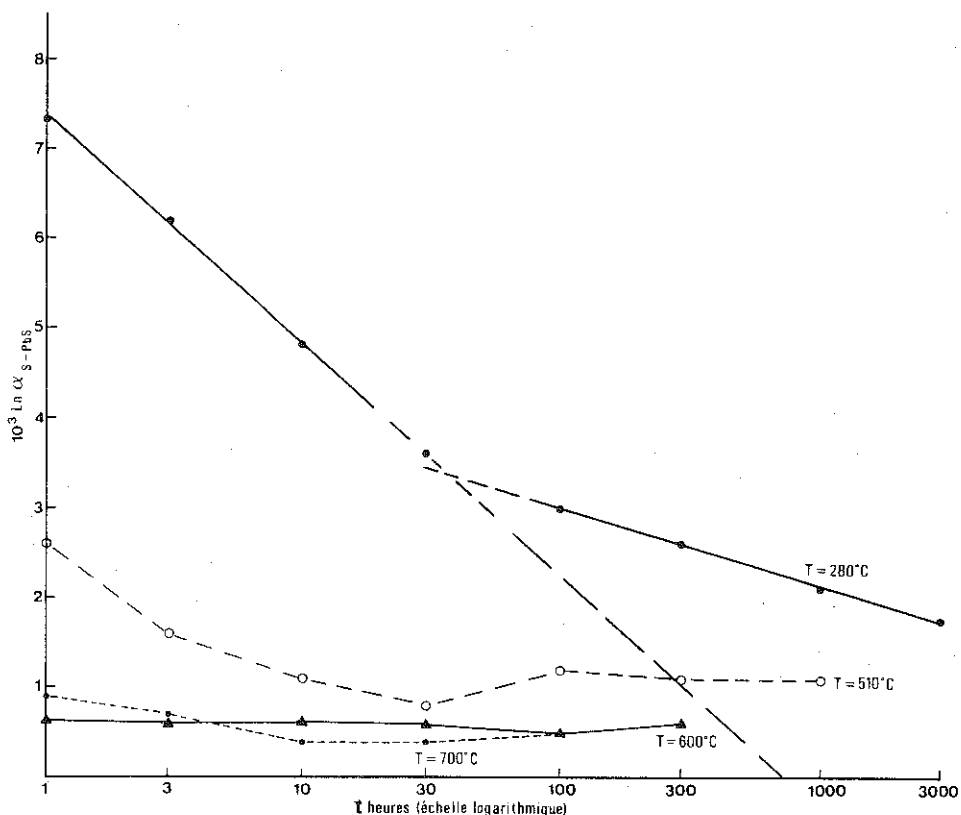


Figure 8a : Valeurs expérimentales de la constante d'échange isotopique entre soufre natif et galène en fonction du temps et de la température - données Hubberten (1980).

Le dispositif expérimental adopté par Czamanske et Rye (op. cité) se révèle idéal dans la mesure où le système hétérogène "sphalérite-galène-com-

posés sulfurés en solution" est toujours très voisin de l'état d'équilibre chimique et isotopique. En effet, la différence de température entre la partie chaude et la partie froide du réacteur est de 10 à 15°C. Dès que le système stationnaire est instauré, les degrés de sursaturation par rapport à la sphalérite et à la galène cristallisant dans la partie froide, sont faibles et du même ordre de grandeur. Ainsi, le degré de sursaturation (ou de déséquilibre) par rapport à la galène déposée à T_2 est donné par :

$$S_{PbS_{T_2}} = (s_{PbS_{T_1}} - s_{PbS_{T_2}}) / s_{PbS_{T_2}}$$

Comme $T_1 - T_2$ est petit, $S_{PbS_{T_2}}$ n'est que très légèrement supérieur à 0. Au plan thermodynamique, ceci signifie que les concentrations des substances dissoutes sont toujours très voisines de celles caractérisant les équilibres chimiques et isotopiques à la température T_2 . Les expériences conduites sur des demi-paires sont théoriquement beaucoup plus simples. Néanmoins, leur analyse nous montrera que ces systèmes sont très éloignés de l'état d'équilibre chimique et isotopique durant la plus grande partie du temps d'expérience. Les conséquences de cette différence seront mieux perçues au terme d'un rappel sur la cinétique de cristallisation (cf. section IV a).

e - La demi-paire $Gn-S_{2g}$

La complexité du système expérimental peut être singulièrement réduite en opérant par étapes. Ainsi, on peut établir expérimentalement $10^3 \ln \alpha_{Gn-S_{2g}}$ et $10^3 \ln \alpha_{Sp-S_{2g}}$ et en déduire le $10^3 \ln \alpha_{Gn-Sp}$ par différence. Cette démarche expérimentale a été adoptée par Puchelt (1969), Grootenboer-Schwarzc (1969), Puchelt-Kullerud (1970) et plus récemment par Hubberten (1980). La technique expérimentale, relativement simple a été mise au point par Kullerud-Yoder (1959). Elle consiste à synthétiser un sulfure en présence d'un excès de soufre (de manière à limiter au maximum la distillation Rayleigh). Les sulfures sont synthétisés à une température définie. A une température donnée, la durée des "runs" varie de 0.3 à 3000 heures. A la fin de chaque expérience, le système est trempé. Extraits, les produits sont caractérisés aux RX. Le soufre élémentaire excédentaire est collecté au trichloroéthylène à chaud. La galène et le soufre élémentaire sont séparément oxydés en SO_2 . Ces gaz sont opposés directement dans le spectromètre à gaz de manière à réduire au maximum l'erreur analytique. Les différences $\delta^{34}S_S - \delta^{34}S_{PbS}$ fonction du temps et de la température sont données dans la figure 8a. Ces résultats attirent plusieurs remarques :

- A 280°C, la différence $\delta^{34}S_S - \delta^{34}S_{PbS}$ est reliée linéairement au temps. La rupture de pente se produit aux environs de 30 heures.

- Dans ce "run", il n'existe pas de tendance asymptotique $\delta^{34}S_S - \delta^{34}S_{PbS}$ lorsque le temps devient très important.

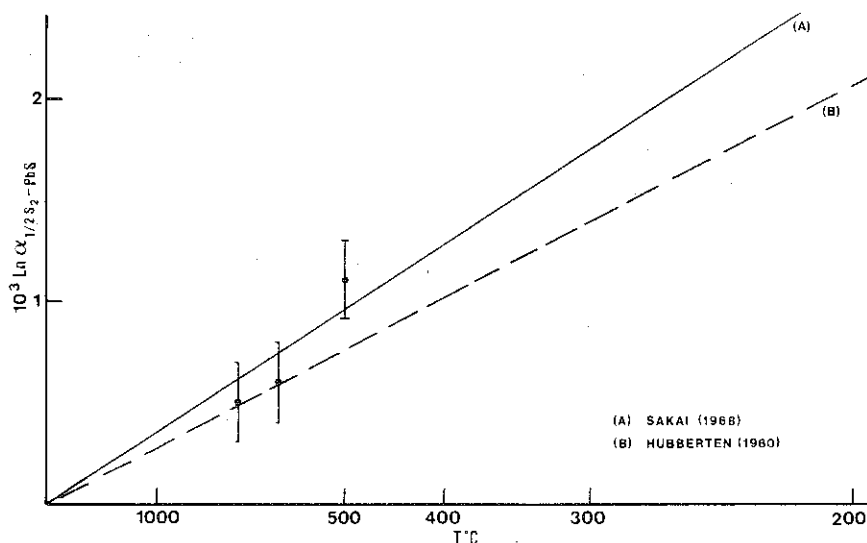


Figure 8b : Comparaison du $10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{S}_2\text{-PbS}}$ théorique (Sakai, 1968) et du $10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{S}_2\text{-PbS}}$ expérimental (Hubberten, 1980) en fonction de T.

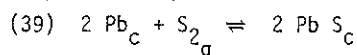
- Pour les "runs" réalisés à des températures supérieures (510, 600 et 700°C) cette différence décroît, tend vers un minimum puis recroît légèrement.

Hubberten (1980) propose :

$$(38) \quad 10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{PbS-S}} = - 4.6 \cdot 10^5 / T^2 (\text{°K})$$

La figure 8b donne ce résultat ainsi que la valeur théorique correspondante donnée par Sakai (1968). Bien que proches, ces valeurs diffèrent. Cet écart peut résulter d'une différence réelle ou fictive - celle-ci étant liée aux modalités expérimentales. En d'autres termes, l'équilibre isotopique est-il atteint ?

Au plan chimique la réaction est du type :



avec :

$$(40) \quad \Delta G^\circ_T = - 77449 + 40.81 T \text{ (Kcal.mole}^{-1}\text{)} \quad (298^\circ\text{K} < T < 600^\circ\text{K})$$

A 280°C,

Mills (1974)

$$(41) \quad \text{Log}_{10} K = - \Delta G^\circ_T / 2.303 RT = 21.68$$

La fugacité du soufre vapeur f_{S_2} est excessivement faible à cette

température ($10^{-21.88}$ Atm). Toutefois, S_2 est un constituant mineur du soufre gaz à 280°C . La figure 8c extraite de Berkowitz (1965) donne les fractions molaires des différents constituants du soufre gaz en fonction de T. On note que X_{S_2} est très inférieur à $X_{S_8} + X_{S_7} + X_{S_6}$. L'essentiel du soufre gaz est donc un mélange de molécules S_8 , S_7 et S_6 . Ainsi, dans une enceinte initialement sous vide et portée à 280°C , la masse de galène dissociée sera bien supérieure à celle prévue par la relation 39 - le S_2 libéré étant en grande partie incorporé dans des molécules gazeuses plus lourdes. En revanche, dans les expériences de Hubberten (op. cité), le système initial (plomb métal + soufre natif en excès) étant porté à 280°C , f_{S_2} est contrôlée à l'équilibre par la relation 41. La réaction de sulfuration est donc quasi totale bien que réversible au plan théorique. La cinétique de vaporisation du soufre natif est très rapide. Aussi, dès que la température d'expérimentation est atteinte, f_{S_2} devient très supérieure à celle caractérisant l'équilibre ($10^{-21.88}$ Atm.). La phase vapeur est fortement sursaturée vis à vis de la galène ; le degré de sursaturation initial étant égal à $f_{S_2}/10^{-21.88}$. La synthèse de galène par sulfuration du plomb se produit donc en des conditions très éloignées de celles caractérisant l'équilibre chimique. Dans la réaction donnée par la relation 39, désignons par $\vec{V}$ et $\overleftarrow{V}$ les vitesses des demi-réactions antagonistes. La vitesse de cristallisation de la galène V est égale à :

$$(42) \quad V = \vec{V} - \overleftarrow{V}$$

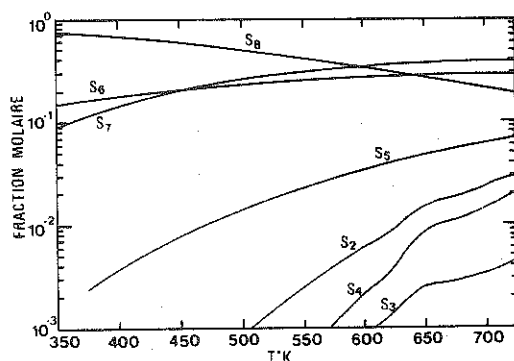


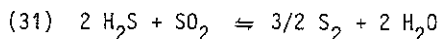
Figure 8c : Composition du soufre vapeur à différentes températures - données Berkowitz (1965).

Celle-ci est fortement positive durant une grande partie du processus de cristallisation. L'équilibre chimique ($\vec{V} - \overleftarrow{V} = 0$) n'étant pas réalisé, il en est *a fortiori* de même pour l'équilibre isotopique. Celui-ci ne peut s'instaurer que durant les tout derniers instants du processus de cristallisation ($V \approx 0$) ou

lorsque l'équilibre chimique est atteint ($V = 0$). A ce stade, bien que le système macroscopique soit immobile, des échanges continuent à se produire entre phase cristallisée et phase ambiante gazeuse. Ceux-ci permettent d'atteindre l'équilibre isotopique. Toutefois, ces échanges se limitent pratiquement aux interfaces cristallins - l'essentiel de la galène n'est donc pas en équilibre isotopique avec le soufre vapeur résiduel. Dans les expériences de Hubberten (1980) la légère augmentation de $\delta^{34}\text{S}_\text{S} - \delta^{34}\text{S}_\text{PbS}$ au cours du temps pour les expériences conduites à $T > 510^\circ\text{C}$ pourrait traduire une tendance à la rééquilibration isotopique, celle-ci étant facilitée par la fusion du Pb ($T_f = 327^\circ\text{C}$) et par une augmentation du taux de dissociation de la galène.

Par ailleurs, le $10^3 \ln \alpha_{\text{S-PbS}}$ expérimental ne peut être directement comparé aux valeurs "théoriques" préconisées par Sakai en 1968. En effet, le soufre gaz résiduel est un mélange complexe de molécules S_8 , S_7 , S_6 et S_2 dans lequel $X_{\text{S}_8} + X_{\text{S}_7} + X_{\text{S}_6}$ est très supérieur à X_{S_2} d'une part et dans lequel $X_{\text{S}_8} \approx X_{\text{S}_7} + X_{\text{S}_6}$ d'autre part. Ainsi, en supposant que des modalités expérimentales idéales permettent de synthétiser PbS en des conditions pratiquement confondues avec celles de l'équilibre chimique et isotopique à la température correspondante, le $10^3 \ln \alpha$ expérimental serait nécessairement différent des $10^3 \ln \alpha_{\text{S}_2-\text{PbS}}$ et $10^3 \ln \alpha_{\text{S}_8-\text{PbS}}$ calculés même si ceux-ci étaient parfaitement connus.

Cette analyse souligne aussi toute la différence entre un système gazeux (homogène) et un système gaz-solides (hétérogène). Dans un système gazeux du type :



Les produits initiaux (SH_2 et SO_2 par exemple) réagissent et atteignent progressivement l'équilibre chimique. Lorsque celui-ci est établi, l'équilibre isotopique peut achever de s'instaurer grâce aux chocs incessants entre toutes les molécules du système. Comme le système H_3O^+ , SH^- , S^{--} , le système considéré peut "figurer" son état d'équilibre en atteignant l'équilibre isotopique. Résultant d'un échange isotopique, celui-ci est facilité par les collisions incessantes entre molécules bien que le système macroscopique soit apparemment immobile ($V = \vec{V} - \vec{V} = 0$). Dans le cas considéré, les premières molécules de S_2 gaz n'étaient pas en équilibre isotopique avec les produits initiaux (SO_2 et SH_2) le système n'ayant pas atteint son état d'équilibre chimique ($V = \vec{V} - \vec{V} > 0$). Néanmoins, toutes ces molécules ont la possibilité de se rééquilibrer isotopiquement par la suite : le système étant homogène. Une telle possibilité n'apparaît plus dans un système hétérogène où l'échange isotopique se limite aux interfaces. Dans un géothermomètre diphasé, l'équilibre isotopi-

que doit être établi d'emblée, lors de la cristallisation des sulfures, puisque les réajustements isotopiques ultérieurs se limitent aux interfaces entre cristaux et phase ambiante. Pour des raisons d'ordre cinétique que nous développerons dans la section suivante, une paire galène - sphalérite peut fournir une température <<isotopique>> proche ou au contraire très supérieure à la température réelle de cristallisation de cet assemblage.

IV - FACTEURS AFFECTANT L'ENREGISTREMENT ISOTOPIQUE DE LA TEMPERATURE ; SIMILITUDES OU DIFFERENCES ENTRE TEMPERATURES ISOTOPIQUES ET TEMPERATURES DE REMPLISSAGE DES INCLUSIONS FLUIDES DE LA SPHALERITE

Il arrive qu'une paire de sulfures (le couple galène - sphalérite par exemple) indique une température isotopique bien supérieure à la température réelle de cristallisation. Excluant la cause triviale d'une cristallisation hétérochrone, deux processus sont susceptibles de rendre compte de cet écart :

- l'effet Rayleigh peut conduire à un écart entre la différence $\delta^{34}\text{S}_i - \delta^{34}\text{S}_j$ pratiquement mesurée et le $10^3 \ln \alpha_{ij}$ réel ;
- la cristallisation est un processus hors équilibre à des degrés divers.

1 - Influence de la cinétique de cristallisation

La relation 16 indique que la constante d'équilibre isotopique est égale au produit des molalités caractérisant l'équilibre chimique léger (^{32}S) et lourd (^{34}S). Généralisable, cette propriété s'applique également au cas d'un système hétérogène du type cristal-solution. Un sulfure cristallisé est en équilibre isotopique avec les composés sulfurés de la solution seulement si les deux équilibres (léger et lourd) sont atteints. Or, la cristallisation du sulfure résulte d'un déséquilibre thermodynamique exprimé par un degré de sursaturation supérieur à 1. De ces principes de base, il découle que la différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SH2aq}}$, par exemple, est d'autant plus éloigné du $10^3 \ln \alpha_{\text{Gn-SH2aq}}$ que le degré de sursaturation de la solution est lui-même plus important (l'égalité impliquant un degré de sursaturation égal à 1). Ainsi, dans certains cas, seules les régions limitrophes du cristal de galène - celles formées à partir d'une solution dont le degré de sursaturation tend vers 1 - seront en équilibre isotopique avec les composés sulfurés du fluide hydrothermal.

Tributaire de la cinétique de cristallisation - un processus hors équilibre à des degrés divers (Kling, 1980) - qui peut dépendre de la diffusion et des réactions d'interface (Berner, 1980) éventuellement compliquées par la convection (Itti, 1966 ; Goldstaub, 1969), la température <<isotopique>> fournie par un couple de sulfures synchrones apparaît dépendre du degré de sursaturation de la solution minéralisante.

Au plan phénoménologique deux cas sont envisageables suivant que le réacteur à flux continu constitué par le fluide hydrothermal déposant de la galène et de la sphalérite est faiblement ou fortement sursaturé vis à vis de la galène et/ou de la sphalérite. Lorsque ce fluide est faiblement sursaturé vis à vis des deux sulfures, la cristallisation de la sphalérite et de la galène se réalisent en des conditions peu éloignées de l'équilibre. Dès lors,

$$(43) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_{2\text{aq}}} \approx 10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{Gn-SH}_{2\text{aq}}}$$

$$(44) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SH}_{2\text{aq}}} \approx 10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{Sp-SH}_{2\text{aq}}}$$

$$(45) \quad \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} \approx 10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{Gn-Sp}}$$

Interprétée en fonction d'un calibrage expérimental réalisé dans les mêmes conditions, la différence de compositions isotopiques donne une température <<isotopique>> conforme à la température de cristallisation.

Lorsque le fluide minéralisant est fortement sursaturé (par mélange de solutions, par vaporisation partielle éventuellement accompagnée d'une baisse rapide de la température de l'eau liquide résiduelle) les relations 43, 44 et 45 ne sont plus vérifiées. La différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ est généralement inférieure à $10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{Gn-Sp}}$. Interprétée en fonction d'un calibrage expérimental en des conditions voisines de l'équilibre, cette différence fournit une température généralement supérieure à la température de cristallisation. Pratiquement, il n'existe aucun moyen de lier le degré de sursaturation d'une solution à la taille des cristaux qu'elle dépose. Qualitativement, une solution faiblement sursaturée forme plus volontiers de gros cristaux. Un précipité microcristallin est généralement l'indice d'une fréquence de germination élevée et d'un important degré de sursaturation si la nucléation est homogène (Nielsen, 1964). Lors de l'utilisation d'un géothermomètre à cristaux une attention particulière doit donc être portée à la granulométrie des phases sulfurées syncristallisantes.

2 - Comparaison entre températures isotopiques et températures de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite

Rye (1974) mesure la différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ sur des minerais de diverses provenances et compare la température isotopique, déduite de la courbe de calibrage expérimental de Czamanske-Rye (1974) à la température de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite. La majorité des échantillons étudiés proviennent de Providencia (Zacatecas, Mex.). Quelques échantillons de Casapalca (Pérou), Creede (Colorado), Flat Gap (Tennessee), Aachen (All. de l'Ouest) et de Hill Mine (S Illinois) sont également analysés. Dans la figure 9, pour chaque échantillon de Providencia, nous avons porté la température isotopique et

celle de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite. L'accord est très bon en général. Très gros, les cristaux de sphalérite et de galène de Providencia ont été déposés par des solutions hydrothermales faiblement sursaturées.

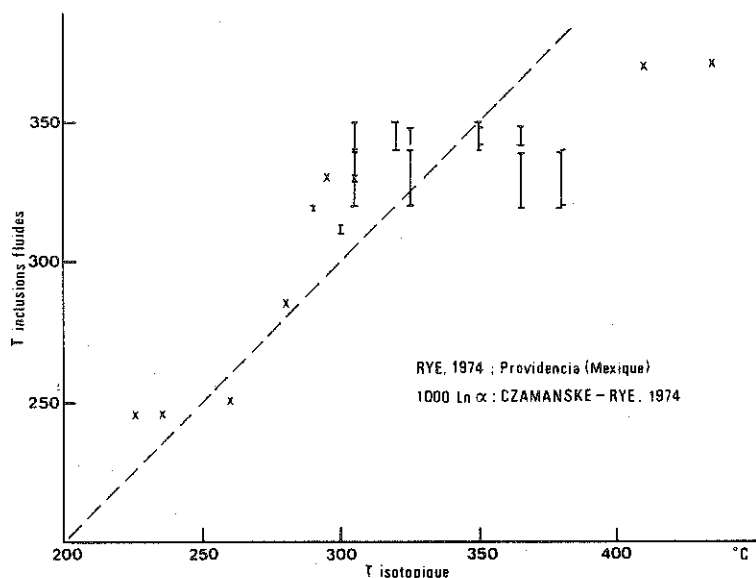


Figure 9 : Association à sphalérite-galène de la mine de Providencia (Mexique). Comparaison entre températures isotopiques et températures de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite.

Comme ces conditions sont également réalisées dans le calibrage expérimental de ce géothermomètre, on conçoit que la corrélation soit bonne. D'une manière générale, celle-ci est nettement moins satisfaisante pour les échantillons provenant des autres minéralisations. Parmi ceux-ci, beaucoup sont à grain très fin (Roedder, 1971) et ont été déposés par des solutions dont le degré de sursaturation était plus important. La différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ doit être inférieure au $10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{Gn-Sp}}$ à la température correspondante. Dans ce cas, l'emploi d'une courbe de calibrage établie dans des conditions de faible sursaturation conduit à des températures isotopiques parfois très supérieures aux températures réelles (Fig. 10).

Pinckney et Rafter (1972) procèdent à l'analyse texturale et isotopique soignée d'échantillons de minerais du type Mississippi Valley. A Booty mine, le minerai rubané est à sphalérite dominante. Celle-ci est sporadiquement accompagnée de galène.

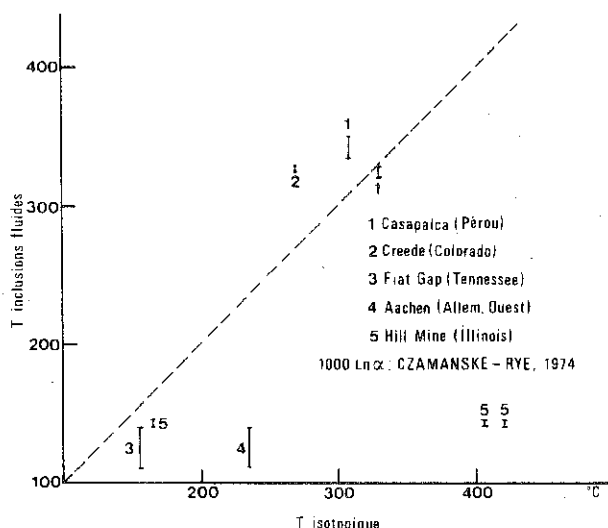


Figure 10 : Association à sphalérite-galène de diverses provenances - Comparaison entre températures isotopiques et températures de remplissage des inclusions fluides.

La galène forme des cristaux de 1 à 2 cm d'extension. La sphalérite, microcristalline à texture botryoïdale à l'origine ne s'organise en monocristaux qu'en fin de croissance (Fig. 11a). Dans la figure 11b, nous avons reporté les $\delta^{34}\text{S}$ de la galène et de la sphalérite contemporaines ainsi que les températures isotopiques correspondant au calibrage de Czamanske-Rye (op. cité). Celles-ci oscillent entre 150 et 180°C de l'éponte au ruban n°10. Au-delà, la température isotopique s'abaisse brusquement ($43 < T < 80^\circ\text{C}$). Dans les tous derniers rubans, la galène et la sphalérite forment de gros cristaux qui attestent du faible degré de sursaturation des solutions. Les températures isotopiques sont vraisemblablement proches des températures réelles. En revanche, il n'apparaît pas justifié d'accorder une grande confiance aux températures isotopiques définies sur des paires galène-sphalérite lorsque cette dernière est microcristalline. Déposée à plus forte sursaturation, la sphalérite était en net déséquilibre chimique et isotopique avec la solution. La différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}}$ doit être inférieure au $10^3 \text{ Ln } \alpha_{\text{Sp-Gn}}$ à la température correspondante. Les structures observées à Elmo Mine sont fréquentes dans des minéralisations de même type - à Bleiberg (Autriche) et à Salafossa (Italie) notamment. Compte tenu de la bonne ségrégation, il est facile de mesurer $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$. Dans l'interprétation géothermométrique des résultats analytiques, il est important de tenir compte

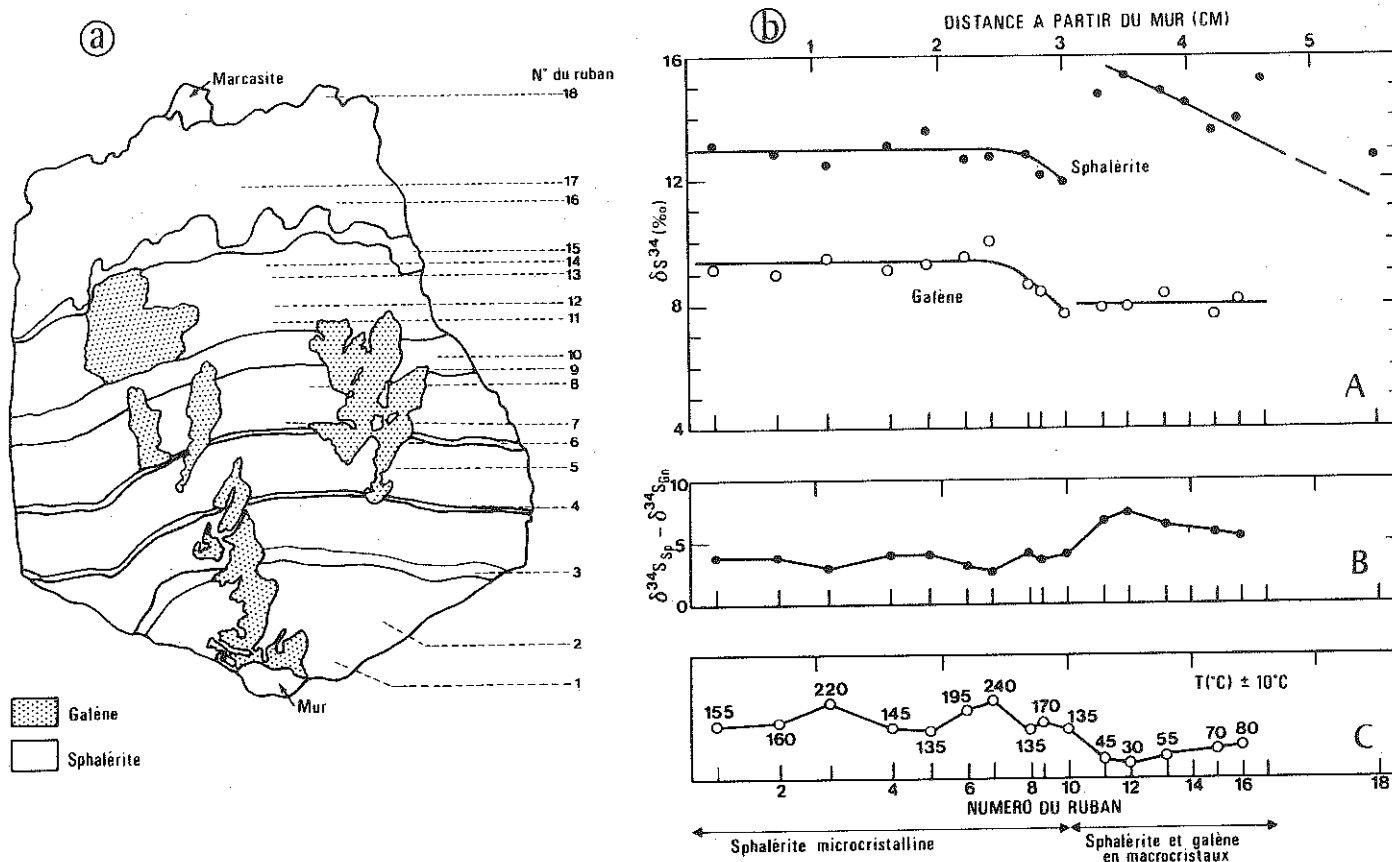


Figure 11 : Association à galène-sphalérite provenant de Booty Mine (District du Mississippi Valley). Les compositions isotopiques de la galène et de la sphalérite ont été déterminées sur chaque ruban (données de Pinckney et Rafter, 1972). Les figures 11A et 11B donnent respectivement la différence $\delta^{34}S_{Sp} - \delta^{34}S_{Gn}$ et la température isotopique recalculée en fonction de la courbe de calibrage de Czamanske et Rye (1974).

des facteurs cristallogénétiques - la température isotopique ne pouvant être assimilée à une température de dépôt que si les deux sulfures se sont formés dans des conditions de faible sursaturation.

V - BILAN ET CONCLUSIONS

Le géothermomètre à soufre repose sur la mesure d'une différence $\delta^{34}\text{S}_i - \delta^{34}\text{S}_j$. Celle-ci est parfaitement définie lorsque l'équilibre isotopique est atteint. En ce cas, $\delta^{34}\text{S}_i - \delta^{34}\text{S}_j = 10^3 \ln \alpha_{ij}$ est uniquement fonction de T. Le $10^3 \ln \alpha_{ij}$ peut être estimé de deux manières. Théorique ou calculé, la première consiste en un traitement de données spectroscopiques le plus souvent. Expérimentale, la seconde repose sur la mesure d'une différence de compositions isotopiques à différentes températures. Les courbes de calibrage calculées sont totalement indépendantes des aléas expérimentaux mais peuvent être entachées d'erreurs, résultant de données spectroscopiques inexactes ou d'un traitement mathématique simplifié. Bien que plus directe, les courbes de calibrage expérimentales peuvent être entachées d'erreurs liées à la cinétique d'atteinte de l'équilibre chimique et isotopique. En effet, ceux-ci se réalisent par une succession d'états hors équilibre. Ainsi déterminé, le $10^3 \ln \alpha_{ij}$ est fortement dépendant de la nature, homogène ou hétérogène, du système final. Dans un système homogène ayant atteint l'équilibre chimique, l'équilibre isotopique peut toujours se réaliser ultérieurement par le jeu de collisions incessantes entre molécules. Ceci n'est pratiquement pas possible dans un système hétérogène puisque l'échange isotopique se limite aux interfaces entre cristaux et phase ambiante. L'équilibre isotopique doit être atteint d'emblée. Ceci peut expliquer que les courbes de calibrage calculées et mesurées soient en meilleur accord lorsque le système est homogène. Ainsi, dans les systèmes $\text{SH}_2 - \text{SO}_2$ et $\Sigma\text{SO}_4^{--} - \Sigma\text{SH}_{2\text{aq}}$ l'erreur relative sur le $10^3 \ln \alpha_{ij}$ est inférieure à 10%. Le géothermomètre à $\Sigma\text{SO}_4^{--} - \Sigma\text{SH}_{2\text{aq}}$ est inutilisable au-dessous de 250°C car l'équilibre est figé et doit être manipulé avec beaucoup de prudence entre 250°C et 350°C - la cinétique de mise à l'équilibre dépendant du pH et de la molarité du soufre en solution. Au-delà de 350°C, ce géothermomètre est utilisable. Sa précision est remarquable ($\pm 5^\circ\text{C}$ à 400°C et $\pm 20^\circ\text{C}$ à 800°C) si l'on procède par comparaison directe afin de réduire l'erreur analytique sur la mesure de la différence de compositions isotopiques à la valeur maximum de $\pm 0.2\text{‰}$. La précision est du même ordre de grandeur pour les paires à anhydrite-pyrite, anhydrite-chalcoppyrite et anhydrite-sphalérite (Field-Gustafson, 1976) si les minéraux syncristallisants sont déposés par des fluides hydrothermaux très faiblement sursaturés vis à vis de ces constituants.

Parmi les paires de cristaux utilisables en géothermométrie isotopique, la paire galène-sphalérite joue un rôle privilégié. Il s'agit en effet de minéraux fréquents, souvent synchrones et dont le $10^3 \ln \alpha$ calculé est important. Par ailleurs, la température "isotopique" peut être comparée à la température de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite. Pour ce géothermomètre, on dispose d'un nombre relativement important de courbes de calibrage, calculées ou mesurées. Ces dernières sont établies au moyen de demipaires S - XS ou directement. Dans le premier cas, la différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ est indépendante de la composition du soufre vapeur puisque celle-ci est constante à P et T fixées. En revanche, les sulfures synthétisés cristallisent aux dépens d'une vapeur hautement sursaturée à l'origine et ne sont en équilibre chimique et isotopique avec le soufre vapeur que durant les tous derniers instants de leur croissance. A une température fixée, la différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ est nécessairement inférieure au $10^3 \ln \alpha_{\text{Gn-Sp}}$ caractérisant l'équilibre isotopique. Dans cette méthode de calibration on peut procéder à différents essais en fixant T et en faisant varier la composition isotopique du soufre natif utilisé. Une similitude dans la valeur numérique des différences $\delta^{34}\text{S}_\text{S} - \delta^{34}\text{S}_{\text{XS}}$ ainsi obtenues indique qu'un équilibre tend à se réaliser. Néanmoins, l'équilibre isotopique ne peut être atteint compte tenu du haut degré de sursaturation de la phase vapeur. Dans une calibration directe, la sphalérite et la galène sont mises en solution à une température T et recristallisées à $T - \Delta T$ °C. La différence de température ΔT étant de l'ordre de 10°C, la galène et la sphalérite cristallisent à partir d'une solution très faiblement sursaturée sous forme de gros cristaux. Ceux-ci sont pratiquement en équilibre isotopique avec le soufre en solution à la température de cristallisation. Basée sur une courbe de calibrage de ce type, la différence $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ fournit des températures effectivement très proches des températures de remplissage des inclusions fluides primaires de la sphalérite mais uniquement lorsque la galène et la sphalérite, en gros cristaux, ont été déposées par des solutions hydrothermales faiblement sursaturées. Ainsi, dans les minéralisations à galène-sphalérite du Mississippi Valley les températures "isotopiques" (43 à 80°C sur l'exemple de Booty Mine) sont très proches des températures de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite (75 à 120°C) lorsque ces deux sulfures, en gros cristaux, ont été déposés par des solutions faiblement sursaturées. Dans ces conditions, le géothermomètre à galène-sphalérite apparaît particulièrement intéressant. En effet, la connaissance de la température d'homogénéisation des inclusions fluides primaires et de la température de cristallisation de la sphalérite permet d'estimer la pression des fluides au moment du dépôt. Notons encore que

l'estimation isotopique de la température de syncrystallisation donne une valeur maximum et que cette température "isotopique" ne dépend pas de la salinité du fluide hydrothermal. En revanche, la précision du thermomètre isotopique décroît avec l'augmentation de la température - cette précision est de $\pm 7^\circ\text{C}$ à 100°C et de $\pm 40^\circ\text{C}$ à 350°C pour la paire galène-sphalérite. Enfin, la fiabilité des géothermètres à cristaux est fortement tributaire de la cinétique de cristallisation des sulfures qui doivent croître dans des solutions faiblement sursaturées. En pratique, seuls les minerais bien cristallisés remplissent cette condition. L'utilisation de 3 sulfures permet théoriquement de s'en affranchir *pro parte*. Ainsi pour une association à pyrite-galène-sphalérite, par exemple, la température isotopique est égale à la température de cristallisation lorsque les différences $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$ sont respectivement égales aux $10^3 \ln \alpha_{ij}$ estimés expérimentalement (dans des conditions de faible sursaturation). Malheureusement, ces trois minéraux sont rarement strictement synchrones. Par ailleurs, on ne dispose pas encore d'une courbe de calibrage expérimentale entre galène et pyrite lorsque ces sulfures croissent dans des solution faiblement sursaturées.

En définitive, pour être correcte, l'estimation isotopique de la température de cristallisation d'une paire de cristaux requiert trois conditions :

- les cristaux doivent être strictement synchrones,
- les deux sulfures doivent être déposés par des solutions faiblement sursaturées,
- la courbe de calibrage expérimental correspondant doit être réalisée dans les mêmes conditions de faible sursaturation.

Appendice

Signification des symboles utilisés

$[A^{34}\text{S}]$	activité de $A^{34}\text{S}$
$a_{A^{34}\text{S}}$	activité de $A^{34}\text{S}$
$\gamma_{A^{34}\text{S}}$	coefficient d'activité de $A^{34}\text{S}$
$m_{A^{34}\text{S}}$	molalité de $A^{34}\text{S}$ (mole $\text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$)
$K_{\text{AS-BS}}$	constante d'équilibre isotopique entre AS et BS
$\alpha_{\text{AS-BS}}$	constante d'équilibre isotopique entre AS et BS
K_{ij}	} constantes d'équilibre isotopique entre les constituants sulfurés i et j (forme symbolique)
α_{ij}	
α_0	fractionnement isotopique à l'instant initial
α_e	fractionnement isotopique à l'équilibre (t_∞)

α	fractionnement isotopique au temps t
K_1	constante d'équilibre chimique "léger" (^{32}S)
K_2	constante d'équilibre chimique "lourd" (^{34}S)
k_1	constante de vitesse de la réaction directe légère (^{32}S)
k_2	constante de vitesse de la réaction directe lourde (^{34}S)
k_{-1}	constante de vitesse de la réaction inverse légère (^{32}S)
k_{-2}	constante de vitesse de la réaction inverse lourde (^{34}S)
$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$	rapport des constantes de vitesse des réactions directes ($\equiv k_f$)
$\left(\frac{k_{-1}}{k_{-2}}\right)$	rapport des constantes de vitesse des réactions inverses ($\equiv k_r$)
ΔG°_R	variation d'énergie libre lors d'une transformation faisant intervenir des composés du ^{32}S (1) ou du ^{34}S (2)
$\Delta G^\circ_{\text{éch.}}$	variation d'énergie libre résultant d'un échange isotopique
f	rapport de fonction de partition réduite identique à (Q'_2/Q'_1)
$t_{1/2}$	temps de demi-réaction
g	état gazeux
c	état cristallisé
aq	en solution aqueuse
$\bar{V}$	vitesse de la réaction directe
$\bar{V}$	vitesse de la réaction inverse
V	vitesse résultante

Remerciements

Je remercie vivement Madame D. Dautel qui a réalisé la dactylographie, les illustrations et la mise en page de ce texte ainsi que MM. A. Baronnet, A. Jambon et S.M.F. Sheppard pour leurs critiques bienveillantes et constructives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AULT W.V., JENSEN M.L. (1963) Summary of sulfur isotope standards in Biogeochemistry of sulfur isotopes, M.L. Jensen ed. Natl. Sci. Found., Symposium Proc., Yale University.
- BERKOWITZ J. (1965) Molecular composition of sulfur vapor in C.B. MEYER ed. Elemental sulfur, John Wiley and Sons.
- BERNER R.A. (1980) Early diagenesis, a theoretical approach. Princeton Univ. press, 244 p.
- BROECKER W.S., OVERSBY V.M. (1971) Chemical equilibria in the Earth. Mac. Graw Hill Book Company, New York, 1 vol., 318 p.
- CHEMLA M., PERIE J. (1974) La séparation des isotopes. P.U.F., Paris 246 p.
- CZAMANSKE G.K., RYE R.O. (1974) Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 275°C. Econ. Geol. 69, 17-25.
- ELCOMBE M.M., HULSTON J.R. (1975) Calculation of sulphur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics. Earth Planet. Sci. Lett. 28, 172-180.
- FIELD C.W., GUSTAFSON L.B. (1976) Sulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chili. Econ. Geol. 71, 1533-1548.
- GERLACH T.M., NORDLIE B.E. (1975) The C-O-H-S gaseous system ; Part I - Composition limits and trends in basaltic cases. American J. Sci. 275, 353-376.
- GOLDSTAUB S. (1969) Rôle de la diffusion dans la croissance des cristaux à partir de solutions in Composés minéraux monocristallins. J.P. SUCHET ed., Masson et Cie Paris, 169 p.
- GROOTENBOER J., SCHWARCZ H.P. (1969) Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. Earth Planet. Sci. Lett. 7, 162-166.
- HEALD E.F. (1968) Graphical representation of homogenous chemical equilibria in volcanic gas systems. American J. Sci. 266, 389-401.
- HUBBERTEN H.W. (1980) Sulfur isotope fractionations in the PbS, CuS and AgS systems. Geochemical J. 14, 177-184.
- HULSTON J.R. (1970) in GROVES D.I., SOLOMON M., RAFTER T.A. (1970) Sulfur isotope fractionation and fluid inclusions at the Rex Hill Mine, Tasmania. Econ. Geol. 65, 459-469.
- IGUMNOV S.A. (1976) Sulfur isotope exchange between sulfide and sulfate in hydrothermal solution. Geokhimiya 4, 497-503.

- IGUMNOV S.A., GRINENKO V.A., PONER N.B. (1977) Temperature dependance of the distribution coefficient of sulfur isotopes between H_2S and dissolved sulfates in the temperature range 260-400°C. *Geokhimiya* 7, 1085-1087.
- ITTI R. (1966) Vitesse de croissance d'une face cristalline - Rôle de la concentration qui règne à son voisinage. Rapport CEA, R. 3085, 80 p.
- KAJIWARA Y., KROUSE H.R., SASAKI A. (1969) Experimental study of sulfur isotopic fractionation between coexisting sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 7, 271-277.
- KAJIWARA Y., KROUSE H.R. (1971) Sulfur isotopic partitioning in metallic sulfide systems. *Can. Earth Sci. J.* 8, 1397-1408.
- KAMEDA E., SAKAI H., KISHIMA N. (1980) Experimental study of sulfur isotope exchange between SO_4^{2-} and H_2S (aqueous) at 400°C and 1000 bars pressure. *Okayama Univ.* 50, 1.
- KLING R. (1980) Thermodynamique générale et applications. Technip (Paris), 1 vol., 471 p.
- KULLERUD G., YODER H.S. (1959) Pyrite stability relations in the FeS system. *Econ. Geol.* 54, 533-539.
- LONDON H. (1961) Separation of isotopes. G. NEWNES, London, 488 p.
- MILLS K.C. (1974) Thermodynamic data for inorganic sulphides, Selenides and Tellurides. Butterworths London, 836 p.
- MOELWYN HUGHES E.A. (1971) The chemical statics and kinetics of solutions. Academic Press, London, 1 vol., 530 p.
- MYERS O.E., PRESTWOOD R.J. (1951) in Radioactivity applied to chemistry, A.C. WAHL and N.A. BONNER eds. 1 vol. John Wiley and Sons.
- NIELSEN E. (1964) Kinetic of precipitation. Pergamon Press, Oxford, 151 p.
- NORDLIE B.E. (1971) The composition of the magmatic gas of Kilauea and its behavior in the near surface environment. *American. J. Sci.* 271, 417-463.
- OHMOTO H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67, 551-579.
- OHMOTO H., RYE R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon in Geochemistry of hydrothermal ore deposits 2nd edition, H.L. BARNES ed., John Wiley and Sons, New York, 1 vol., 798 p.
- OHMOTO H., LASAGA A. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geoch. Cosmo. Acta* 46, 1727-1746.
- PINCKNEY D.M., RAFTER A. (1972) Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the upper Mississippi Valley Zinc-Lead District. *Econ. Geol.* 67, 315-328.

- PRIGOGINE I. (1968) Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. DUNOD, Paris, 160 p.
- PUCHELT H. (1969) Sulfur isotope fractionation in mineral. Carnegie Inst. Washington, Yearbook, 1967-1968, 192-197.
- PUCHELT H., KULLERUD G. (1970) Sulfur isotope fractionation in the PbS system. Earth Planet. Sci. Lett. 7, 301-306.
- RICHT P., BOTTINGA Y., JAVOY M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. Ann. Rev. Earth. Planet. Sci. 5, 65-110.
- ROBINSON B.W. (1973) Sulfur isotope equilibrium during sulfur hydrolysis at high temperatures. Earth Planet. Sci. Lett. 18, 443-450.
- RYE R.O. (1974) A comparison of sphalerite - galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. Econ. Geol. 69, 26-32.
- SAKAI H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochemical J. 2, 1, 29-50.
- SAKAI H., DICKSON F.W. (1978) Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solutions at 300°C and 1000 bars. Earth Planet. Sci. Lett. 39, 151-161.
- SCHILLER W.R., GEHLEN K.V., NIELSEN H. (1970) Hydrothermal exchange and fractionation of sulfur isotopes in synthesized ZnS and PbS. Econ. Geol. 65, 350-351.
- SHANKS (III) W.C., BISCHOFF J.L., ROSENBAUER J. (1981) Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 1977-1995.
- THODE H.G., CRAGG C.B., HULSTON J.R., C.E. REES (1971) Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 35-45.
- TUDGE A.P., THODE H.G. (1950) Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. Can. J. Res. B28, 567-578.
- UREY H.C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc, 562-581.

TABLE DES MATIERES

	Page
CHAPITRE 10 - LES EQUILIBRES ENTRE MINERAUX ET LIQUIDES SILICATES. INFLUENCE DE P, T, X, H ₂ O, fO ₂ par J.P. CARRON	319 à 345
I - Introduction	319
1 - Considérations théoriques	319
2 - Applications pétrologiques	319
II - Equilibres plagioclases-liquides	320
1 - Système albite-anorthite	320
2 - Thermomètre de Kudo-Weill (1970)	322
3 - Thermomètre de Drake et Weill (1975) et Drake (1976)	327
4 - Relations de Loomis (1979)	330
III - Equilibres entre liquides silicatés et olivines, pyroxènes, spinelles (Mg, Fe, Ni, Co, Cr)	332
1 - Olivines-liquides	332
2 - Pyroxènes-liquides	337
3 - Spinelles-liquides	339
Conclusions	340
Références	342
CHAPITRE 11 - ISOTOPIC GEOTHERMOMETRY par S.M.F. SHEPPARD	349 à 412
I - Introduction	349
II - Isotopes	349
III - Notation	351
IV - Isotopic analysis	352
V - Isotopic exchange reaction	352
VI - Effect of pressure	354
VII - Methods of calibration	355
1 - Theoretical calculations	356
2 - Experimental calibrations	362
2.1 - Direct exchange experiments	369
2.2 - Other calibrations methods	370
2.3 - General comments	370
3 - Empirical calibrations	372
3.1 - Direct temperature measurement	372
3.2 - Other thermometers	373
3.3 - Calibration against another isotopic geothermometer	373
3.4 - Combined methods	375
4 - Comparison of the calibration methods	377
VIII - Isotopic geothermometry	380
1 - Igneous rocks	381
2 - Metamorphic rocks	383
3 - Geothermal systems	388
4 - Hydrothermal systems	390
5 - Sedimentary rocks and paleotemperatures of the ocean	392
6 - Diagenesis	395
IX - Conclusions	396
References	398

CHAPITRE 12 - UTILISATION DES INCLUSIONS FLUIDES EN GEOTHERMO- BAROMETRIE par A. WEISBROD	415 à 459
I - Introduction	415
II - Signification des inclusions fluides	417
1 - Signification générale.....	417
2 - Le piégeage	417
3 - Modification des inclusions après piégeage:évolution rétrograde	418
4 - Modification des inclusions après piégeage : facteurs externes	420
III - Méthodes d'étude des inclusions fluides	421
1 - Etude morphoscopique microscopique	421
2 - Etude microthermométrique	421
3 - Analyses chimiques sur échantillon de minéral-hôte	422
4 - Analyses d'inclusions individuelles	422
IV - Les équilibres de phase dans les systèmes fluides et les inclusions	423
1 - Généralités	423
2 - Variance et topologie des systèmes fluides	425
3 - Les systèmes modèles H ₂ O-NaCl et H ₂ O-CO ₂	434
4 - Comportement des fluides dans une inclusion	434
V - Exemples d'utilisation des inclusions en géothermobarométrie ...	440
1 - Utilisation conjointe d'un géothermobaromètre indépendant	440
2 - Utilisation conjointe des propriétés physiques et chimiques des inclusions fluides	444
3 - Utilisation de la démixtion des fluides	447
VI - Conclusions générales	454
Bibliographie	455
CHAPITRE 13 - CHRONOLOGIE ET RE-EQUILIBRAGE DES INCLUSIONS FLUIDES : QUELQUES LIMITES A LEUR UTILISATION EN MICROTHERMOMETRIE par A. PECHER	463 à 485
I - Introduction	463
II - Le calage chronologique des inclusions fluides	464
1 - Chronologie des inclusions dans le cristal	465
2 - Calage du minéral hôte dans la roche	472
III - Les modifications post-piégeage de la densité	474
1 - Quelques exemples de ré-équilibrages naturels	474
2 - Données expérimentales	477
IV - Conclusion	480
Références	481
CHAPITRE 14 - LES INDICATEURS DES TRANSFORMATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DANS LA DIAGENESE. TEMPERATURE ET CALORIMETRIE par B. KUBLER	489 à 596
I - La compaction	490
1 - Définitions, mesures	490
2 - Les modèles de la compaction des argiles	491
3 - Quelques modèles empiriques: les poids spécifiques apparents ..	492
4 - Les porosités	499
5 - Les pressions	505
6 - L'eau d'hydratation	507
7 - La température	509
8 - Quelques applications à la diagénèse ..	512
II - La matière organique	516
1 - Les gaz H C adsorbés	519
2 - Les rapports isotopiques ¹³ C- ¹² C des gaz H C	521
3 - Gaz hydrocarbures in situ, résumé	526
4 - Alternative autochtonie-allochtonie	526
5 - Gaz hydrocarbures - conclusions.....	529
6 - La fenêtre à huile et les hydrocarbures liquides	530
7 - Alternative : migration	533
8 - Le pouvoir réflecteur de la vitrinite	535

	Page
9 - Maturation de la MO, facteurs physiques extérieurs (p, t et T), le principe de "Parmentier"	544
10- Rôle de la pression et de la température dans les transformations de la MO	555
III - Les transformations minéralogiques	557
1 - Les réactions d'équilibre de surface selon Lippmann (1979)	558
2 - La disparition des smectites.....	562
3 - La disparition des smectites - discussion	566
4 - Disparition des smectites : système ouvert - système fermé et corrélation domaines organique-minéral	570
5 - La cristallinité de l'illite dans les premiers stades de la diagénèse	575
6 - Cristallinité de l'illite, diagénèse épi-anchizone	578
7 - Etalonnage de la LS par les minéraux index, la réflectométrie de la vitrinite, etc	579
8 - Faciès à zéolites et à pumpellyite-prehnite	581
9 - Le problème des phengites	583
Références	589
CHAPITRE 15 - LES INCLUSIONS FLUIDES, TEMOINS DE LA DIAGENESE ET DE L'ANCHIMETAMORPHISME par J.C. TOURAY	599 à 625
Introduction	599
I - L'origine et l'évolution des fluides de la diagénèse	600
II - Nature et propriétés caractéristiques des hydrocarbures inclus ..	602
1 - Caractères des huiles minérales	603
2 - Caractères des hydrocarbures gazeux et liquéfiés	607
III - Paléotempératures dans la diagénèse d'enfouissement	608
IV - Paléotempératures et paléopressions dans la diagénèse et l'anchi-métamorphisme : l'exemple des zones externes des Alpes	613
Conclusion	622
Références	623
CHAPITRE 16 - APPLICATIONS GEOTHERMOMETRIQUES DES ISOTOPES DU SOUFRE par M. ARNOLD	629 à 660
I - Introduction	629
II - Rappel des notions fondamentales	630
1 - Echange isotopique	630
2 - Estimation des constantes d'échange isotopique	634
III - Géothermométrie isotopique	635
1 - Généralités	635
2 - Thermométrie isotopique expérimentale	637
IV - Facteurs affectant l'enregistrement isotopique de la température ..	649
1 - Influence de la cinétique de cristallisation	649
2 - Comparaison entre températures isotopiques et températures de remplissage des inclusions fluides de la sphalérite	650
V - Bilan et conclusions	654
Références	658

* * * * *

* * *

*

