



A la recherche de l'équilibre perdu

Benoît Dubacq

► To cite this version:

| Benoît Dubacq. A la recherche de l'équilibre perdu. Géochronique, 2015, 136, pp.47-53. hal-01277136

HAL Id: hal-01277136

<https://hal.science/hal-01277136>

Submitted on 22 Feb 2016

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.

À la recherche de l'équilibre perdu

Benoît Dubacq *

Résumé

L'étude du métamorphisme d'une roche est intimement liée à celle de la migration des espèces chimiques dans la roche. Aux températures inférieures à 500°C, la migration des espèces chimiques est dominée par les processus impliquant les fluides, même en l'absence de mouvement de ces fluides, la diffusion permettant le déplacement des ions dissous. Les constantes de vitesse de réaction étant faibles à ces températures, il est commun que la roche présente différentes générations de minéraux non à l'équilibre les uns avec les autres. Ceci a pour conséquence l'émergence du concept d'équilibre local, fondamental à la thermobarométrie multi-équilibre. Cette contribution évalue l'impact relatif des processus de migration des espèces chimiques sur l'équilibre local dans le contexte de métamorphisme de bas degré. Une application à l'interprétation des cartographies élémentaires est proposée pour deux éléments en concentrations mineures, soulignant le rôle crucial de la diffusion dans les fluides aqueux sur le métamorphisme des pélites.

1 Introduction

Les méthodes de reconstruction de l'histoire métamorphique des roches reposent fortement sur la notion d'équilibre, que cet équilibre soit retrace à l'échelle de l'échantillon par les pseudo-sections ou restreint à une paragenèse au sein d'un échantillon présentant plusieurs générations de minéraux ayant co-cristallisé. Il est courant d'observer plusieurs paragenèses dans le même échantillon dans les contextes de métamorphisme inférieur à 500°C environ, ce qui suggère plusieurs étapes d'équilibre. On invoque alors le concept d'équilibre local pour expliquer la cristallisation d'une partie des minéraux à l'équilibre entre eux, mais en déséquilibre en regard des minéraux précédemment formés. Les conditions de pression et de température d'équilibre de la paragenèse considérée sont estimées à partir de la composition des minéraux qui constituent cette

*Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP), 4 place Jussieu 75005 Paris, France ; E-mail : Benoit.Dubacq@upmc.fr

paragenèse, grâce à la thermobarométrie multi-équilibre. La mesure de la composition des minéraux par cartographie élémentaire se conjugue bien à cette méthode et facilite l'interprétation pétrologique des équilibres estimés.

Les possibilités de cartographie élémentaire à l'échelle du cristal ou de la lame mince sont désormais multiples : microscopie à balayage, à transmission, microsonde électronique, micro-fluorescence X, spectrométrie de masse par ablation laser. L'approche cartographique cumule l'avantage d'obtenir une information chimique exhaustive à celui de lier la composition à la texture de l'échantillon, mais son application aux roches faiblement métamorphiques se heurte directement à la taille des phases et à leur complexité. Les phyllosilicates sont bien représentatifs de l'intérêt de l'approche et de sa complexité : leur composition est sensible aux variations de pression et de température de cristallisation, ils sont très courants dans les roches méta-sédimentaires et ils sont stables de la pédogenèse à l'ultra-haute pression sous différentes formes. Dans les roches faiblement métamorphiques, leur caractérisation est toutefois compliquée par l'inter-stratification commune de ces minéraux, par leur état d'oxydation variable et par une hétérogénéité sur des échelles parfois bien en-deçà des techniques analytiques classiques (~ 10 nanomètres dans un assemblage chlorite-illite probablement formé vers 230°C décrit par Bourdelle et al., 2013).

L'identification du paléo-équilibre local est une difficulté supplémentaire qui pose des problèmes d'interprétations pétrologiques. Quand de nombreuses "générations" de minéraux sont observées, comment savoir quels minéraux ont co-cristallisé ? Si les minéraux sont hétérogènes sur des échelles infra-micrométriques, cela signifie-t-il que l'équilibre ne fut atteint qu'à des échelles infra-micrométriques ? Un équilibre calculé pour des minéraux qui ne sont pas en contact a-t-il un sens pétrologique ?

La question d'identification de l'équilibre est cruciale pour la thermobarométrie multi-équilibre de type chlorite-phengite, et plus généralement lorsque plusieurs phases dont l'activité¹ n'est pas fixe sont impliquées dans le thermobaromètre (comme les couples grenat-biotite ou amphibole-plagioclase).

Comprendre la migration des espèces chimiques dans les roches est donc essentiel à l'interprétation du métamorphisme de basse température, avec par exemple des implications pour l'évaluation de la dynamique des zones de subduction et pour les reconstructions géodynamiques basées sur la composition des roches métamorphiques. La compréhension de la migration des espèces chimiques dans les roches concerne aussi la gestion des polluants et la séquestration géologique des déchets anthropiques (dioxyde de carbone par exemple).

1. Activité est entendu ici au sens thermodynamique : la proportion effective d'un pôle pur dans une réaction chimique.

Ci-dessous l'on s'intéresse aux spécificités de la redistribution des espèces chimiques dans les roches aux températures inférieures à 500°C, et l'on tente de pondérer les effets relatifs des processus à l'œuvre (diffusion, advection, réaction). Il est fait appel à des nombres adimensionnels qui ont l'avantage d'embrasser toute la gamme des paramètres impliqués dans ces processus, paramètres qui sont nombreux et dont les effets se compensent ou s'additionnent.

2 Fluides poussifs et cinétique nonchalante : vers un (dés)équilibre local généralisé

Les fluides jouent un rôle de premier plan dans le métamorphisme, comme le rappellent Goncalves et Durand dans ce volume, et notamment dans les contextes de bas grade métamorphique et de diagenèse (voir aussi Dubois et Bourdelle, ce volume). Aux températures inférieures à environ 500°C, la diffusivité des espèces chimiques dans les solides, très lente, ne permet généralement pas la réaction chimique au contact des grains en l'absence de fluide (un exemple est présenté ci-dessous). Citons comme des cas à part les inversions cristallographiques indépendantes de la diffusion (quartz $\alpha \leftrightarrow$ quartz β), la démixtion et le polymorphisme (par exemple disthène-andalousite-sillimanite) dépendant très variablement de la diffusion intra-cristalline, et les espèces chimiques ayant des diffusivités très élevées comme les gaz rares.

Aux bas degrés métamorphiques, les phases disponibles sous forme de fluides (entendu ici comme des phases à faible viscosité) sont majoritairement l'eau et le dioxyde de carbone (CO₂). L'eau étant un bien meilleur solvant que le CO₂ pour la vaste majorité des espèces chimiques inorganiques¹, souvent les fluides aqueux et leurs interactions avec la roche environnante régissent le métamorphisme². Les propriétés de l'eau varient avec la pression P et la température T , un paramètre tout particulièrement sensible. La densité volumique de masse et la viscosité de l'eau sont présentées en figure 1a et 1b en fonction de la température pour différentes pressions³. On notera que l'augmentation de la pression et l'augmentation de la température ont généralement des effets opposés. Comme souligné en figure 1 aux alentours de 200°C et dans la gamme 100-500 MPa, une augmentation de température de $\sim 40^\circ\text{C}$ affecte les propriétés des fluides avec une intensité comparable à une baisse de 200 MPa, soit une différence d'enfouissement de 7 km environ.

1. Gaz rares de nouveau à part.

2. On notera qu'à pression et/ou température plus basse que le point critique de l'eau (374°C, 22MPa), eau et CO₂ ne se mélangent que partiellement, avec une solubilité du CO₂ dans l'eau très limitée.

3. 1MPa = 10bars = 0.01 kbar ; 500MPa = 0.5GPa = 5kbars.

2.1 Migration des espèces chimiques : advection, diffusion ?

Il a été montré que le rôle de la diffusion est prépondérant sur la migration des espèces chimiques lorsque le nombre de Péclet Pe , nombre adimensionnel qui représente le rapport d'importance des processus advectifs sur les processus diffusifs dans la migration d'un signal géochimique, est inférieur à 10 (Bickle and McKenzie, 1987). On calcule Pe tel que $Pe = q_f \cdot h / D_{eff}$, avec D_{eff} la diffusivité de l'espèce chimique considérée, h une distance caractéristique dans la direction x , et q_f le flux advectif (de fluide).

Le flux q_f est approximé par la loi de Darcy $q_f = -(K_\phi / \eta) \frac{\partial P}{\partial x}$, relation simplificatrice¹ mais parlante où le flux q_f est provoqué par un gradient de pression $\frac{\partial P}{\partial x}$. q_f augmente avec la perméabilité effective de la roche K_ϕ et diminue avec la viscosité du fluide η (Fig. 1b). Bien que cette description soit simplifiée, les paramètres en jeu sont déjà nombreux ; on peut cependant les mesurer ou les estimer pour évaluer Pe qui résume la dynamique de migration du signal géochimique. Les valeurs de perméabilité K_ϕ des roches dans la croûte varient sur plusieurs ordres de grandeur : de $K_\phi \sim 10^{-17}$ m² pour les roches cristallines micro-fracturées à $K_\phi \sim 10^{-23}$ m² pour les roches riches en argiles (Neuzil, 1994). Ces valeurs sont encore très mal connues aux profondeurs supérieures à 15 km, soit aux pressions supérieures à 500 MPa environ.

La diffusivité s'exprime comme $D_{eff} = D \cdot \phi \cdot \tau$, avec D coefficient de diffusion de l'espèce chimique, ϕ la porosité du milieu et τ la tortuosité du chemin moyen suivi par le fluide. Dans les fluides aqueux, la diffusivité des espèces chimiques augmente généralement avec le rapport T/η . La viscosité du fluide η diminuant avec la température (Fig. 1b), la diffusivité dans la phase fluide augmente rapidement avec la température, comme présenté en Fig. 1c pour l'oxygène (représentatif des ions compatibles dans le fluide).

Les valeurs obtenues en Fig. 1c sont à comparer avec la diffusivité dans les solides : à 500°C la diffusivité de l'oxygène est proche de $5 \cdot 10^{-8}$ m².s⁻¹ dans l'eau et de 10^{-20} m².s⁻¹ dans les micas (Giletti and Anderson, 1975). Ainsi la migration et l'homogénéisation des espèces chimiques dans les roches sont 12 à 13 ordres de grandeur plus rapides si elles sont assistées par un fluide aqueux, même en l'absence de mouvement de ce fluide ($Pe \ll 1$). À la même température, la diffusivité thermique de la roche est de l'ordre de 10^{-6} m².s⁻¹ : la chaleur se propage donc bien plus rapidement que ne peuvent migrer les espèces chimiques, sauf pour les éléments très

1. Développée pour décrire l'écoulement en milieu poreux homogène et isotrope, la loi de Darcy ne s'applique pas à tous les systèmes (notamment fracturés) ni sur toutes les échelles (négligeant ici la capillarité par exemple), mais elle pose les relations fondamentales entre le flux, le gradient de pression qui pousse le fluide à migrer et les propriétés du matériau facilitant ou non la migration.

incompatibles dans les solides (gaz rares) et dans les systèmes fracturés ($Pe \gg 1$).

En appliquant les relations ci-dessus aux roches de la croûte supérieure en conditions faiblement métamorphiques (300°C), pour une porosité représentative de 0.1%, une viscosité de fluide η de l'ordre de 100 $\mu\text{Pa.s}$ (Fig. 1b), un coefficient de diffusion $D = 2.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Fig. 1c), on obtient un flux q_f dans la gamme $q_f = 10^{-9}$ à $10^{-15} \text{ m.s}^{-1}$, avec les roches argileuses aux valeurs les plus faibles, tandis que $D_{eff} = 2.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Le nombre de Péclet Pe varie alors sur une gamme de $Pe = 50$ pour les roches cristallines micro-fracturées à $Pe = 5.10^{-4}$ pour les roches d'origine sédimentaire argileuses (voir Thompson and Connolly, 1992).

Pour récapituler, dans les conditions du métamorphisme de bas degré, la migration des espèces chimiques est portée par la phase fluide. La diffusion est le mécanisme prépondérant de déplacement des ions dissous, en particulier pour les roches d'origine sédimentaire dont la porosité est très faible ; moins importante dans les roches cristallines micro-fracturées, la diffusion n'y est cependant pas négligeable. Cette démonstration met également en avant l'importance des variations de porosité ϕ et de la déformation.

La perméabilité K_ϕ est proportionnelle à la porosité ϕ augmentée d'un exposant 3 à 5 ($K_\phi \propto \phi^{3-5}$), ainsi Pe diminue très rapidement lorsque la porosité diminue ($Pe \propto \phi^{2-4}$). Dans le contexte de diagenèse ou début du métamorphisme prograde, cela se traduit par le fait qu'une fermeture de la porosité rend très rapidement les processus advectifs inefficaces par rapport aux processus diffusifs.

Les processus dynamiques de fracturation et déformation, indépendamment de leur échelle, ont pour effet d'augmenter Pe en augmentant la porosité (la perméabilité K_ϕ augmente alors très rapidement) ou en connectant la porosité (l'exposant liant K_ϕ à ϕ diminue, et K_ϕ augmente). Si ces processus sont localisés, alors s'initie le processus de chenalisation caractérisé par des valeurs de Pe très hétérogènes au sein de la roche (avec une migration préférentielle des fluides dans les zones de haute perméabilité). Le processus de chenalisation peut s'auto-entretenir si la migration de fluide provoque une dissolution (ϕ et K_ϕ augmentent, comme lors de l'injection dans un grès d'un fluide riche en CO_2 ; Dubacq et al., 2012) ou si des phases mécaniquement plus faibles que l'encaissant cristallisent (favorisant ainsi la déformation future et l'émergence de bandes de cisaillement, voir Agard et al., 2011).

2.2 Basse température : une cinétique lente, donc pas d'équilibre ?

Il est bien établi que la cinétique des réactions est très dépendante de la température, notamment par la loi d'Arrhenius qui établit une dépendance exponentielle de la constante de vitesse k à la température telle que $k = A.e^{-\frac{E_A}{R.T}}$, avec E_A une énergie d'acti-

tion, A une constante, et R la constante des gaz parfaits. Il en ressort globalement que la constante de vitesse k est multipliée par 10 tous les 50°C. De la valeur de k dépend celle de la vitesse d'avancement de la réaction V_r . V_r se comprend comme la variation dans le temps t de la concentration ψ d'une espèce chimique dans le minéral impliqué dans la réaction, tel que $V_r = \frac{\partial \psi}{\partial t} = k \cdot \alpha \cdot C_{eq} \left(\frac{\Delta C}{C_{eq}} \right)^n$, avec α aire de surface sur laquelle la réaction a lieu (l'aire de l'interface fluide-minéral). C représente la concentration dans le fluide : à l'équilibre $C = C_{eq}$ et ΔC est la différence entre la concentration instantanée et l'équilibre, de sorte que le rapport $\frac{\Delta C}{C_{eq}}$ représente la distance à l'équilibre. Près de l'équilibre l'exposant n est proche de 1, et n augmente avec $\frac{\Delta C}{C_{eq}}$.

La vitesse d'avancement de la réaction V_r est donc proportionnelle à k et à la concentration des réactants, il est surtout judicieux de noter qu'elle varie avec l'écart à l'équilibre de la réaction : $V_r \equiv -k \frac{\Delta G_r}{R.T}$, où l'énergie de Gibbs de la réaction ΔG_r est nulle à l'équilibre.

On peut désormais utiliser le nombre de Damkholer N_D qui compare le taux de réaction à l'advection dans le fluide : $N_D = \frac{V_r \cdot \alpha \cdot h}{\omega \cdot \phi \cdot \tau}$, avec ω vitesse du fluide tel que le dénominateur $\omega \cdot \phi \cdot \tau$ est équivalent au flux advectif q_f . Quand le nombre de Damkholer N_D est élevé, les réactions ont lieu rapidement par rapport au mouvement du fluide : avec $N_D \gg 1$, une réaction provoquée par le déplacement d'un fluide a lieu plus rapidement que le fluide qui porte les réactants ne se déplace. Si le fluide en mouvement rencontre une hétérogénéité de composition dans la roche, ce fluide se trouve hors-équilibre (grand ΔG_r), la réaction s'initie et il s'établit un front de réaction. La figure 2 illustre un front de réaction de ce type ayant lieu à des températures inférieures à 50°C, où l'équilibre est atteint d'un côté (la réaction est terminée), tandis que de l'autre côté la réaction n'a pas commencé. Le front de réaction est d'autant plus fin (de petite épaisseur par rapport à la distance parcourue par le fluide) que N_D est grand (cf. Fig. 2). Ce type de front de réaction se déplace moins vite que le fluide : les réactants se propagent moins loin que le fluide qui les porte dans la partie hors-équilibre de la roche, car ils sont consommés avant de pénétrer loin du front de réaction.

La vitesse de réaction dépend donc de l'écart à l'équilibre ΔG_r et ralentit fortement à basse température. N_D peut être très grand si ΔG_r est grand (fluide très réactif avec l'encaissant) ou si l'advection est faible ($Pe \ll 1$). Dans le métamorphisme de bas grade, ΔG_r peut être grand si les fluides changent de milieu, mais ΔG_r est généralement faible si les fluides restent dans un milieu homogène (les fluides ne sont pas très loin de l'équilibre avec la roche) et la constante de vitesse k est faible. Pour les valeurs très faibles d'advection obtenues plus haut ($Pe \ll 1$), N_D est somme toute rarement très petit et souvent supérieur à 1 (cf. Skelton et al., 1997). Ceci a d'importantes conséquences sur les distances d'équilibres avec des répercussions sur les

techniques de thermobarométrie. Pour $N_D \geq 1$, les distances d'équilibre pourront être grandes et les techniques de thermobarométrie multi-équilibre appliquées sans trop se soucier de la distance entre les minéraux à l'échelle de la lame mince. Dans ces conditions, on retrouve des minéraux semblables en plusieurs localités dans la lame (une même "génération") du fait de l'homogénéisation par la diffusion de tout l'espace où la réaction a pu se produire, et comme la diffusion dans les solides est très faible, le minéral a peu de chances de se ré-équibrer. Les conditions sont alors réunies pour invoquer l'équilibre local. Si $N_D \gg 100$ avec $Pe \ll 1$ alors cette hypothèse ne sera peut-être plus valable, et si la porosité ϕ est nulle ou nullement connectée ($K_\phi = 0$), alors la migration des espèces chimiques est nulle et la réaction ne peut avoir lieu (par exemple pour la serpentinitisation de l'olivine, ΔG_r et k sont relativement grands et l'olivine peut pourtant en être préservée par la réduction de la porosité due à l'avancée de la réaction).

Il en découle que les arguments texturaux, largement utilisés par les pétrologues pour reconnaître le paléo-équilibre, sont d'utilité variable, parfois très clairs¹, parfois douteux. Du rôle des fluides, il apparaît nettement que deux minéraux n'ont pas besoin d'être en contact pour être à l'équilibre, pas plus que le contact entre deux minéraux n'implique l'équilibre². La déformation assistant la recristallisation, les équilibres texturaux sont peu conservés dans les roches les plus riches en information thermobarométrique (les assemblages co-cristallisant à l'équilibre textural sont déformés, les contacts modifiés); l'importance de la diffusion dans la phase fluide rend la distance entre les phases qui co-cristallisent secondaire; la faiblesse de la diffusion à l'état solide implique que les échanges solides postérieurs à la cristallisation sont négligeables.

En d'autres termes et pour synthétiser, si la réaction a lieu alors elle se produit partout où le fluide est connecté, de façon homogène dans un échantillon homogène. Si le fluide se trouve brutalement hors équilibre (suite à une variation abrupte de composition comme par exemple une alternance sédimentaire), les hétérogénéités de composition peuvent être conservées longtemps car les réactions ont lieu trop rapidement pour se propager loin (les fronts de réactions sont fins car N_D est élevé avec ΔG_r grand, malgré une constante de vitesse de réaction k petite).

1. Par exemple, les minéraux qui grandissent en recoupant la foliation lui sont nécessairement postérieurs.

2. Les réactions dites d'altération ou de déstabilisation, où un minéral (telle la chlorite) grandit en profitant de la dissolution d'un minéral pré-existant (tel le grenat) lors du métamorphisme rétrograde de la roche, en sont un bon exemple : l'assemblage formé (chlorite-grenat) met en contact deux minéraux qui jamais ne furent à l'équilibre.

3 Illustration : interprétation qualitative d’une cartographie élémentaire

Pour détecter l’équilibre à partir d’une cartographie élémentaire, une approche possible est de procéder par l’absurde en sélectionnant les analyses au sein des générations observées et en calculant ΔG_r pour chacune des réactions impliquant les phases aux compositions considérées. Cette méthode définit la thermobarométrie TWEEQ développée par Berman (1991) et rappelée par Riel et Lanari dans ce volume. On obtient alors un équilibre possible ($\Delta G_r = 0$ ou bien $\Delta G_r < 0$ à un critère d’équilibre) à des conditions fixées par la composition de l’assemblage, ou pas d’équilibre. Ceci se prête bien au traitement des cartographies élémentaires, en choisissant un grand nombre d’analyses aléatoirement dans la carte ou en procédant à des regroupements sur des critères de composition ou texturaux (cf. Plunder et al., 2012; Lanari et al., 2014). Cette technique est subordonnée à la présence d’au moins 3 réactions indépendantes (pour vérifier l’équilibre) et sa justesse dépend de la qualité des modèles thermodynamiques.

Les concepts présentés plus haut sont appliqués ici qualitativement à un échantillon de roche métamorphique alpine (décrite en détails par Plunder et al., 2012). L’histoire de la cristallisation a été estimée par ces auteurs en calculant ΔG_r pour chacune des paragenèses observées. Des analyses supplémentaires ont été réalisées pour connaître la distribution des éléments en faible concentration dans la roche, et l’on se propose ici de les utiliser comme des traceurs pour tester l’hypothèse d’équilibre local. Cet échantillon est une métapélite appartenant à la série des schistes lustrés. Il est majoritairement constitué de grenat, chloritoïde, mica phengitique, chlorite, quartz, ($\pm$ épidote, apatite) et montre de nombreuses pseudomorphoses de lawsonite dont il ne reste pas de cristaux. Plusieurs générations de chlorite et mica y sont observées. Cette métapélite a enregistré plusieurs étapes de son métamorphisme, initialement sur un gradient de zone de subduction (haute pression-basse température), avec un métamorphisme prograde dans le faciès des schistes bleus puis des éclogites pour un pic de pression estimé à 2.5 GPa - 510°C, suivi d’un pic de température vers 580°C pour une pression d’environ 1 GPa et d’un métamorphisme rétrograde dans le faciès des schistes verts. On retrouve des minéraux ayant cristallisé sur le chemin rétrograde de la roche (chlorite et phengite notamment), et des traces de l’histoire prograde (cœur des grenats en particulier, pseudomorphoses de lawsonite).

La figure 3 présente des cartes élémentaires pour le chrome (Cr), le manganèse (Mn) et le fer (Fe, un élément majeur dans cette roche). Cr et Mn sont tous deux mineurs en concentration (quelques % au maximum). Ces cartes qualitatives ont été ob-

tenues par micro-fluorescence des rayons X au synchrotron, avec un faisceau focalisé à $\sim 0.6\mu m$ et un temps d'analyse suffisamment faible pour obtenir un grand nombre de points et couvrir une grande surface (voir De Andrade et al., 2014).

Le Cr est reconnu pour sa très faible diffusivité dans les fluides métamorphiques (avec l'yttrium ; Martin, 2009) et se comporte alors comme un élément incompatible dans le fluide aqueux¹. Les zonations en Cr observées en figure 3 apparaissent discontinues et erratiques, sur des fronts micrométriques et recoupant les zonations en autres éléments (comparer les chloritoïdes indiqués par des flèches en Fig. 3a avec la Fig. 3b, puis les teneurs mesurées dans le grenat présenté en Fig. 3c, 3d et 3e). L'interprétation proposée est que la zonation reflète la teneur en Cr des minéraux (ou de la "matrice") en cours de dissolution à proximité immédiate lors de la croissance des minéraux actuellement observés (Martin, 2009) : $D_{eff}(Cr) \ll D_{eff}(Mn, Fe, O)$ donc $Pe(Cr) \gg Pe(Mn, Fe, O)$. Le Cr apparaît plus sensible à l'advection. La vitesse de croissance des minéraux étant indépendante de la teneur en Cr, comme indiqué par la continuité des zonations en Mn et Fe, il est donc requis pour expliquer le comportement du Cr que N_D soit très grand (l'advection est lente par rapport à la croissance cristalline).

On notera que la lawsonite était vraisemblablement le porteur principal du Cr car les micas remplaçant la lawsonite sont très riches en Cr, beaucoup plus que les micas co-stables avec la lawsonite. L'immobilité relative du Cr, et plus généralement des espèces à faible diffusivité, permet donc de retrouver une information antérieure au pic de métamorphisme, effacée par la diffusion pour les autres éléments.

On peut tirer dans ce cas de l'information pétrologique de l'analyse du Cr, mais sa présence est plutôt néfaste à la thermobarométrie : N_D étant très élevé, et $D_{eff}(Cr)$ faible, même à micro-échelle l'équilibre pour le Cr n'est pas réalisé (autrement dit, le coefficient de partage n'est pas atteint car il n'y a pas de partage). Le Cr est donc un mauvais candidat pour indiquer un paléo-équilibre. Si elles restent mineures, les concentrations en Cr ne portent toutefois pas atteinte à la thermobarométrie basée sur d'autres éléments, car elles n'affectent pas dramatiquement les rapports d'activité des pôles purs utilisés pour calculer ΔG_r .

La carte du Mn est présentée sur une échelle logarithmique en figure 3b afin de pouvoir visualiser les teneurs très variables d'un minéral à l'autre. Les grenats ont les contenus en Mn les plus élevés, et sont fortement zonés avec des cœurs plus riches que

1. Il est possible que ce comportement soit restreint à certaines conditions de pH et d'oxydation, le Cr y étant sensible ($Cr^{3+} \leftrightarrow Cr^{6+} + 3e^-$), ou à des phénomènes de complexation particulièrement efficaces aux compositions des fluides métapélitiques. On peut toutefois rapprocher la faible mobilité du Cr^{3+} de celles des autres cations trivalents (Al^{3+} , Y^{3+} , lanthanides) également faibles dans les fluides aqueux, et les zonations présentées ici des zonations en lanthanides couramment observées dans les épidotes.

les bordures (Fig. 3d). On notera la continuité de ces zonations par rapport au Cr. Ce type de zonation en Mn est classiquement observé et interprété comme la cristallisation précoce des termes riches en Mn lors du métamorphisme prograde (probablement dès $\sim 300^\circ\text{C}$) : Mn augmente la stabilité du grenat à basse température, $D_{eff}(\text{Mn})$ est élevée donc $Pe(\text{Mn})$ est faible, N_D est grand et l’hypothèse d’équilibre local est valide pour Mn. L’avancée de la réaction consommant beaucoup de Mn, un élément mineur dans la roche, le réservoir de Mn disponible s’appauvrit au cours du temps et le grenat est de moins en moins riche en Mn. La diffusion solide dans le grenat étant particulièrement faible, il conserve son histoire prograde sans que les zonations, même très nettes comme pour Cr, ne soient affectées.

On retrouve le Mn incorporé dans les chloritoïdes (croissant au pic de pression), dans les phengites (du pic de pression au chemin rétrograde) et dans les chlorites (cristallisant sur le chemin rétrograde uniquement) à des teneurs 10 à 100 fois moindres que dans les cœurs des grenats, suivant ce qu’il est attendu de la règle de Goldschmidt : l’incorporation de Mn divalent (rayon dans un site octaédrique $r_{\text{Mn}}^{vi} \sim 0.83\text{\AA}$) est majoritairement fonction du contenu du minéral hôte en ions divalents de taille semblable, ici Fe et Mg ($r_{\text{Fe}}^{vi} \sim 0.78\text{\AA}$, $r_{\text{Mg}}^{vi} \sim 0.72\text{\AA}$ ¹). On retrouve donc du Mn dans les chloritoïdes et chlorites, et moins dans les phengites qui sont bien moins riches en Fe et Mg. Il y a davantage de Mn dans le cœur des grenats car la disponibilité du Mn était plus grande lors de leur cristallisation qui en a consommé de grandes quantités. Les coefficients de partage du Mn pour ces minéraux étant mal connus, nous nous en tiendrons ici à cette analyse qualitative, mais l’on retiendra que les distances d’équilibre varient beaucoup selon l’élément considéré : à l’inverse du Cr, le Mn est un reflet fidèle du paléo-équilibre local, vérifié ici à l’échelle de la lame mince.

4 Conclusion

Aux températures inférieures à 500°C , les réactions métamorphiques dépendent particulièrement de la présence de fluides, qui permettent une migration efficace des espèces chimiques dans les roches à faible porosité par diffusion. Malgré les cinétiques lentes de réaction, la réactivité des fluides hors-équilibre a pour conséquence l’émergence d’un équilibre local peu dépendant de l’échelle de l’échantillon s’il est homogène, et bien enregistré par les minéraux qui se ré-équilibrent extrêmement lentement. Pour les mêmes raisons, les hétérogénéités rencontrées par les fluides (changement de composition de la roche) ne sont que lentement homogénéisées.

1. Rayons ioniques d’après Shannon (1976).

L'hypothèse d'équilibre local est donc adaptée à l'étude des roches métamorphiques de bas degré, et se couple bien aux techniques de cartographie élémentaire. Cependant l'équilibre local n'est pas vérifié pour toutes les espèces chimiques : si les espèces à la diffusivité très élevée (gaz rares par exemple) migrent plus vite dans le fluide que les roches ne peuvent se métamorphiser ($D_{eff}(\text{gaz rare}) \gg N_D$), à l'inverse la mobilité des espèces aux diffusivités très faibles (comme le Cr dans la métapélite présentée) est trop basse pour que leurs teneurs soient homogènes au sein d'une paragenèse. La notion d'équilibre local et la distance sur laquelle cet équilibre est vérifié dépendent donc de la réaction et de l'espèce chimique considérées.

5 Remerciements

À Vincent de Andrade, pour les années de collaboration amicale et son expertise sur les technologies synchrotron ; Alexis Plunder, pour avoir fourni les échantillons, de nombreuses données microsonde et participé à force mesures ; Philippe Agard, pour son intérêt à cette étude et les missions de terrain ; et Mike Bickle pour les discussions passionnées sur la migration des fluides. Cette contribution a bénéficié des relectures et commentaires d'Alberto Vitale-Brovarone, Philippe Goncalves, Christian Nicollet, Ariel Provost et Mathieu Soret, également remerciés.

Références

- Agard P., Augier R. and Monié P. (2011) Shear band formation and strain localization on a regional scale : Evidence from anisotropic rocks below a major detachment (Betic Cordilleras, Spain). Journal of Structural Geology **33**, 114 – 131. doi : 10.1016/j.jsg.2010.11.011.
- Berman R.G. (1991) Thermobarometry using multi-equilibrium calculations ; a new technique, with petrological applications. The Canadian Mineralogist **29**, 833–855.
- Bickle M.J. and McKenzie D. (1987) The transport of heat and matter by fluids during metamorphism. Contributions to Mineralogy and Petrology **95**, 384–392. doi : 10.1007/BF00371852.
- Bourdelle F., Benzerara K., Beyssac O., Cosmidis J., Neuville D., Brown Gordon E. J. and Paineau E. (2013) Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L_{2,3} edges. Contributions to Mineralogy and Petrology **166**, 423–434. doi : 10.1007/s00410-013-0883-4.

- De Andrade V., Ganne J., Dubacq B., Ryan C.G., Bourdelle F., Plunder A., Falkenberg G. and Thieme J. (2014) Retrieving past geodynamic events by unlocking rock archives with μ -XRF and μ -spectroscopy. *Journal of Physics : Conference Series* **499**, 012012. doi :10.1088/1742-6596/499/1/012012.
- Dubacq B., Bickle M.J., Wigley M., Kampman N., Ballentine C.J. and Lollar B.S. (2012) Noble gas and carbon isotopic evidence for CO₂-driven silicate dissolution in a recent natural CO₂ field. *Earth and Planetary Science Letters* **341-344**, 10 – 19. doi :10.1016/j.epsl.2012.05.040.
- Giletti B. and Anderson T. (1975) Studies in diffusion, II. Oxygen in phlogopite mica. *Earth and Planetary Science Letters* **28**, 225 – 233. doi :10.1016/0012-821X(75)90232-0.
- Lanari P., Vidal O., De Andrade V., Dubacq B., Lewin E., Grosch E.G. and Schwartz S. (2014) XMapTools : a MATLAB©-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Computers & Geosciences* **62**, 227 – 240. doi :10.1016/j.cageo.2013.08.010.
- Martin A.J. (2009) Sub-millimeter Heterogeneity of Yttrium and Chromium during Growth of Semi-pelitic Garnet. *Journal of Petrology* **50**, 1713–1727. doi : 10.1093/petrology/egp050.
- Neuzil C.E. (1994) How permeable are clays and shales ? *Water Resources Research* **30**, 145–150. doi :10.1029/93WR02930.
- Plunder A., Agard P., Dubacq B., Chopin C. and Bellanger M. (2012) How continuous and precise is the record of P–T paths ? Insights from combined thermobarometry and thermodynamic modelling into subduction dynamics (Schistes Lustrés, W. Alps). *Journal of Metamorphic Geology* **30**, 323–346. doi :10.1111/j.1525-1314.2011.00969.x.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751–767. doi :10.1107/S0567739476001551.
- Skelton A., Bickle M. and Graham C. (1997) Fluid-flux and reaction rate from advective-diffusive carbonation of mafic sill margins in the Dalradian, southwest Scottish Highlands. *Earth and Planetary Science Letters* **146**, 527 – 539. doi : 10.1016/S0012-821X(96)00248-8.

- Thompson A.B. and Connolly J.A. (1992) Migration of metamorphic fluid : some aspects of mass and heat transfer. Earth-Science Reviews **32**, 107 – 121. doi : 10.1016/0012-8252(92)90014-K.
- Todheide K. (1972) Water at High Temperatures and Pressures. In The Physics and Physical Chemistry of Water (ed. F. Franks), Springer New York, vol. 1 of Water, pp. 463–514. doi :10.1007/978-1-4684-8334-5_13.
- Wigley M., Kampman N., Dubacq B. and Bickle M.J. (2012) Fluid-mineral reactions and trace metal mobilization in an exhumed natural CO₂ reservoir, Green River, Utah. Geology **40**, 555–558. doi :10.1130/G32946.1.
- Wigley M., Dubacq B., Kampman N. and Bickle M. (2013) Controls of sluggish, CO₂-promoted, hematite and K-feldspar dissolution kinetics in sandstones. Earth and Planetary Science Letters **362**, 76 – 87. doi :10.1016/j.epsl.2012.11.045.

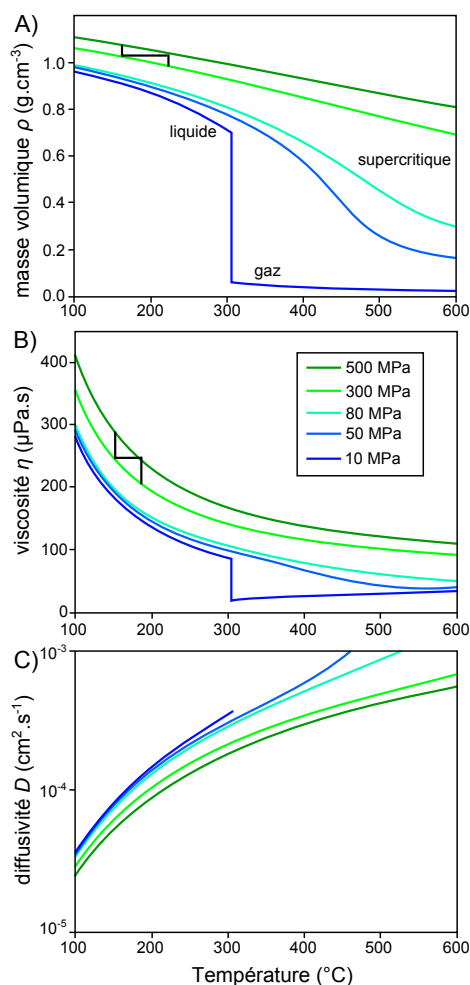


FIGURE 1 – Variations des propriétés de l’eau avec la température, à différentes pressions. A) Masse volumique (équivalent à la densité) de l’eau, B) viscosité de l’eau, toutes deux diminuant généralement avec la température et augmentant avec la pression. La ligne brisée noire entre 300 et 500 MPa indique la variation de température nécessaire pour avoir la même influence sur la propriété du fluide qu’une variation de pression de 200 MPa. Le saut observé vers 310°C à 10 MPa correspond à la vaporisation de l’eau (sous forme de gaz à haute température). Ce changement d’état n’a pas lieu aux pressions supérieures à 22 MPa, la densité et la viscosité de l’eau diminuant alors de façon continue lorsque la température augmente (le fluide est dit *supercritique*). C) coefficient de diffusion d’un ion compatible dans l’eau, augmentant rapidement avec la température et diminuant faiblement avec la pression, ici calculé pour l’oxygène. Pour la pression de 10 MPa, le coefficient de diffusion n’est représenté que pour la phase liquide. Estimations d’après les équations fournies par l’*International Association for the Properties of Water and Steam* (<http://www.iapws.org>) et Todheide (1972).

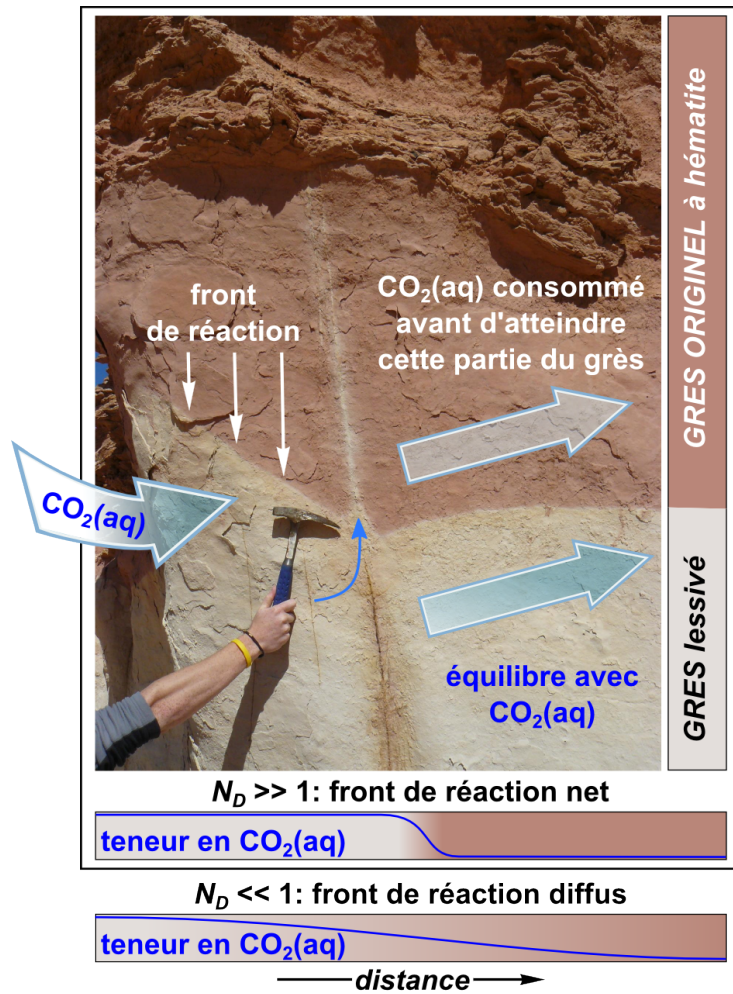


FIGURE 2 – Photographie d'un grès à fort contenu en hématite (donnant la couleur rouge), dont la partie basale a été lessivée par des fluides riches en CO₂ dissous (Navajo sandstone, Utah, USA ; Wigley et al., 2012, 2013). Les flèches larges indiquent la direction générale d'écoulement du fluide riche en CO₂ dissous, noté CO₂(aq). Ce fluide provient d'une faille (située à environ 40 m à gauche sur la photographie) et s'en échappe globalement suivant la stratification. La flèche bleue à droite du marteau indique une fracture de plus haute perméabilité empruntée par le fluide riche en CO₂(aq). Au dessus de la partie lessivée, la porosité de ce grès était remplie de fluide aqueux à la teneur trop faible en CO₂(aq) pour provoquer la dissolution de l'hématite. Le front de réaction sépare la partie basale lessivée (où l'hématite a été dissoute) de la partie sommitale où l'hématite n'a pas été affectée. La taille centimétrique de ce front de réaction indique que le nombre de Damkhöler pour cette réaction est grand, comme symbolisé directement sous la photographie. A contrario, pour un nombre de Damkhöler inférieur à 1, le front de réaction serait diffus car CO₂(aq) se propagerait sur une plus grande distance. Pour établir ce front de réaction, le nombre de Péclet peut être très faible à légèrement supérieur à 1 (ici l'on estime $Pe \sim 3$ au maximum), il est avant tout important que le nombre de Damkhöler soit grand (ici l'on estime $N_D \sim 5.10^4$).

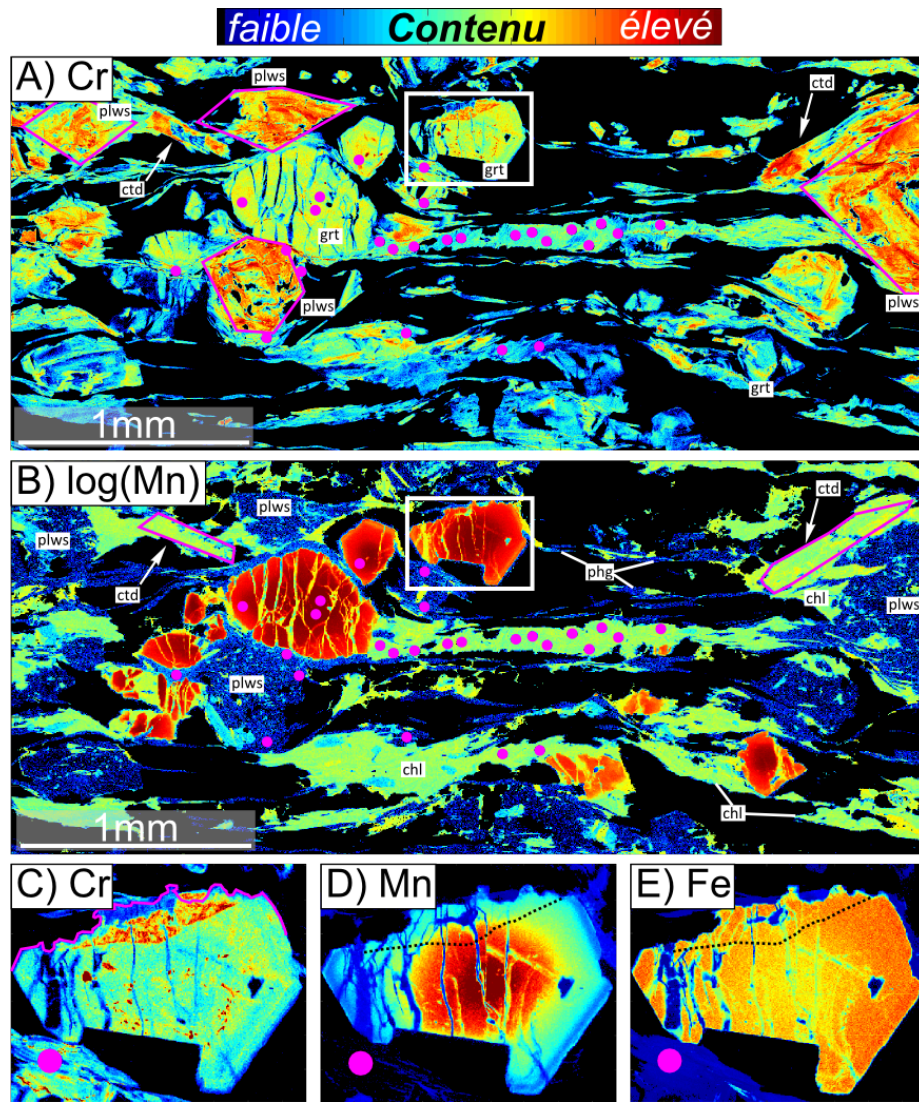


FIGURE 3 – Cartographies élémentaires qualitatives d’une métapélite alumineuse : A) pour le Cr ; B) pour le Mn, présenté sur une échelle logarithmique. Les flèches blanches (en haut à droite et en haut à gauche) indiquent la zonation en Cr dans le chloritoïde, inaperçue en Mn. Les deux chloritoïdes sont encadrés d’un trait fuchsia en carte B. Le cadre blanc comprenant un grenat présente la zone sur laquelle sont centrées les cartes C (Cr), D (Mn, échelle linéaire) et E (Fe). L’extension maximale du grenat vers le haut est reportée d’un fin trait fuchsia en C. La bordure de la zonation en Cr est esquissée à l’aide de pointillés noirs sur D et E. Les points fuchsia masquent des cratères d’analyses en spectrométrie de masse par ablation laser d’un diamètre de 60 μ m dont les résultats ne sont pas présentés ici. Grt : grenat, ctd : chloritoïde, chl : chlorite, phg : phengite, plws : pseudomorphose de lawsonite majoritairement remplacée par la phengite (encadrées d’un trait fuchsia en carte A). Dans les zones noires se trouvent les minéraux pauvres en Cr, Mn, Fe, majoritairement du quartz.