La lawsonite dans les métasédiments en base de zone sismogénique : géochimie, échelles de migration des fluides et rôle de la déformation dans les Schistes Lustrés

Benjamin Lefeuvre

▶ **To cite this version:**

Benjamin Lefeuvre. La lawsonite dans les métasédiments en base de zone sismogénique : géochimie, échelles de migration des fluides et rôle de la déformation dans les Schistes Lustrés. Géologie appliquée. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : . tel-03380632v1

HAL Id: tel-03380632

https://hal.science/tel-03380632v1

Submitted on 21 Apr 2021 (v1), last revised 15 Oct 2021 (v2)

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale: Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement (GRNE 398)

Laboratoire: Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP), équipe Démo

La lawsonite dans les métasédiments en base de zone sismogénique : géochimie, échelles de migration des fluides et rôle de la déformation dans les Schistes Lustrés

Thèse de doctorat en Sciences de la Terre présentée par

Benjamin LEFEUVRE

Dans le but d'obtenir le grade de Docteur de Sorbonne Université

Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2020

Devant un Jury composé de:

Mr. Jolivet Laurent	Professeur – Sorbonne Université (ISTeP)	*Examinateur*
Mr. Vitale-Brovarone Alberto	Professeur – Université de Bologne	*Rapporteur*
Mr. Ballèvre Michel	Professeur – Université de Rennes 1 (Géosciences Rennes)	*Rapporteur*
Mme. Feineman Maureen	Professor – Penn State University	*Examinatrice*
Mme. Martin Laure	Senior Lecturer – The University of Western Australia	*Examinatrice*
Mr. Baxter Ethan	Professor – Boston College	*Invité*
Mr. Agard Philippe	Professeur – Sorbonne Université (ISTeP)	*Directeur de thèse*
Mme. Verlaguet Anne	Maître de conférences – Sorbonne Université (ISTeP)	*Co-directeur de thèse*
Mr. Dubacq Benoît	Chargé de recherches CNRS – Sorbonne Université (ISTeP)	*Co-directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

On me dit à l'oreillette qu'il est désormais temps d'écrire mes remerciements ! C'est donc fini ☺ Enfin ce n'est jamais fini mais c'est une page se tourne (enfin 231 pour être exact).

Tout d'abord je souhaitais remercier ceux sans qui ce travail n'aurait jamais été possible : mes chefs. Philippe, merci d'avoir bien voulu partager ton terrain de thèse (ainsi que toutes les péripéties qui t'y sont arrivées) et de me léguer une partie du flambeau Schistes Lustrés ! Merci aussi d'avoir pris le temps de nous montrer un bout de l'ophiolite Omanaise, back in the days où on tapait le match de foot en plein milieu du Djebel Akhdar avant de nous repaître de paratha et de parties de Uno toujours accompagnées de Tchaï Latte. Merci surtout pour ta patience et ta disponibilité dans les moments cruciaux. Je ne te remercierais cependant pas pour les branlées que tu m'as mises au ping-pong...

Anne, merci pour ces retours de terrain en musique à fond sur l'A6 ! Pour toutes ces discussions au détour du couloir et aussi pour les « coups de pieds au cul » nécessaires à mon mode de fonctionnement ☺ Merci aussi pour ces soirées autour du feu sur le terrain, ou dans le camion d'Aymeric à attendre l'accalmie et à discuter de tout et de rien. Merci pour ton aide sur le terrain et sur le volet inclusions fluides.

Benoît, merci de m'avoir fait découvrir le travail de terrain sur le mont Albert en M1 ! Merci de m'avoir encadré dès mon stage Polytech et de m'avoir transmis le goût de la pétro bien faite. Pour tous tes coups de mains sur les traitements matlab, et pour toutes ces discussions sur ces zonations lawsonitiques. Merci aussi pour ton aide précieuse et ta rapidité dans les nombreuses corrections diverses.

Merci également aux membres du Jury qui ont accepté de relire mon travail, et ce, malgré les délais serrés... Merci aussi à Hugues et Laurent qui auront vu l'évolution de cette thèse lors de mes tiers parcours et avec qui les discussions ont toujours été bénéfiques.

Je me dois également de me remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir au labo depuis le début, les lister serait bien trop long et je risquerai d'en oublier certains... Cependant j'ai une pensée particulière pour tous les ingénieurs au top niveau que sont Omar, Damien, Nico, Michel et Benoît C qui m'ont aidé à obtenir tous mes résultats ! Merci à Eric pour toutes ces lames minces. Merci aussi aux anciens doctorants qui m'ont accueilli dans la famille ISTePienne : Julien, Erwann, Pauline, Cécile, Marianne, Ella, Elise, Max, Lorella, Michaël, Matthieu, Guillaume, Michele, Tan, Adeline (among many others). Un merci spécial à Alexis pour ton aide sur la modélisation et pour tous tes conseils de grand frère scientifique ☺ Merci également aux petits nouveaux (qui ne sont plus si petits finalement, à part peut-être toi Kivin) : Tiphaine, Thomas, Sarah et tous les autres. Spécial dédicace à Clément et à Kevin! Merci pour votre aide sur le terrain, qui désormais est tien Clément, et pour votre aide dans la dernière ligne droite aussi !!! Une spéciale cace-dédi aux tontons de la sédim : Marc, Fabrice et Mitch, avec qui j'ai publié mon premier papier et toujours présents pour boire un coup !

Thank you very much to Stephanie and Ethan, who welcome me to Boston for 5 weeks! And to all American (and European) fellows of the E-FiRE research group for these two wonderfull field trips and all the instructive discussions.

Merci aussi à touuuus les copains que j'ai pu me faire et qui m'ont supporté jusqu'ici. Les maxipotes of course (Lolo, Manon, Bab, Clémence, Xav, Tinou, Tomtom, Vianney, Leslie, Popo, Morgane, Poupoune, Bébert, Anaïs, Gwladys, Flavien, Biskui, Marion), on en aura vécu des choses depuis l'école primaire !!! Je pense aussi aux copains du Lycée, à ceux de prépa (David, Baptiste, Alice, Paul, Aymeric, Jojo, Racole, Inès, Mimi, Laura, Zoé, Hubert, Marie, Léa, Hugo, Cosette, Manon, Simon,

Adrien, ...), aux copains de Polytech (spéciale dédicace à Ludo et Abou), les copains du basket (Amine, Maxence, Ken, Alexis, Vincent, Saïd, Léo, Steeve, Sid et tous les autres), et ceux du master (Tom, Andy, Ange, Momo, J-B, Adri, Maher, Arthur, Dia) avec qui on aura vécu pas mal de trucs sympas ! Merci J-B, Adri et Maher pour ces deux voyages en Oman et en Islande, et vivement les prochains ! Désolé à tous ceux que j'oublie mais le cœur y est.

Merci aux profs de SVT qui m'ont donné le goût de la géol (Mr. Guyot, Mr. Monniaux) ☺

Un ENORME merci à mes parents et mes frangins qui m'ont toujours soutenu et encouragé ! Merci aussi à toute la famille ! Merci tonton Patrick pour ces nombreux séjours à Bessans (Schistes Lustrés représente !), où tu m'accompagnais à la chasse aux minéraux (même si les coordonnées GPS nous ont quelques fois joué des tours...), et pour ces discussions sur la chimie des fluides.

Je tiens enfin à remercier Nathalie, qui a toujours été présente dans les moments les plus durs comme dans les plus beaux ☺ Merci de m'avoir supporté tout ce temps !

RESUME

La circulation des fluides issus des réactions de déshydratation, intenses dans les métasédiments, a des conséquences majeures sur les propriétés rhéologiques des roches, tout particulièrement dans les zones de subduction, à l'interface entre les plaques. Les méthodes géophysiques y suggèrent la présence, au travers des vitesses des ondes sismiques (Vp/Vs) notamment, de fortes concentrations de fluides entre 30 et 40 km sous la surface. C'est également dans cette gamme de profondeur que de nouveaux types de séismes ont été décrits au début des années 2000 : les séismes lents, pour lesquels il est admis que les fluides jouent un rôle important mais dont le déclenchement, les mécanismes de déformations associés, de même que la source des fluides, leur origine, leur volume et l'échelle et le mode de leur circulation demeurent débattus.

Pour améliorer les bilans de production de fluides dans ces gammes de pression – température (de 150 à 350 °C, de 0.3 à 1.2 GPa) et affiner la compréhension de la migration des fluides dans ces roches, nous avons recours à un analogue de terrain maintenant à l'affleurement : le complexe des Schistes Lustrés alpins. La présence ubiquiste de lawsonite dans ces métasédiments, dans la matrice et dans différentes générations de veines, localement en grande abondance, y témoigne d'intenses interactions fluides-roches en profondeur. La lawsonite est d'autant plus importante que ce minéral hydraté (~12 % poids de H_2O; de formule théorique $CaAl_2Si_2O_7(OH)_4.H_2O$) est aussi connu pour jouer un rôle important dans le recyclage des fluides en contexte de subduction, jusqu'aux conditions de ultra-haute pression (>300 km).

La formation d'une telle quantité de lawsonite dans les sédiments pélagiques (alternances de bancs pélitiques et de bancs carbonatés) est toutefois difficile à expliquer et les réactions permettant sa formation sont encore peu documentées. En particulier, la nécessité d'un apport en Ca pour sa cristallisation amène certains auteurs à suggérer la décarbonatation des horizons calcaires, ce qui semble en désaccord avec les observations de terrain et a des implications fortes pour la dynamique du carbone présent en quantités importantes dans ces roches.

Dans un premier temps, cette thèse vise à mieux contraindre les réactions de formation de la lawsonite afin de clarifier les échanges de matières effectifs en profondeur. L'étude pétrologique révèle la présence de

plusieurs types de lawsonite sur des critères texturaux, micro-structuraux et morphologiques. La majorité des lawsonites observées sur le terrain montre des textures de co-cristallisation avec l'ankérite, et la réaction de formation suivante a été identifiée : chlorite + kaolinite + aragonite = lawsonite + ankérite + quartz + H_2O. Cette réaction indique que la formation de lawsonite ne constitue pas une source de carbone, son bilan net étant nul. La modélisation thermodynamique de cette réaction l'identifie comme précoce dans l'enfouissement des Schistes Lustrés (s'initiant vers environ 13 km de profondeur). La cristallisation de lawsonite dans ces roches apparaît toutefois étendue dans le temps et se prolongeant jusqu'au pic métamorphique, du fait du délai cinétique de cette réaction et de l'apparition de réactions additionnelles.

Dans un deuxième temps, une étude géochimique fine des éléments traces réalisée sur les différents types de lawsonite rencontrés sur le terrain permet de mettre en évidence deux comportements très différents en terme d'interactions fluides-roches. Si la première génération (LwsA) témoigne d'une cristallisation en système fermé (échelle micro- à millimétrique), la deuxième génération (LwsB) atteste au contraire de la remobilisation de fluides dans un système plus ouvert (échelle métrique à hectométrique).

Les observations faites dans cette étude mettent en évidence une ouverture progressive du système que représente les Schistes Lustrés, en terme de circulation de fluides. Cette ouverture se fait de manière incrémentale comme en témoignent les textures et les surcroissances des lawsonites, enrichies en Sr. Les échelles sur lesquelles sont remobilisés les fluides sont encore incertaines et l'étude en cours sur les rapports isotopiques du strontium apportera des éléments de réponses pour mieux contraindre la migration de ces fluides.

ABSTRACT

In subduction zones, the migration of fluids derived from the dehydration of metasediments has important consequences on the mechanic properties of rocks, hence on seismicity. Geophysical imaging of the velocity of pressure and shear waves shows that fluids are present in large quantities and migrating in the 30-40 km depth range. This range corresponds to the depth at which slow slip events are supposed to take place, and it is currently assumed that fluids play a large part in the onset of these slow slip events. Deformation mechanisms accompanying slow slip events are still debated, as well as the exact role of fluids which remain enigmatic in their source, origin, volumetric importance together with the scale and the mode of their migration.

To better understand how such fluids migrate in subducted metasediments and refine the budget of fluids in this context (from ~150°C-0.3 GPa to 350°C-1.2 GPa), we have studied subunits of the Schistes Lustrés Complex of the Western Alps.

Lawsonite (ideally $CaAl_2Si_2O_7(OH)_4.H_2O$) is ubiquitous in these rocks, in the schistose matrix as well as in metamorphic veins, attesting to fluid-rock interactions at depth. Lawsonite, a highly hydrated mineral (~12wt.% H_2O) is of particular interest as it is known to play a key role in recycling fluids to mantle depths for it is stable up tu ultra-high pressures.

Yet the formation of large amounts of lawsonite in subducted pelagic sediments – where pelitic and carbonated horizons alternate – is unexplained and lawsonite-forming reactions are poorly documented. In particular, the need for large amounts of calcium sourced from carbonated horizons led some authors to suggest ample decarbonation, allowing for export of carbon, a major constituent of these rocks.

This study aims first at defining which reactions allowed lawsonite crystallization to shed light on element transfer at depth. The petrologic study allowed distinguishing several types of lawsonite based on textural, micro-structural and morphologic criteria. The vast majority of the lawsonite crystals show textural equilibrium with ankerite, and the following reaction is proposed: chlorite + kaolinite + aragonite = lawsonite + ankerite +

quartz + H_2O. This reaction shows zero net export of carbon during lawsonite crystallization. Thermodynamic modelling suggests lawsonite crystallization initiates early during the metamorphic history of the Schistes Lustrés (~13 km depth) and is on-going the metamorphic peak, due to sluggish kinetics and the apparition of additional yet subordinate reactions.

A detailed geochemical study of the lawsonite types has been carried out in this study. Results highlight the differences in fluid-rock interactions and their time evolution. The earliest, most abundant lawsonite type shows closed-system crystallization with small equilibrium length-scales (micro- to millimetres) whereas later lawsonite types indicate system opening with increased fluid mobility and element transfer via advection.

Observations concur to showing progressive system opening in the Schistes Lustrés via increased fluid mobility. This took place increment by increment as shown by textural and compositional analysis, such as strontium-rich lawsonite overgrowths. Scales of fluid mobilization remain uncertain and analysis of strontium isotopic ratios will help further constraining the source of fluids and their interactions with the host rock.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1. Introduction.....13

1.1. Les zones de subduction : des processus complexes et un enjeu sociétal majeur
1.2. Source des fluides : où, quand ; combien et comment ?
1.3. La lawsonite : un minéral essentiel au stockage des fluides en profondeur
1.4. Interface de subduction à 30-40 km de profondeur : une zone clé pourtant peu contrainte
1.5. Caractérisation des fluides, quelles méthodes ?
1.6. Les Schistes Lustrés alpins : un excellent candidat d'étude
1.7. Problématique et organisation générale de la thèse

Chapitre 2. Contexte géologique.....37

2.1. Les Alpes, résultat de la fermeture de l'Océan Alpin

2.2. Le complexe des Schistes Lustrés, structuration et histoire métamorphique

2.2.1. Nature et composition des Schistes Lustrés

2.2.2. Organisation des Schistes Lustrés : différentes écailles

2.2.3. Evolution tectono-métamorphique : empilement de nappes et exhumation

2.2.4. Zone d'étude : le transect des Alpes Cottiennes

Chapitre 3. Etat de l'art, que sait-on des fluides Alpins ?.....57

3.1. Etat de l'art

3.1.1. Répartition des études sur les fluides dans les Alpes Occidentales

3.1.2. Apports des différentes méthodes dans la caractérisation des interactions fluides/roches

3.1.3. Etudes sur les lawsonites Alpines (Alpes Occidentales et Corse)

3.2. Méthologie appliquée

Chapitre 4. Différentes générations de lawsonite et réaction de formation.....71

4.1. Synthèse des observations de terrain

4.2. Article (Lefeuvre et al., 2020, Lithos)

1. Introduction
2. Geological setting
   2.1. The Schistes Lustrés paleo-accretionary complex in the Alpine orogenic belt
   2.2. Tectono-metamorphic evolution along the Cottian Alps transect
3. Field characterization and sampling
   3.1. Lithologies and distribution of hydrous metamorphic minerals
   3.2. Outcrop-scale observations in Triplex
4. Lawsonite types
   4.1. Calcschists lawsonite (LwsA in lithologies 2 and 3)
   4.2. Lawsonite-bearing veins (LwsB and LwsC)
5. Petrography and mineralogy
   5.1. Textural relationships
   5.2. Rock and mineral composition
6. Discussion
   6.1. Co-crystallization of lawsonite and ankerite
   6.2. Thermodynamic modelling of formation of the lawsonite-ankerite assemblage
   6.3. How progressive is lawsonite crystallization?
   6.4. Different lawsonite types and veins: nature and timing of crystallization
   6.5. Implications for mass transfer and the carbon budget in subduction zone
7. Conclusions

4.3. Conclusions et zones d'ombres

Chapitre 5. Caractérisation géochimique des différents types de lawsonites.....97

5.1. Caractérisation des contenus des éléments traces des différents types de lawsonite

5.2. Article en préparation pour Contribution to Mineralogy and Petrology

1. Introduction
2. Geological setting
   2.1. The Schistes Lustrés paleo-accretionary complex in the Alpine orogenic belt
   2.2. The Cottian Alps transect
   2.3. Several generations of lawsonite
   2.4. Selected samples for this study
3. Analytical methods
   3.1. Bulk-rock geochemistry
   3.2. Major element analysis and chemical mapping of lawsonite

3.3. Trace element analysis of lawsonite
4. Geochemical results
4.1. Bulk rock geochemistry
4.2. Lawsonite geochemical signature (major and trace elements)
4.2.1. Minor and trace element in lawsonite types
4.2.2. Trace element distribution in lawsonite crystals
4.2.2.1. Lawsonite composition in isolated schist (LwsA)
4.2.2.2. Lawsonite composition in quartz-rich veins (LwsB)
4.2.2.3. Lawsonite composition in multiquartz aggregates (LwsA* & LwsB*)
5. Discussion and geological implications
5.1. Distribution of trace elements in lawsonite types
5.1.1. Univalent cations and white mica contamination
5.1.2. Hourglass sector zoning
5.1.3. Concentric growth zoning
5.1.4. Interface coupled dissolution-precipitation
5.1.5. Lawsonite overgrowth and system opening
5.2. Evolution of fluid circulation and element mobility lengthscale in the Schistes Lustrés metasediments
6. Conclusions

Chapitre 6. Etude des inclusions fluides et de l'isotopie du Sr dans les lawsonites.....139

6.1. Etude des inclusions fluides dans les veines à lawsonite

6.1.1. Identification des différentes familles d'inclusions

6.1.2. Microthermométrie et salinités

6.1.3. Identification des gaz en spectroscopie Raman

6.2. Etude isotopique du strontium (Boston College)

6.2.1. Sélection des échantillons

6.2.2. Protocole de séparation des lawsonites

6.2.3. Préparation de préparation des échantillons (clean lab Boston)

6.2.4. Résultats préliminaires

Chapitre 7. Discussion.....155

7.1 Identification de plusieurs générations de lawsonites

7.1.1 Les lawsonites A

7.1.2 Les lawsonites B

7.1.3 Les lawsonites C

7.2 Cristallisation de la lawsonite : plusieurs réactions identifiées

7.2.1 Réaction de formation des lawsonites du schiste (LwsA)

7.2.2 Relations entre lawsonite et carpholite, minéraux « ennemis » ?

7.3 Nouvelles données géochimiques dans les métasédiments & processus associés

7.3.1. Peu de données disponibles dans les lawsonites métasédimentaires

7.3.2. Les signatures chimiques des lawsonites des Schistes Lustrés Alpins

7.3.3. Comparaison aux données disponibles

7.3.4. Caractérisation au premier ordre des différents fluides identifiés

7.4. Quels sont les impacts sur le cycle du carbone (C) ?

7.5 Ouverture progressive du système via un réseau de veines & implications mécaniques sur la déformation des Schistes Lustrés

Chapitre 8. Conclusions et perspectives**.....193**

Bibliographie**.....201**

Annexes**.....213**

Chapitre 1

Introduction

Chapitre 1.

1.1. Les zones de subduction : des processus complexes et un enjeu sociétal majeur

La théorie de la tectonique des plaques, inspirée des travaux de Wegener (1912) sur la dérive des continents, repose sur la notion de plaques lithosphériques rigides en mouvement les unes par rapport aux autres (McKenzie et Parker, 1967 ; Le Pichon, 1968). Les zones de divergence, où l'expansion océanique s'effectue au niveau des dorsales (Dietz, 1961), engendrant une nouvelle plaque ou lithosphère océanique, sont compensées par des zones de convergence où deux plaques lithosphériques se rencontrent : les zones de subduction (**Fig. 1a**). Cette convergence est régie par de nombreux paramètres, comme la vitesse de convergence cinématique, ou encore l'épaisseur, l'âge ou la nature pétrologique de la lithosphère océanique en subduction (Lallemand et al., 2005). Ces zones de subduction sont associées à une intense activité sismique (**Fig. 1b :** e.g. Wadati, 1935 ; Benioff, 1949 ; Magee et Zoback, 1993), résultant au premier ordre des frictions entre la plaque plongeante et la plaque supérieure, et un volcanisme fréquemment explosif, comme en témoigne la ceinture de feu du Pacifique. L'augmentation de température et de pression subie par les roches de la plaque plongeant lors de leur subduction engendre des réactions métamorphiques et la libération de fluides et/ou matériel hydratés dans la plaque sus-jacente (e.g. Marschall et Schumacher., 2012). A forte profondeur, ces fluides induisent la fusion partielle du 'coin' mantellique à l'origine de la formation des magmas d'arc et des éruptions volcaniques en surface (Tatsumi, 1989).

Ces risques naturels font des zones de subduction des laboratoires naturels dans lesquels la compréhension des mécanismes représente un enjeu sociétal majeur. De nombreuses études ont permis de mieux caractériser leur géométrie en profondeur, inaccessible à l'observation directe: les observations satellitaires (GPS) permettent une compréhension plus fine des mouvements des plaques

et de leur évolution temporelle (Peng et Gomberg, 2010 ; Vigny et al., 2011; Gao et Wang, 2017) et l'imagerie sismique s'avère fondamentale pour caractériser la répartition des différents ensembles lithologiques en profondeur à travers leurs propriétés sismogéniques et les variations des vitesses de propagation des ondes (par ex. les rapports Vp/Vs ; Hyndman et al., 1997; Abers et al., 2006; Long et Silver, 2008; Rondenay et al., 2008).

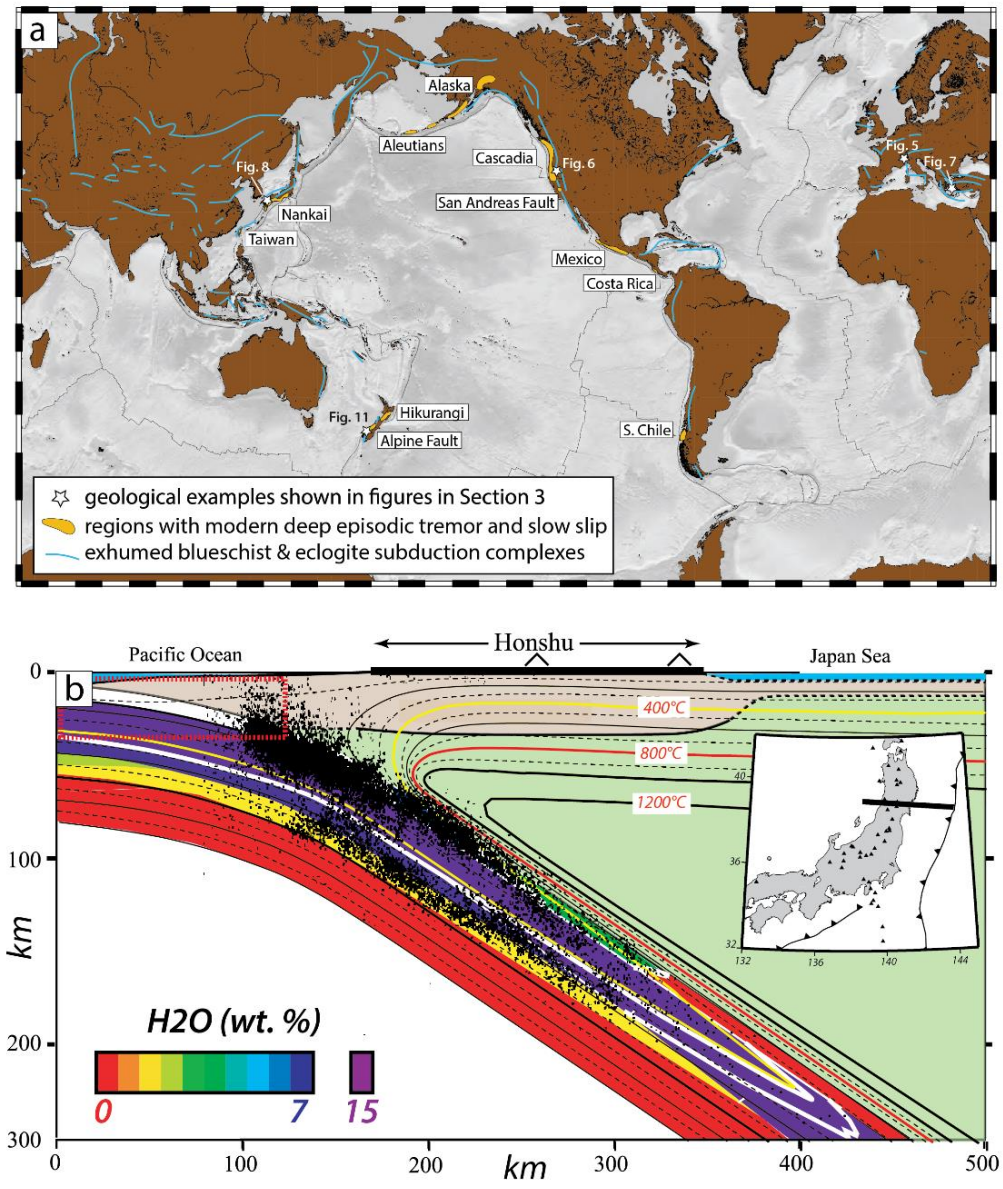


Figure 1. Répartition globale des zones de subduction, localisation de la sismicité associée et importance des fluides. (a) Carte localisant les principales zones de subduction actives ainsi que les régions dans lesquelles sont enregistrés les séismes lents (modifiée d'après Behr and Bürgmann, 2020). (b) Modèle numérique illustrant l'évolution de la teneur en eau contenue dans la plaque plongeante en fonction des différentes lithologies. Les hypocentres des séismes enregistrés dans cette zone y sont localisés (modifié d'après Hacker et al., 2003).

La structure thermique globale d'une zone de subduction, bien qu'actuellement principalement déduite de modélisations numériques, représente un paramètre-clé de son fonctionnement. Cette structure thermique conditionne en particulier les conditions pression – température (P-T) subies par les roches au cours de leur enfouissement, gouvernant ainsi la profondeur et la séquence des réactions métamorphiques qui affectent la plaque plongeante. On distingue couramment deux grands régimes thermiques de subduction, les subductions « chaudes » et « froides » (Peacock, 1996 ; Van Keken, 2003 ; Syracuse et al., 2010 ; **Fig.1**). Les quantités de fluides libérés et les profondeurs de libération y sont drastiquement différentes, ce qui a des conséquences fondamentales sur les processus de fusion partielle dans le coin de manteau et le volcanisme d'arc associé, sur le recyclage des éléments volatiles vers le manteau, et plus généralement sur les transferts de matière et le métasomatisme à, et au-dessus de, l'interface de subduction. Les fluides expulsés et les changements minéralogiques associés modifient en outre les propriétés rhéologiques et le comportement mécanique des différents ensembles lithologiques, avec des conséquences cruciales sur leurs propriétés sismogéniques.

1.2. Sources des fluides : où, quand, combien et comment ?

La plaque plongeante représente un important réservoir d'eau (**Fig. 2c** : 24.10^8 Tg/Ma), très hétérogène en fonction de la nature des roches, en particulier de leur teneur en minéraux hydratés et de la profondeur de stabilité de ces derniers (**Fig. 2;** Nicolas et Christensen, 1987).

(i) Les sédiments océaniques constituent l'un des réservoirs majeurs de fluides à l'entrée dans la fosse. L'eau y est contenue à la fois dans les pores des roches sédimentaires et dans les minéraux argileux. Cette pellicule sédimentaire a cependant une composition (et donc hydratation) variable dans l'espace (essentiellement pélagique loin de la fosse et d'autant plus détritique que la lithosphère océanique s'en rapproche), et selon qu'il s'agit de lithosphère océanique de type Pacifique (riche en greywackes, reflétant une fraction volcanique importante) ou Téthysien (dominée par des sédiments argilo-carbonatés, les calcschistes).

(ii) La croûte océanique, plus ou moins épaisse et continue selon le type d'océan impliqué (**Fig. 2a**, rapide ou lent, respectivement), est constituée initialement de roches quasi-anhydres (basaltes, gabbros), hydratées à des degrés divers par altération hydrothermale le long de grandes failles océaniques. Leur hydratation se manifeste par de la présence de fluides piégés au sein de la porosité et, surtout, de groupements hydroxyles (OH) dans divers minéraux hydratés (chlorite, épidote, amphibole…). La nature de la croûte océanique et la plus ou moins grande abondance de produits magmatiques à la dorsale (**Fig. 2a**, océans lents de type LOT ou rapides de type HOT ; Boudier and Nicolas, 1985) modifient donc considérablement la teneur en eau de la plaque plongeante.

(iii) Dans les océans lents, la croûte est localement peu épaisse, et le manteau peut affleurer à la surface, exhumé à la faveur de grands détachements océaniques, le long desquels la péridotite est largement serpentinisée et interagit avec les carbonates sus-jacents — comme

en atteste par exemple la formation de serpentinites carbonatées, les ophicalcites. Ces péridotites serpentinisées représentent alors un potentiel réservoir de fluides non négligeable.

Compte tenu des estimations des teneurs en eau entrant en subduction (à la fois dans la porosité et dans les minéraux hydratés), Hacker et al. (2003) a pu calculer les quantités des libérations fluides et les sources de ces libérations (sédiments, croûte ou manteau lithosphérique). Il a ainsi été calculé qu'environ 46% de l'eau initialement contenue dans la plaque plongeante est libérée dans les 10 premiers kilomètres suite à la compaction et aux processus diagénétiques (e.g. Jarrard, 2003, Rüpke et al., 2004). Cette eau est majoritairement celle contenue dans la porosité des roches (en particulier sédimentaires).

Après expulsion de l'eau contenue dans la porosité des roches (effective dans les 10 premiers kilomètres), c'est la disparition progressive des phases hydratées au travers de réactions minérales successives qui entraîne la déshydratation progressive des roches en profondeur. En effet, les minéraux ne sont stables que dans une certaine gamme de conditions P-T, et l'augmentation des conditions P-T le long de l'interface de subduction favorise la stabilité de minéraux de moins en moins hydratés. Cette déshydratation par les diverses réactions métamorphiques peut être estimée par modélisation thermodynamique (**Figs. 1a, 2c**, Hacker et al., 2003; Rüpke et al., 2004; Abers et al., 2020). En termes de réservoir, ce sont les sédiments qui, dans les premiers stades de la subduction, libèrent le plus d'eau, soit presque 1/3 de l'ensemble de l'eau qui est contenue au sein de la plaque plongeante (**Figs. 2b, c**). Dans les 50 premiers kilomètres, les sédiments demeurent la principale source de fluides du fait de leur fort continu initial en minéraux argileux (kaolinite, illite, smectite), très hydratés et instables à de plus hautes conditions P-T. Une réévaluation récente par Abers et al. (2020) (**Fig. 2d**) souligne que les sédiments représentent le principal réservoir d'eau dans les 100 premiers kilomètres d'enfouissement

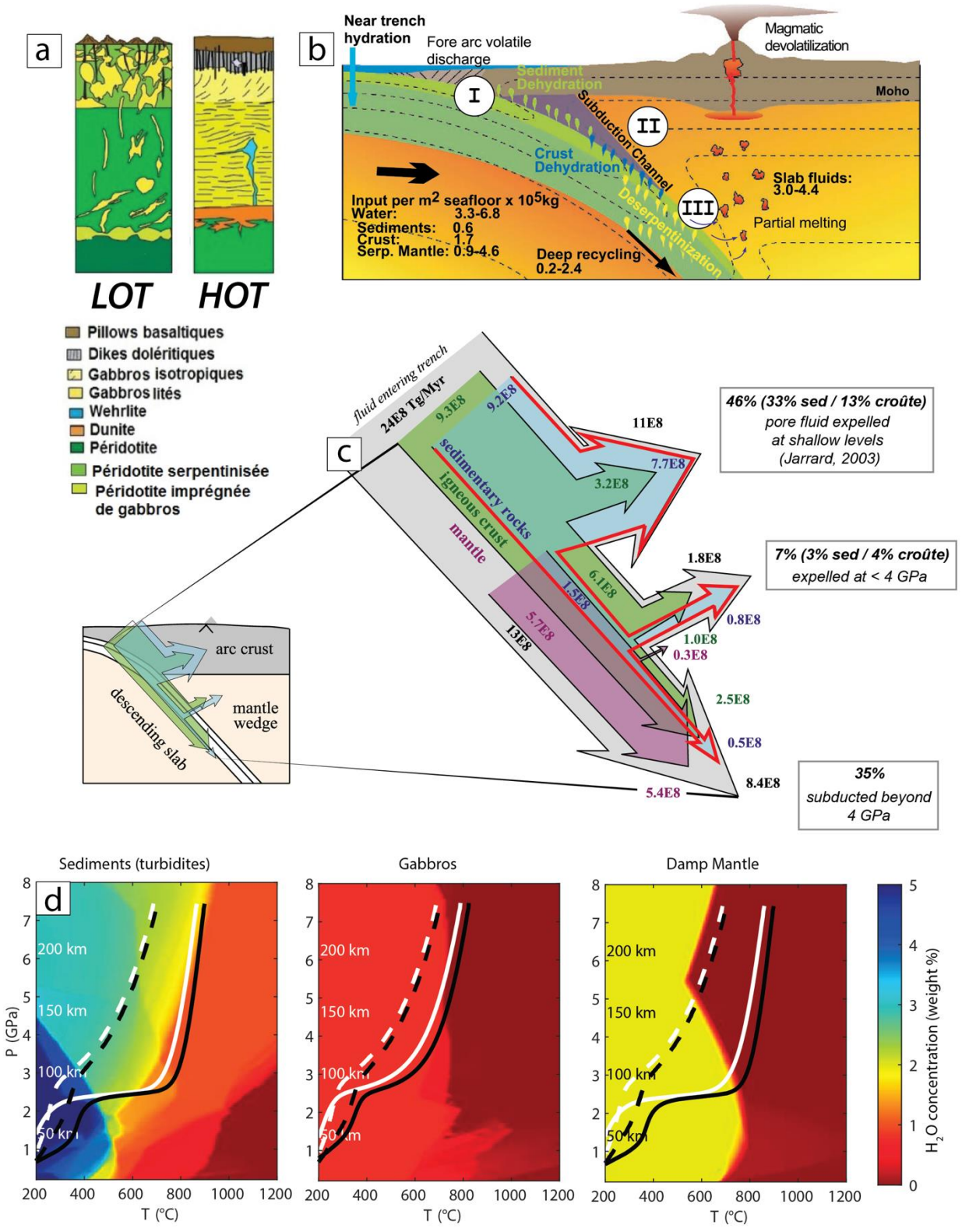


Figure 2. Déshydratation des différents ensembles lithologiques en contexte de subduction. (a) Logs schématiques de la croûte océanique dans le cas d'un océan lent (LOT : Lherzolite Ophiolite Type) ou d'un océan rapide (HOT : Harzburgite Ophiolite Type). (b) Localisation des principales étapes de déshydratation de la plaque plongeante et impact sur la dynamique de subduction (Rûpke, 2004). (c) Calculs sur les bilans des libérations fluides en profondeur (modifié d'après Hacker et al., 2003). (d) Calculs des évolutions de la concentration en H_2O contenue dans les différentes lithologies principales composant la lithosphère océanique (Abers et al., 2020)

selon le gradient géothermique de la zone de subduction considérée. D'après les calculs d'Hacker et al. (2003), environ 35% de l'eau initialement contenue dans la plaque plongeante est subductée en dessous de 4 GPa (soit approximativement 130 km de profondeur) et est ainsi recyclée dans le manteau profond.

A l'échelle de l'ensemble des zones de subductions actives aujourd'hui, les modélisations numériques de Van Keken et al. (2011) (**Fig. 3a**) montrent une grande variabilité dans leur manière de se déshydrater. Il apparaît cependant que bon nombre de ces zones de subduction subissent une déshydratation intense à environ 80 km de profondeur, où le panneau lithosphérique plongeant (le 'slab') se retrouve au contact d'une partie beaucoup plus chaude du coin mantellique. Cependant, l'ensemble de ces prédictions numériques repose sur des structures thermiques et mécaniques imposées, des lithologies et systèmes chimiques (très) simplifiés et des bases de données thermodynamiques perfectibles.

L'observation récente de portions métasomatisées (e.g. Bebout et al., 2007; Vitale-Brovarone et al., 2014) au sein des métasédiments subductés complexifie directement les modélisations numériques. En effet, ces zones résultent d'échanges chimiques importants entre deux ensembles lithologiques via la présence de fluide. Ainsi, les systèmes chimiques des différentes lithologies, leur minéralogie et leur teneur en eau évoluent au cours de la subduction, ce qui peut avoir des conséquences majeures dans les calculs numériques par la suite. Par exemple, Vitale-Brovarone et al. (2014) démontrent que la présence de lawsonitites (i.e. roches métasomatiques composées à plus de 75% de lawsonites) observées dans les Schistes Lustrés au contact de fragments d'origine mantellique (serpentinites), modifie considérablement la teneur en eau des roches par rapport aux modèles de déshydratation simplifiés utilisés classiquement (**Fig. 3b**). La surabondance de lawsonite dans ces environnements est d'autant plus à considérer que ce minéral est stable jusqu'à des conditions de hautes P-T (**Fig. 3c**, Poli and Schmidt, 1995).

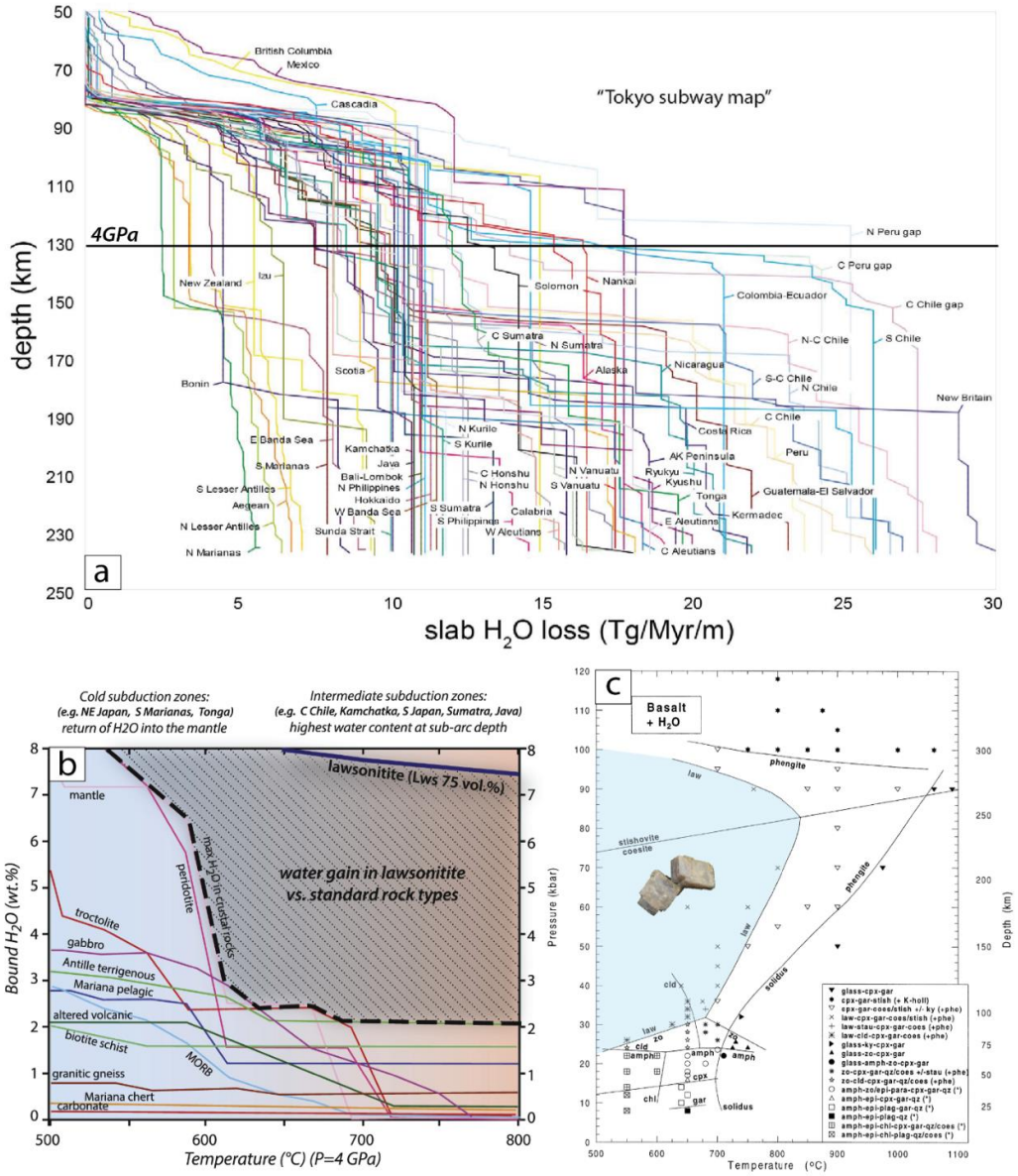


Figure 3. Déshydratation des roches en subduction. (a) la « Tokyo subway map » issue de Van Keken et al., (2011). Les quantités d'eau libérées suite aux réactions de déshydratation métamorphique y sont représentées en fonction des profondeurs pour l'ensemble des zones de subduction actuelles. (b) Importance des lawsonitites dans les bilans de déshydratation, ces roches particulières sont comparées à diverses lithologies (d'après Vitale-Brovarone et al., 2014b). Ces données servent notamment à alimenter les modélisations numériques. (c) Domaine de stabilité P-T de la lawsonite (d'après Poli et Schmidt, 1995)

On est alors à même de se demander dans quelles mesures l'apparition de lawsonite dans une roche peut modifier les bilans de libération fluides ? S'il est montré que les lawsonitites jouent un rôle dans le stockage des fluides, qu'en est-il des roches métamorphisées en faciès schiste bleu qui contiennent des proportions plus « normales » de lawsonites ? Se comportent-elles comme des « éponges » limitant la libération d'eau en profondeur ?

1.3. La lawsonite : un minéral essentiel au stockage des fluides en profondeur

La lawsonite représente un minéral métamorphique clé dans la compréhension des circulations de fluides en profondeur. En effet sa formule structurale, $CaAl_2Si_2O_7(OH)_2.H_2O$, révèle la présence de 11,5 % poids d'eau sous forme de groupements hydroxyles (OH) et H_2O. De nombreuses études expérimentales ont montré que ce minéral est stable jusqu'à de très hautes pressions (**Figs. 3b, 4a** ; 10 GPa, soit environ 330 km de profondeur ; e.g. Pawley et Holloway, 1993 ; Poli et Schmidt, 1995 ; Green et Adam, 2003). L'ensemble de ces études est présenté **Fig. 4a**, d'après la compilation de Whitney et al. (2020). De nombreuses réactions métamorphiques sont associées à la cristallisation de lawsonite, en fonction des lithologies (et donc du système chimique) considérées. La majorité des études s'intéresse cependant aux lawsonites dérivées des lithologies mafiques où l'abondance de Ca (notamment dans les feldspaths plagioclases initialement) assure sa cristallisation.

En revanche, sa stabilité à faible pression n'est pas tout à fait claire et semble dépendre fortement du système chimique considéré. Si sa limite d'apparition se situe aux alentours de 6-10 kbar dans les métabasites (en extrapolant les données de Poli et Schmidt, 1995), il semblerait que la lawsonite puisse être stabilisée à de bien plus faibles pressions, notamment dans les métasédiments. Nitsch (1972) montre expérimentalement que ce minéral peut se développer au détriment de la laumontite, minéral appartenant à la famille des zéolithes de formule $Ca(AlSi_2O_6)_2.4H_2O$, aux alentours de 3 kbar (**Fig. 4b**). Il apparaît alors évident que ce minéral est d'intérêt primordial dans la compréhension des transferts de fluides lors de la subduction de la plaque plongeante, puisqu'il permet un stockage de l'eau entre 10 et 330 km de profondeur, le long de l'interface (**Figs. 4c, 5a**).

De plus, la lawsonite peut incorporer de nombreux éléments en traces (en particulier Pb, Sr, U, Th, terres rares ; e.g. Martin et al., 2014 ; Vitale-Brovarone et al., 2014 ; Fornash et al., 2019 ; Hara et al.,

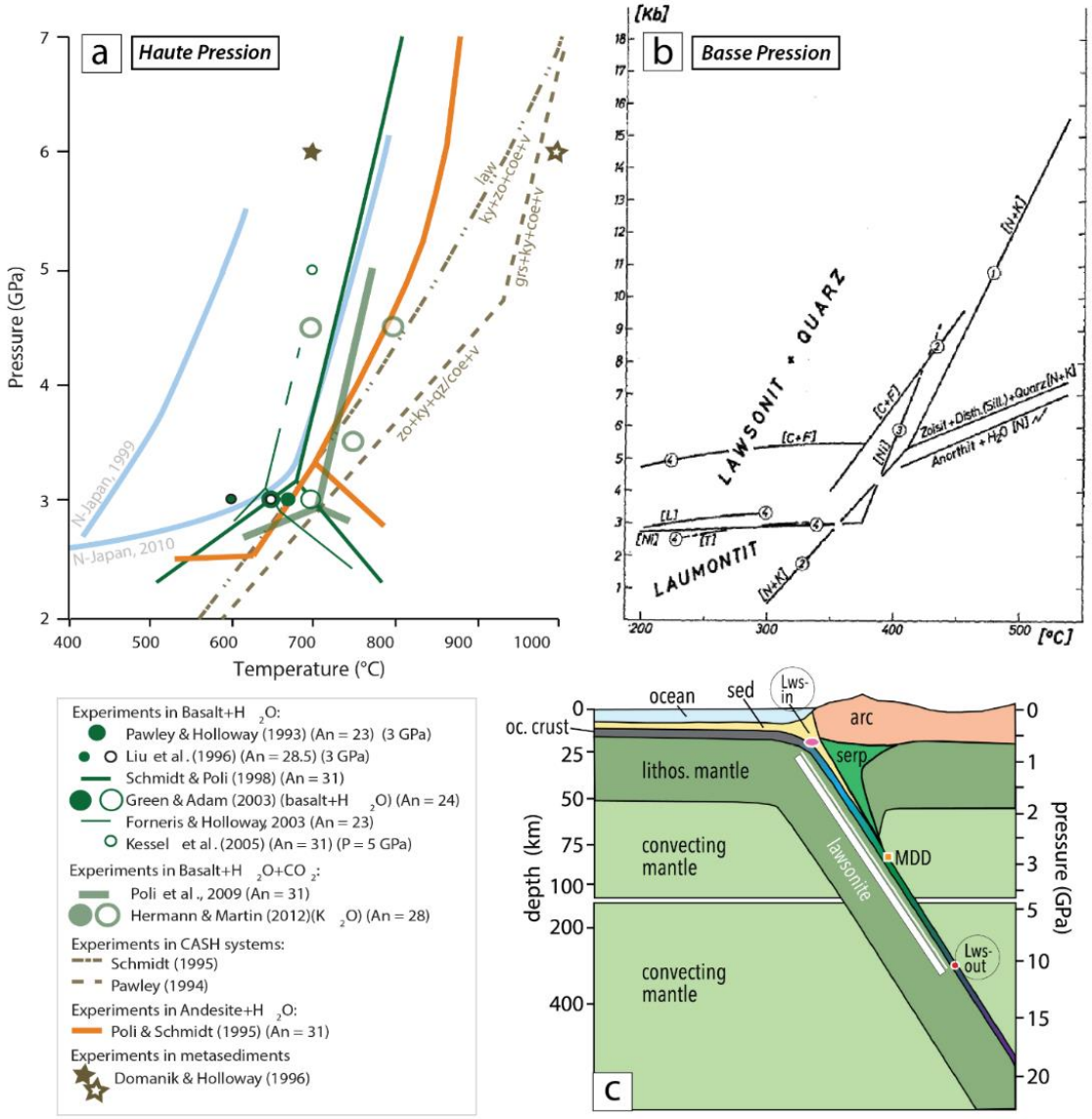


Figure 4. Champ de stabilité de la lawsonite en zone de subduction. (a) Compilation de différentes réactions expérimentales de formation de lawsonite (d'après Martin et al., 2014). (b) Stabilité à basse pression de la lawsonite d'après les travaux expérimentaux de Nitsch (1972). (c) Schéma conceptuel d'une zone de subduction intégrant les limites basses et hautes du domaine de stabilité de la lawsonite (modifié d'après Whitney et al., 2020)

2019 ; Whitney et al., 2020). Sa cristallisation dans la plaque plongeante peut donc fortement influer sur le cycle de ces éléments au cours de la subduction, mais aussi potentiellement servir de traceur des circulations de fluides. Le suivi de l'incorporation de ces éléments traces dans la lawsonite apparaît néanmoins complexe, car il semble varier en fonction des lithologies dans lesquelles celle-ci se forme, et des phases minérales associées à sa croissance (**Figs. 5b-e**). En outre, la grande majorité des études réalisées sur le rôle de la lawsonite dans le recyclage élémentaire en zone de subduction se limite aux lawsonites contenue dans des lithologies mafiques et sur celles qui se développent dans des zones

métasomatiques entre les sédiments et des blocs de matériels mafiques/ultramafiques. Actuellement, très peu de lawsonites métasédimentaires ont été décrites et caractérisées.

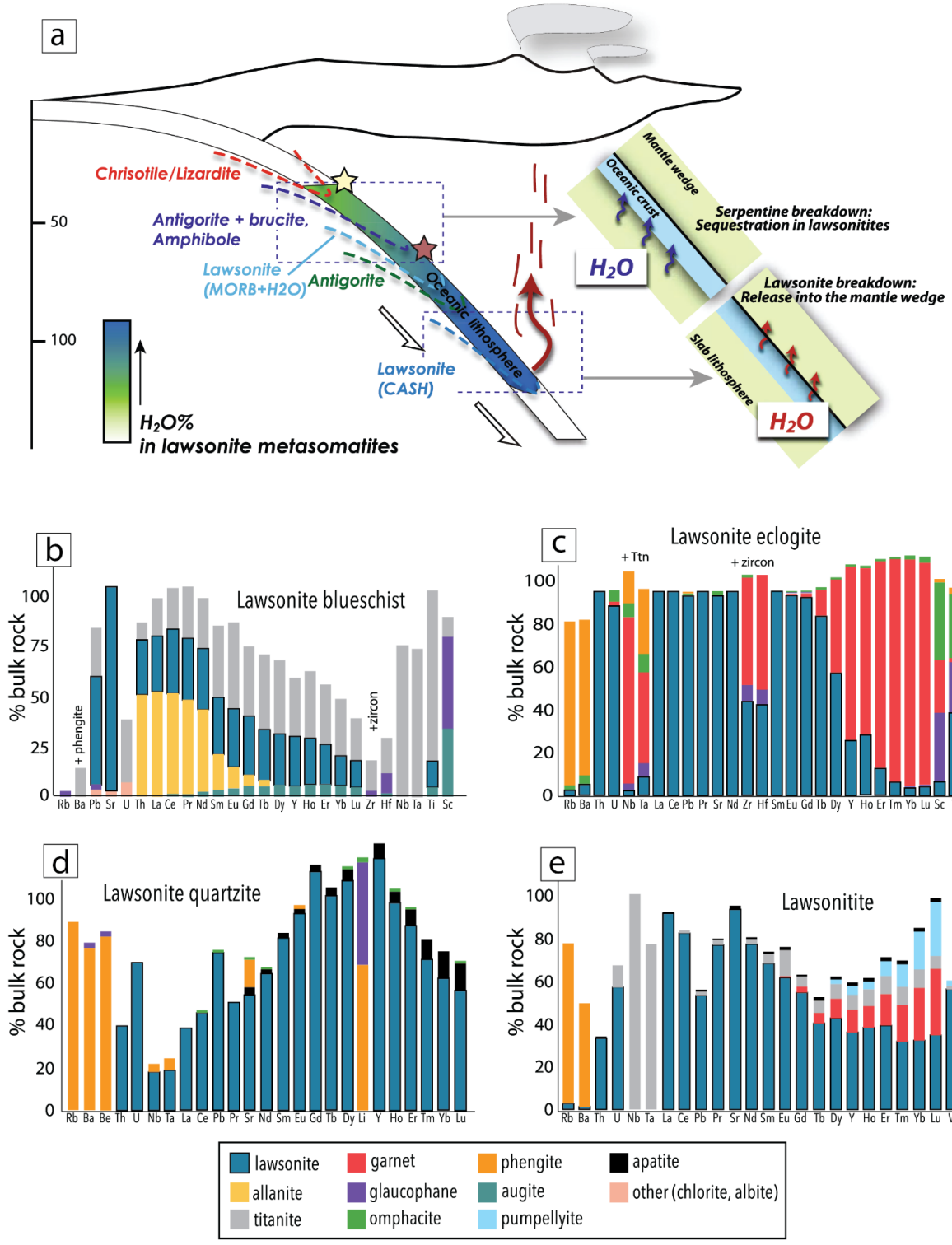


Figure 5. Impacts des lawsonites en subduction, fluides et éléments traces. (a) Evolution de la teneur en eau dans les zones métasomatisées à lawsonite au cours de la subduction (d'après Vitale-Brovarone et al., 2014). (b, c, d, e) Répartitions des éléments traces au seins des différents minéraux présents dans différents types de roches de la lithosphère océanique, et à des conditions P-T différentes (compilation de Whitney et al., 2020) : schiste bleu mafique à lawsonite (b) ; éclogite à lawsonite (c) ; quartzite à lawsonite (c) et lawsonitite métasomatique (e)

1.4. Interface de subduction à 30-45 km de profondeur : une zone clé pourtant peu contrainte

De grandes incertitudes demeurent donc sur les modes de circulations et les bilans de fluides issus de la déshydratation des roches, alors même que ces fluides semblent avoir un impact considérable sur le comportement mécanique des roches en profondeur et l'interface de subduction, comme souligné par de nombreuses études géophysiques récentes.

L'interface de subduction entre les deux plaques est en effet une zone complexe concentrant l'essentiel de la déformation et des transferts de matière. Une première évidence provient des roches elles-mêmes, puisque les échantillons que l'on étudie sont des fragments détachés du panneau plongeant et exhumés, c'est-à-dire soustraits au processus de subduction. Leur arrachement nécessite la localisation transitoire de la déformation à l'intérieur du slab, témoignant ainsi d'un blocage momentané de l'interface entre les deux plaques (Agard et al., 2018 ; Menant et al., 2020). Aux alentours de 30-40 km de profondeur, c'est principalement la couverture sédimentaire qui se retrouve écaillée (avec des quantités variables de croûte océanique), tandis qu'aux alentours de 60 km de profondeur et au-delà les écailles de croûte océanique (voire de lithosphère, avec une fraction manteau) semblent dominer. L'étude de ces fragments aujourd'hui exhumés permet d'accéder aux déformations et aux circulations de fluides subies depuis les premiers stades de leur enfouissement jusqu'à leur exhumation — en prenant garde toutefois aux modifications 'parasites' survenues lors de leur exhumation.

Du point de vue de la sismicité, on distingue plusieurs domaines le long de l'interface (Rogers et Dragert, 2003) : (1) la 'zone sismogénique', entre 10 et ~30km, mécaniquement fortement couplée mais de manière hétérogène **(Fig. 6a)**, où se localisent les plus gros séismes, (2) une zone de transition entre 30 et 45 km (zone des ETS, Episodic Tremor Slips décrits en détail plus bas ; **Figs. 6b, c**), (3) une

zone, entre 45 et 300 km, enregistrant une activité sismique importante mais caractérisée par des glissements stables attestant d'un découplage de l'interface (attribué, entre autres, à la présence de serpentine, minéral mécaniquement très faible, dans le coin mantellique) et (4) une zone de sismicité profonde au-delà. L'extension de ces différentes zones varie sensiblement selon la composition de la lithosphère océanique en subduction et le régime thermique de la zone de subduction considérée.

Au premier ordre, la zone sismogénique est caractérisée par un comportement frictionnel intermittent des matériaux, alors qu'au niveau de l'interface plus profonde, découplée sur le long-terme, ces mêmes matériaux se déforment essentiellement de manière visqueuse et asismique. La zone située entre 30 et 45 km de profondeur représente donc une transition fondamentale du comportement mécanique des roches de l'interface (**Figs. 6b, c**), or c'est précisément dans cette zone (et *pro parte* la base de la zone sismogénique elle-même) que de nouveaux types de signaux sismiques, pour lesquels les fluides semblent jouer un grand rôle, ont été détectés ces dix dernières années (Obara, 2002 ; Shelly et al., 2006, Rogers et Dragert, 2003). On y défini notamment les « Tremors » et autres séismes de basse fréquence (Low-Frequency Earthquakes : LFE), associés à des glissements 'lents' (Slow Slip Events : SSE, car leur durée est de l'ordre de la journée à quelques semaines). Ces séismes lents et trémors épisodiques (ETS) ont été observés avant de larges séismes au niveau des zones de subduction (e.g. Shelly, 2009), et représentent de possibles déclencheurs et signaux précurseurs de la rupture de la zone sismogénique. La génèse de ces ETS est encore débattue, et serait liée (i) au glissement cisaillant à l'interface des plaques (Rogers et Dragert, 2003 ; Shelly et al., 2006) et/ou (ii) à des migrations de fluides générés par la déshydratation du slab (Obara, 2002).

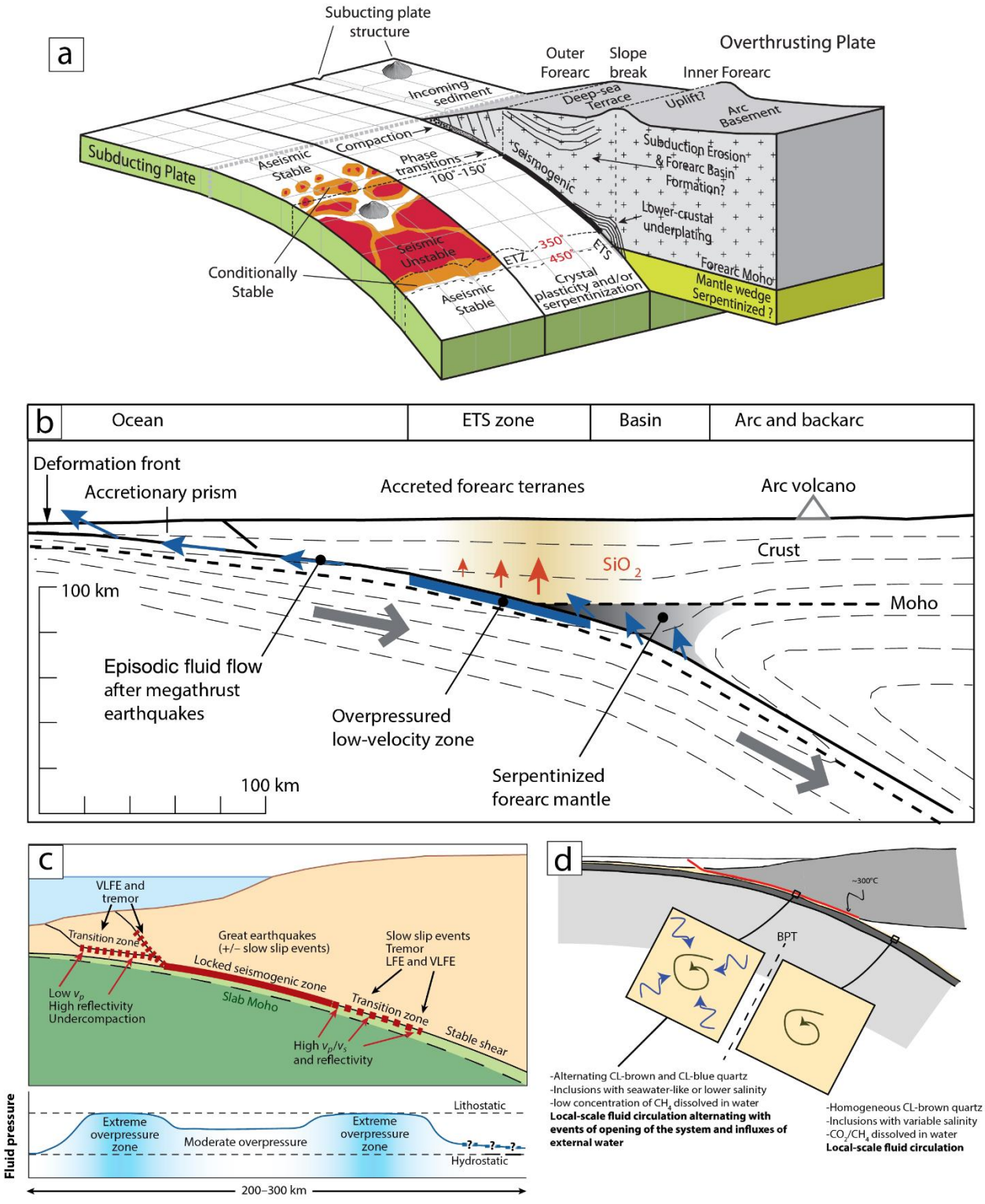


Figure 6. Segmentation sismique de l'interface de subduction et pression des fluides. (a) Bloc 3D simplifié illustrant la segmentation de l'interface de subduction (modifié d'après Bassett et Watts, 2015). (b) Hypothèse de l'apport de silice en base de croûte à l'origine de la nucléation des ETS (Audet et Bürgmann, 2014). (c) Illustration des zones de surpression fluide au sein des roches le long de l'interface de subduction et encadrant la zone sismogénique (Saffer et Tobin, 2011). (d) Différents modes de circulations des fluides de part et d'autre de la transition cassant/ductile en base de zone sismogénique (Raimbourg et al., 2018)

Le rôle supposé des fluides est décelé par une corrélation systématique entre la localisation des séismes lents et des forts rapports Vp/Vs, interprétés comme signature de la présence de fortes concentrations de fluides (Audet et Bürgmann, 2014). Les études géophysiques n'ont cependant pas la résolution nécessaire pour localiser avec certitude les hypocentres de ces séismes ni déterminer les lithologies (ou ensembles lithologiques) ou même les mécanismes pétrologiques impliqués. Si la présence de fluides semble attestée par les rapports Vp/Vs, leur rôle lors de la déformation n'est pas clair : on ne sait s'ils agissent comme « catalyseurs », aidant à la localisation des déformations le long de leurs chemins de migration, où s'ils s'infiltrent suite à la propagation des ruptures générées par les séismes eux-mêmes.

La zone de transition (entre 30 et 45 km de profondeur) représente donc une zone dans laquelle il est nécessaire d'apporter des observations pétrologiques, pour contraindre le lien entre transferts de matière et comportement mécanique et sismique de l'interface de subduction dans le but de contraindre la source des séismes lents. **Pour cela, cette thèse vise à mieux contraindre la dynamique, les sources, les volumes et les chemins de migration de fluides qui circulent à l'interface de subduction dans cette zone de transition.** Ce travail contribuera ainsi à étayer ou infirmer certaines des hypothèses avancées pour la génération de ces ETS.

1.5. Caractérisation des fluides, quelles méthodes ?

Afin de déterminer l'origine des fluides pour contraindre les échelles de circulations impliquées, il faut être en mesure d'identifier et de quantifier un ou plusieurs marqueur(s) propres à ces fluides. Comme il n'existe aucun moyen pour aller directement échantillonner les fluides profonds (un échantillonnage par forage étant tout à fait inenvisageable, et limité actuellement aux alentours de 12 km pour les forages les plus profonds), nous avons recours aux roches exhumées en provenance d'anciennes interfaces de subduction. Ces analogues de terrain représentent des témoins précieux des processus se déroulant en profondeur, même si une partie des informations peut être perdue lors de l'exhumation des roches. Cette approche est possible dans des zones de subduction fossiles où des écailles de roche du panneau plongeant ont été remontées puis mises à l'affleurement par l'évolution ultérieure de la chaîne de montagnes (Warren et al., 2008; Agard et al., 2009).

Diverses méthodes sont utilisées pour traquer les circulations fluides dans ces objets fossiles. La plus directe est l'étude des inclusions fluides, ces petites gouttes de liquide qui se retrouvent « piégées » dans des minéraux qui cristallisent en profondeur à l'équilibre avec ces fluides. Ces témoins directs des circulations fluides peuvent être protégés par leur minéral hôte des processus tardifs, mais leur taille s'avère souvent limitante pour accéder à toute l'information qui serait nécessaire pour caractériser ces fluides (contenu élémentaire, isotopique, etc).

L'enregistrement indirect des fluides, à travers leurs échanges chimiques avec les roches lors de leur passage, semble donner davantage d'informations sur l'échelles des migrations. L'isotopie de l'oxygène ($\delta^{18}O$) et du carbone ($\delta^{13}C$) est souvent utilisée car les rééquilibrations entre les contenus isotopiques du fluide et de la roche sont efficaces, et notamment contrôlées par la température (plus élevée en profondeur). Si cette méthode renseigne sur les circulations à grande échelle (en raison de potentielles signatures très différentes en fonction des différents ensembles lithologiques), elle peut

néanmoins être rendue plus difficile dans des ensembles de roches homogènes présentant des signatures équivalentes en $\delta^{18}O$ et/ou $\delta^{13}C$.

Une autre méthode, reposant sur les mêmes principes d'équilibre fluide/roche mais potentiellement plus adaptée pour caractériser les transferts à petites échelles, est l'étude des éléments traces, ces éléments contenus en infime quantité à la fois dans les fluides et les minéraux. Il est alors possible de mesurer avec précision le contenu élémentaire des minéraux et d'identifier des variations en leur sein. Ces variations sont classiquement observées sous forme de zonations chimiques et reliées à des échanges fluide/roche plus ou moins intenses. L'étude de leur fractionnement différentiel, certains étant préférentiellement contenus dans les fluides tandis que d'autres le sont dans les phases solides, selon leur rayon ionique, leur charge élémentaire ou encore la nature du fluide (salinités, pH, conditions oxydo-réductrices, ...), présente un avantage supplémentaire.

Une étude géochimique à petite échelle des interactions fluide/roche peut alors apporter des éléments de réponses sur les modes de circulation qu'enregistrent les roches entre 30 et 40 km de profondeur.

1.6. Les Schistes Lustrés alpins : un excellent candidat d'étude

Situés au cœur des Alpes Occidentales (**Fig. 7a**), le complexe des Schistes Lustrés représente un vaste ensemble de roches d'affinité océanique (Deville, 1992). On y trouve tous les vestiges de l'océan Liguro Piémontais qui séparait l'Europe de l'Apulie il y a plus de 100 Ma. Si on y trouve effectivement des fragments de croûte océanique et des lambeaux de manteau lithosphérique serpentinisé, la majorité des roches rencontrées est constituée de sédiments océaniques métamorphisés dans le faciès schiste bleu, entre 30 et 60 km de profondeur (**Fig. 7b**). Les conditions des pics métamorphiques au sein des Schistes Lustrés sont estimées entre 1.2 GPa/300°C à l'Ouest et 2 GPa/550°C à l'Est (**Figs. 7a, b** ; Agard et al., 2001 ; Tricart ; Schwartz ; Plunder et al., 2012). D'ouest en Est on y distingue plusieurs unités, sur lesquelles nous reviendrons dans le Contexte Géologique : les unités océaniques supérieure, médiane et inférieure. Les conditions P-T de la première correspondent à la gamme de conditions P-T dans laquelle est observée actuellement la nucléation des séismes lents décrits précédemment.

Ces métasédiments sont caractérisés par des alternances entre bancs pélitiques et carbonatés, typiques d'une sédimentation océanique de type Thétysienne, pélagique et fortement carbonatée (Lemoine et al., 1986). A leur entrée en subduction, ils contiennent d'importantes quantités d'aluminium et de silice (dans les fractions pélitiques), de calcium (essentiellement dans la fraction carbonatée) mais aussi d'eau, stockée dans les minéraux argileux et la porosité. Ces différents éléments (i.e. Ca, Al, Si, H_2O) représentent tous les ingrédients nécessaires à la cristallisation de lawsonite. Ces lawsonites sont observées de manière ubiquiste sur le terrain, plus ou moins bien préservée (Caron, 1974; **Figs. 7c, d**) ainsi qu'un minéral de formule analogue et donc également riche en eau, la carpholite $(Fe,Mg)Al_2Si_2O_7(OH)_2.H_2O$ (**Figs. 7e, f**).

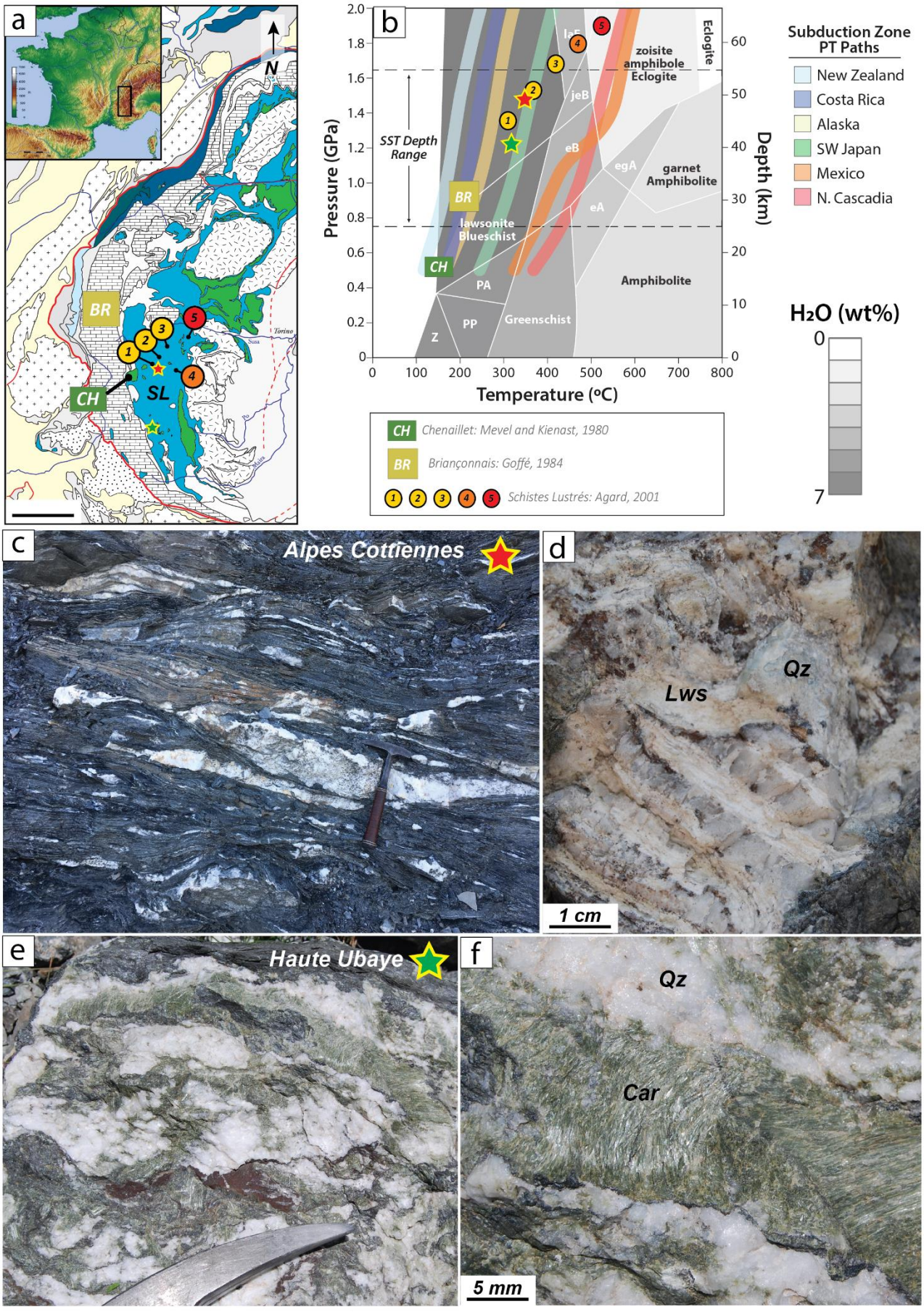


Figure 7. Les Schistes Lustrés : un bon candidat d'étude. (a) Localisation des Schistes Lustrés au sein des Alpes Occidentales Franco-Italiennes. (b) Diagramme pression température replaçant les faciès métamorphiques principaux des métabasites (modifié d'après Behr et Bürgmann, 2020). La répartition de l'eau en % poids des roches est figurée en dégradé de gris. Les conditions des pics P-T des Schistes Lustrés y sont reportés et localisés sur la carte (a). Les chemins P-T de plusieurs zones de subduction figurent également en couleur ainsi que la gamme de pression dans laquelle sont observés les séismes lents (SST) à l'actuel. (c, d) Veines de lawsonite observée dans des veines riches en quartz dans les Alpes Cottiennes. (e, f) Veines de carpholite observées dans la vallée de la Haute Ubaye

La présence d'importants réseaux de veines riches en quartz et contenant ces différents minéraux métamorphiques hydratés (**Figs. 7c-d** : lawsonite ; **Figs. 7e-f** : carpholite) témoigne directement d'importantes interactions fluide/roche en profondeur.

Les métasédiments des Schistes Lustrés représentent donc d'excellents candidats dans l'optique de mieux comprendre les processus de libération et de circulation des fluides entre 30 et 40 km de profondeur, en base de zone sismogénique.

1.7. Problématique et organisation générale de la thèse

Dans cette thèse, nous avons donc recours à un analogue de terrain, les Schistes Lustrés des Alpes Cottiennes, qui représente une portion fossilisée de l'interface de subduction : celle-ci témoigne des conditions P-T auxquelles différents types de séismes lents ont dû nucléer, comme imagé actuellement dans des zones de subduction actives. Les études géophysiques suggèrent que ces séismes sont associés à des migrations importantes de fluides mais n'ont pas la résolution nécessaire pour localiser avec précision les lithologies dans lesquelles les ruptures se localisent.

Or les métasédiments exhumés des Schistes Lustrés représentent des candidats privilégiés : un contenu en fluides encore considérable, une évolution minéralogique attestant de réactions métamorphiques passées, et la présence d'intenses circulations de fluides en partie fossilisées sous la forme de veines métamorphiques.

Plusieurs questions se posent alors :

→ **Quels fluides ?** De quel fluides les sédiments sont-ils la source, et enregistrent-ils le passage d'autres fluides en profondeur ?

→ **Combien de fluides ?** A travers l'étude des veines métamorphiques et la formation de minéraux hydratés tels que la lawsonite, est-il possible de dresser un bilan de la production des fluides ?

→ **A quelle échelle ?** Quelle est l'échelle de migration que l'on peut déduire des observations de terrain, des zonations des minéraux ? Comment circulent les fluides dans ces roches ? Comment influencent-ils la déformation (et réciproquement) ?

→ **Quels traçages ?** Les minéraux hydratés qui caractérisent une part importante de la fraction minéralogique à ces profondeurs, et plus particulièrement la lawsonite, représentent-ils de bons marqueurs des circulations fluides ?

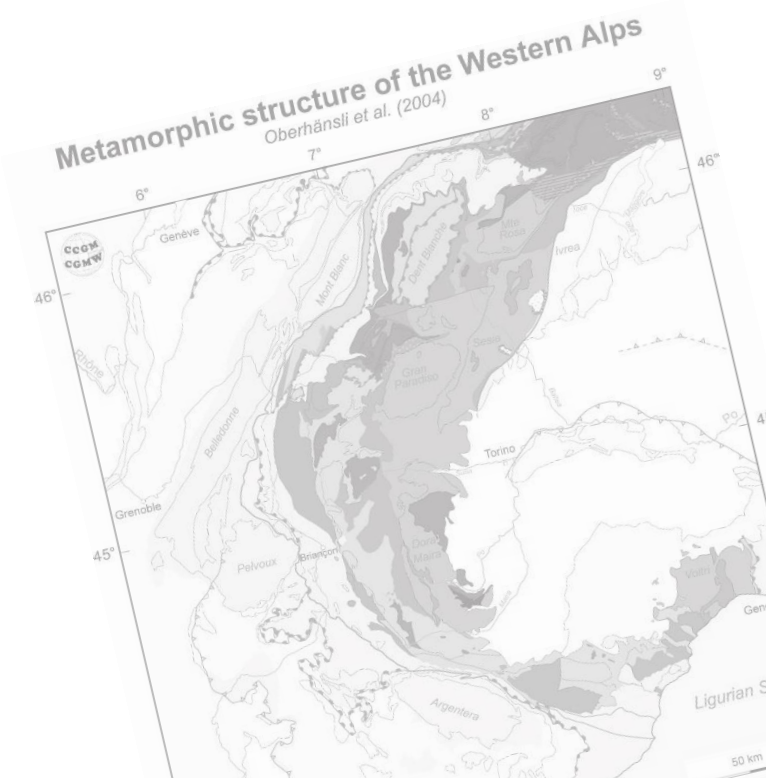
Cette thèse s'articule en 8 chapitres.

Le chapitre 2 introduit le contexte géologique, et notamment la place des Schistes Lustrés au sein de l'arc Alpin. Le chapitre 3 dresse un bilan des études menées jusque-là sur la caractérisation des fluides profonds dans ce secteur géographique au sens large, et présente la méthodologie appliquée tout au long de l'étude.

Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats principaux sous forme d'articles scientifiques. Le chapitre 4 a été publié au sein de la revue Lithos, tandis que le chapitre 5 est en préparation pour la revue Contributions to Mineralogy and Petrology. Le chapitre 6 présente brièvement l'ensemble des analyses effectuées sur les inclusions fluides et l'isotopie du strontium menée au laboratoire de Boston College en Février dernier. Le chapitre 7 reprend et discute l'ensemble de ces données, en intégrant aux résultats des chapitres 4 et 5 ceux encore préliminaires présentés dans le chapitre 6 et en les comparant aux données existantes. La discussion revient également sur les échelles de circulations des fluides et sur les processus de déformation enregistrés dans l'unité supérieure des Schistes Lustrés. Ce travail permet d'identifier une série de perspectives nouvelles et de prolongements possibles (chapitre 8).

Chapitre 2

Contexte géologique



Chapitre 2.

2.1. Les Alpes, résultat de la fermeture de l'Océan Alpin

La chaîne des Alpes s'étend à travers l'Europe, sur plus de 1200 km, depuis la frontière Franco-Italienne à l'Ouest jusqu'en Slovénie à l'Est. Trois ensembles principaux sont différenciés : les Alpes Occidentales, les Alpes Centrales et les Alpes Orientales (**Fig. 8a**). Dans cette partie, nous passerons rapidement en revue l'organisation générale de la terminaison Occidentale de cette chaîne de montagnes (**Figs. 8b-d**). De très nombreuses études ont en effet été conduites sur les Alpes et une description exhaustive serait ici hors de propos. Le lecteur pourra se reporter à quelques articles plus synthétiques (e.g. Debelmas and Lemoine, 1970; Tricart, 1984; Froitzheim et al., 1996; Stampfli et al., 1998; Rosenbaum and Lister, 2005; Schmid et al., 2004, 2017; Nagel, 2008; Berger et Bousquet, 2008; Agard et al., 2009; Manzotti et al., 2014; Beltrando et al., 2014; Agard and Handy, 2021).

Classiquement, on distingue deux zones domaines principaux dans les Alpes Occidentales : les zones externes et les zones internes. Ces deux zones sont délimitées par un contact tectonique majeur : le front pennique. Ce grand chevauchement, d'échelle crustale sinon lithosphérique, se développe tardivement (environ 35Ma; Simon-Labric et al., 2009 ; Schmid et al., 2017) dans l'histoire de la chaîne et résulte de l'histoire collisionnelle. Au premier ordre, il sépare les unités qui sont entrées en subduction (métamorphisées en conditions de HP-BT) à l'Est des unités qui n'ont connu que l'histoire collisionnelle à l'Ouest.

Plusieurs grands ensembles ont été définis, représentant des ensembles de roches de même origine. Dans les Alpes externes (zone dauphinoise), on distingue les chaînes subalpines (Bornes, Bauges, Vercors, Chartreuse ; essentiellement composés des sédiments mésozoïques) des massifs cristallins externes (**Figs.8a, b** ; MCE: Mont Blanc, Aiguilles Rouges, Belledonne, Pelvoux, Argentera

Mercantour). Ces massifs cristallins sont interprétés comme représentant le socle Européen qui n'est pas rentré en subduction. Directement à l'Est du front pennique, on rencontre la zone Briançonnaise, subdivisée elle aussi entre une couverture sédimentaire plus ou moins épaisse, directement à l'Est du front Pennique, et un socle Briançonnais affleurant diversement, longitudinalement, et dont l'équivalent le plus métamorphique constitue les massifs cristallins internes (**Figs.8a, b** ; MCI : Mont Rose, Grand Paradis, Dora Maira). Enfin, pincés entre la couverture Briançonnaise à l'Ouest et les massifs cristallins internes, les Schistes Lustrés occupent une position centrale au sein des Alpes Occidentales (**Fig. 8**).

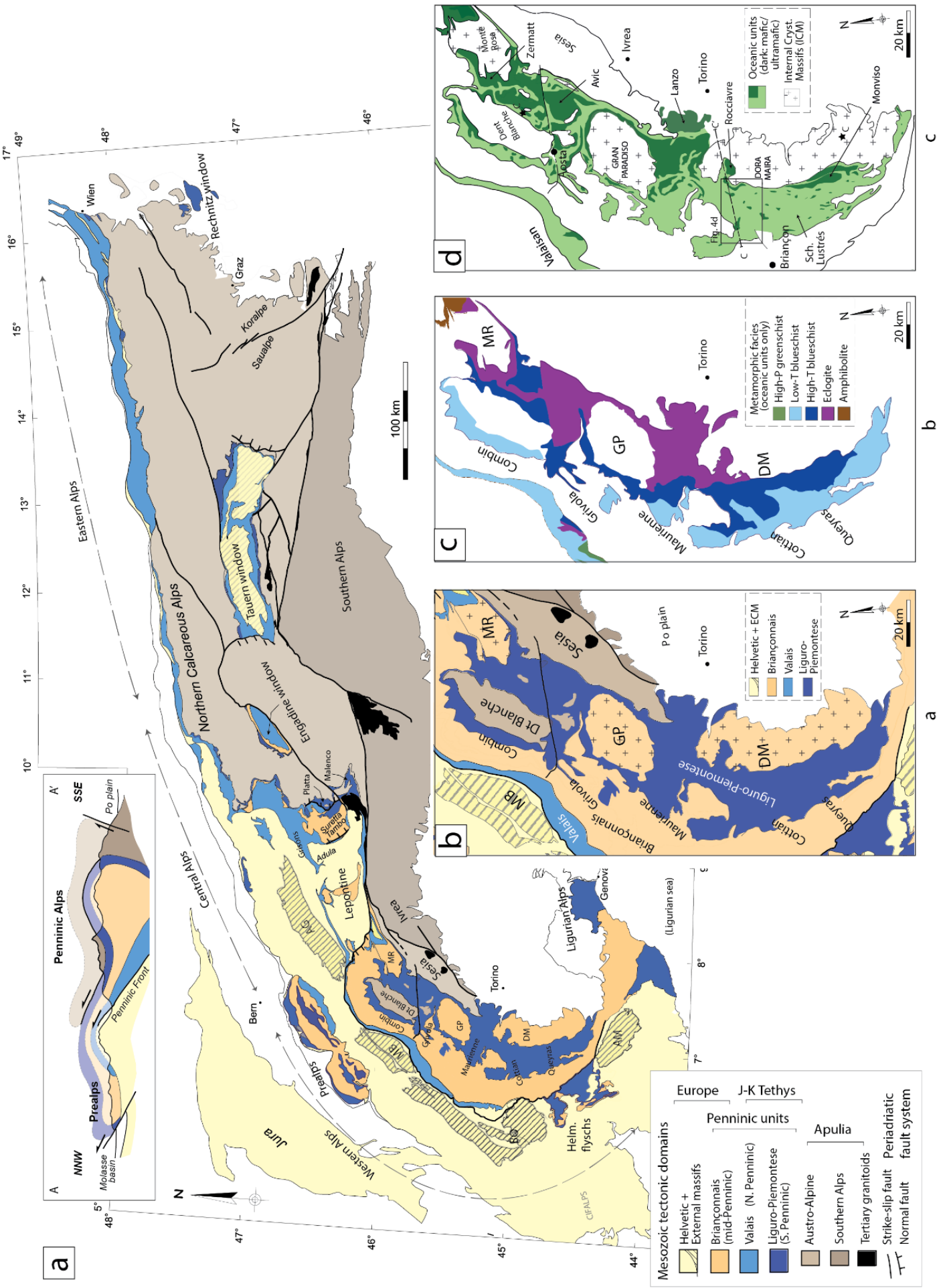


Figure 8. Cartes générales des Alpes (modifiées d'après Agard and Handy, 2021). (a) Carte tectonique des Alpes illustrant les grands domaines Alpins. (b) Zoom sur les Alpes Occidentales. (c) Carte métamorphique des Alpes Occidentales au sein des unités Liguro Piémontaises. (d) Détails des lithologies présents dans le complexe des Schistes Lustrés

Ces différents ensembles forment, au premier ordre, trois prismes emboités d'échelle différente qui jalonnent l'histoire de la convergence Alpine (**Fig. 9**) : ils enregistrent en effet les étapes successives qui ont façonné l'orogène actuel, c'est-à-dire la subduction océanique, la subduction continentale puis la collision (détaillées étape par étape en **Fig. 10**). En partant de l'intérieur de la chaîne, on rencontre tout d'abord le prisme d'accrétion océanique composé des vestiges de l'océan Liguro-Piémontais : sa croûte océanique (retrouvée au Mont Viso, ou dans les métagabbros du Queyras) et ses sédiments océaniques (les Schistes Lustrés). Ce prisme d'accrétion témoigne directement de la subduction de lithosphère océanique, comme en attestent les nombreuses reliques de schistes bleus ou d'éclogites (Ernst, 1971; Goffé and Chopin, 1986). Il révèle aussi l'existence d'un découplage entre sédiments et croûte et manteau : ces derniers constituent en effet des écailles distinctes, retrouvées plutôt dans la partie orientale des Schistes Lustrés (cf. **Fig. 8d**).

Ce prisme 'océanique' occupe une position interne et structuralement élevée dans la chaîne, et il est désormais situé au cœur d'un système d'accrétion d'échelle crustale : le prisme Briançonnais. La différenciation spatiale entre la couverture sédimentaire et le socle Briançonnais souligne, comme à l'époque de la subduction océanique, l'existence de découplages mécaniques entre 'socle' et 'couverture'. Cet ensemble caractérise la subduction continentale qui a succédé à la subduction océanique. Enfin, l'évolution tardive de la chaîne et son histoire collisionnelle, caractérisée par une propagation du raccourcissement en avant de la chaîne, sont enregistrés dans un prisme d'échelle lithosphérique : le prisme Dauphinois. Le développement de ce prisme met en jeu de grands cisaillements crustaux ainsi que certains niveaux de décollement au niveau de la couverture sédimentaire.

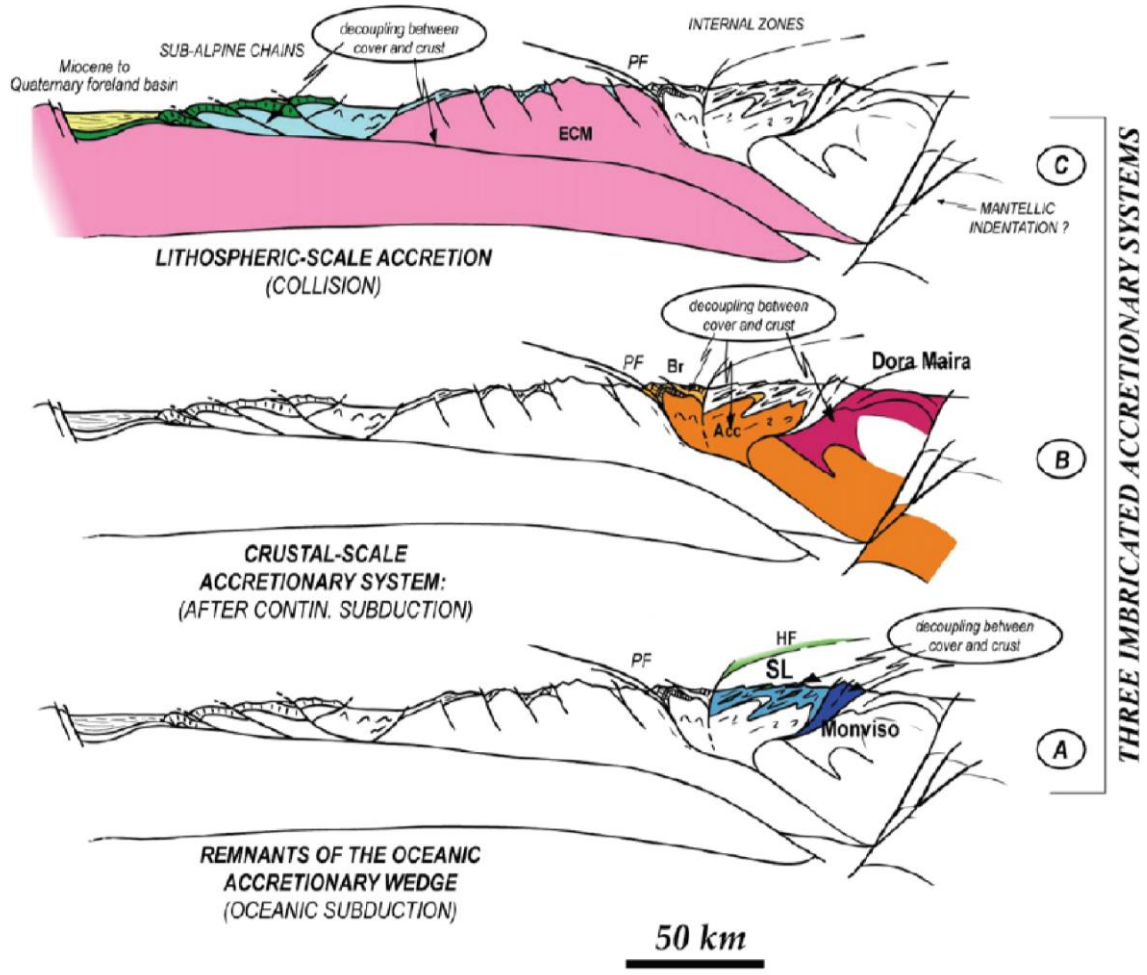


Figure 9. Imbrication de trois prismes accrétionaires à différentes échelles. Le prisme d'accrétion des unités océanique occupe une position centrale au sein du prisme d'accrétion Briançonnais d'échelle crustale. Enfin le prisme orogénique d'échelle lithosphérique se développe à l'avant de la chaîne (d'après Agard et al., 2009).

Les Alpes Occidentales résultent donc de la subduction, vers l'est, de la plaque européenne sous la microplaque Apulienne/Adriatique (Dercourt et al., 1986 ; Dewey et al., 1989 ; Stampfli et al., 1998 ; Rosenbaum and Lister, 2005 ; Handy et al., 2010 ; Vissers et al., 2013 ; van Hinsbergen et al., 2020). Cette subduction débute il y a environ 100 Ma (Stampfli et al., 1998) par l'enfouissement de l'océan liguro-piémontais (et des sédiments sus-jacents) avant de se poursuivre par une subduction de la marge distale très étirée (domaine Briançonnais) de la croûte continentale européenne aux alentours de 40-45 Ma. Enfin la phase de collision entre les deux plaques se déroule entre 30 et 35 Ma avec la

mise en place d'un chevauchement majeur : le front pennique. Tout comme l'ouverture de l'océan (< 2 cm/an ; Vissers et al., 2013), la subduction océanique s'est effectuée à un rythme lent (500-700 km enfermés en ~60 Ma, soit ~1-2 cm/an ; Lapen et al., 2003) et les roches enfouies témoignent d'un gradient géothermique froid, d'environ 8°C/km (Agard et al., 2001). Toutes ces grandes étapes de l'histoire de la formation des Alpes sont schématisées sur deux séries de coupes (Agard et al., 2009 ; Manzotti et al., 2014) qui renseignent sur la géométrie en profondeur des ensembles lithologiques (**Figs. 10c, d**). Il est important de ne pas perdre de vue que la structuration en 3D de la zone de subduction est également un paramètre important contrôlant son évolution.

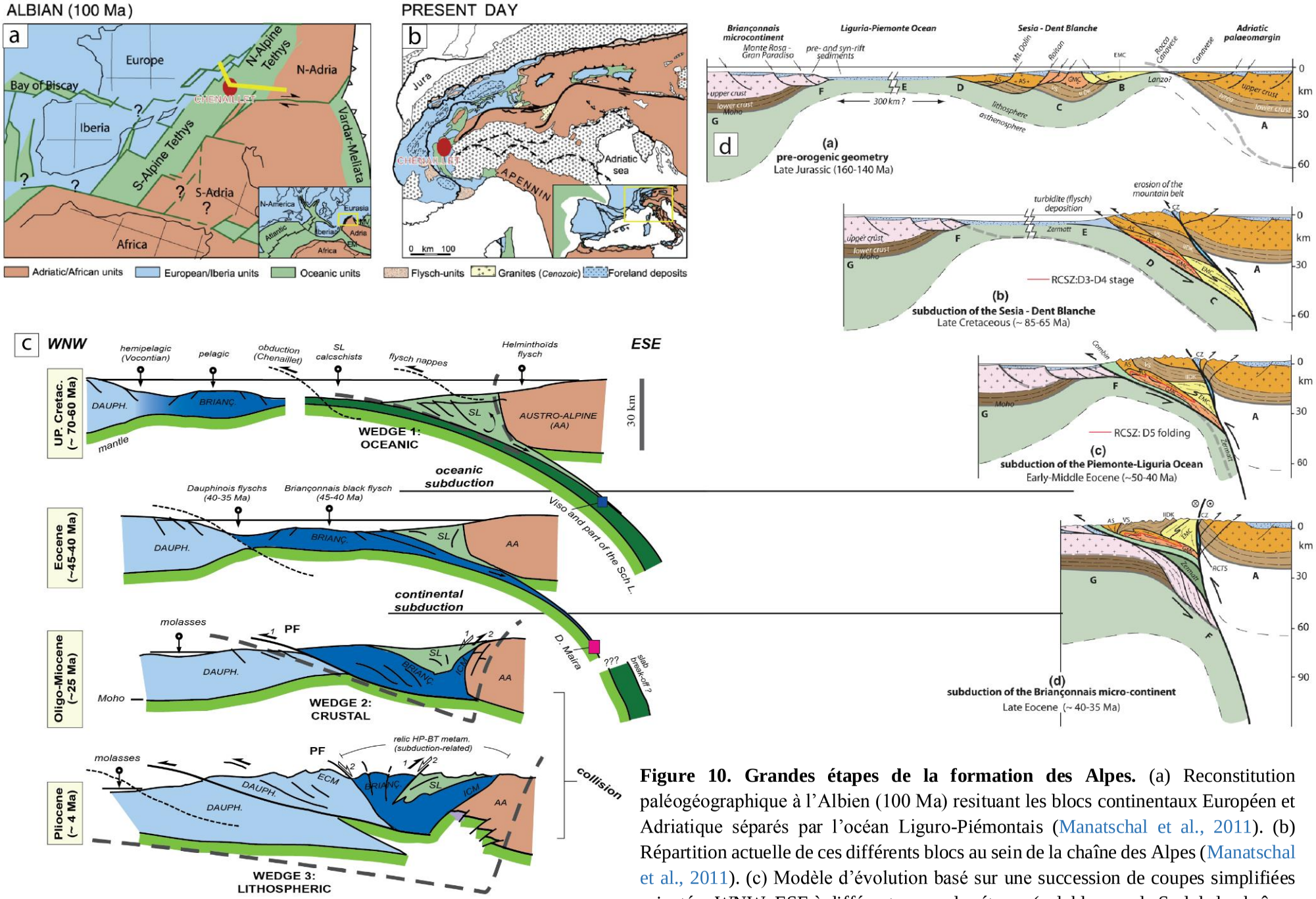


Figure 10. Grandes étapes de la formation des Alpes. (a) Reconstitution paléogéographique à l'Albien (100 Ma) resituant les blocs continentaux Européen et Adriatique séparés par l'océan Liguro-Piémontais (Manatschal et al., 2011). (b) Répartition actuelle de ces différents blocs au sein de la chaîne des Alpes (Manatschal et al., 2011). (c) Modèle d'évolution basé sur une succession de coupes simplifiées orientées WNW, ESE à différentes grandes étapes (valable pour le Sud de la chaîne : Alpes Cottiennes, Queyras ; modifié d'après Agard et Lemoine, 2005). (d) Modèle d'évolution basé sur une succession de coupes simplifiées pour les nappes de Sesia-Dent Blanche localisées plus au Nord de la chaîne (Mazotti et al., 2014).

2.2. Le complexe des Schistes Lustrés, structuration et histoire métamorphique

L'appellation « Schistes lustrés » recouvre un ensemble de roches communément appelées 'calcschistes', c'est-à-dire des roches calcaires qui renferment de la séricite, de la chlorite, de la calcite, du quartz, des substances argileuses et même charbonneuses » (Hollande, 1922)

2.2.1. Nature et composition des Schistes Lustrés

Au sens large, les Schistes Lustrés représentent l'ensemble des vestiges de l'océan Liguro-Piémontais, à savoir sa couverture sédimentaire, sa croûte océanique discontinue sous-jacente ainsi que des lambeaux de son manteau lithosphérique (Deville et al., 1992). Dans la suite de ce manuscrit, on réservera néanmoins le nom de Schistes Lustrés aux métasédiments océaniques et on utilisera le terme de blocs mafiques pour désigner les fragments de croûte océanique.

Les Schistes Lustrés comprennent d'anciens sédiments pélagiques déposés sur le substratum océanique de l'océan Liguro-Piémontais (série Liguro-Piémontaise) mais également des sédiments calcaro-détritiques déposés sur la marge Briançonnaise (série Piémontaise). Ces sédiments ont été datés du Callovo-Oxfordien (163 Ma, Jurassique supérieur) au Sénonien (72 Ma, Crétacé supérieur ; De Wever et Caby, 1981 ; Lemoine et al., 1984 ; Lemoine et Tricart, 1986 ; Deville et al., 1992). Ce vaste intervalle temporelle a vu la sédimentation changer progressivement (pendant que l'océan évoluait) et les Schistes Lustrés représentent alors un mélange de sédiments hétérogènes, témoins de la dynamique sédimentaire dans l'océan Liguro-Piémontais. De nombreuses études lithostratigraphiques ont permis de mieux comprendre l'agencement des différentes séries sédimentaires (**Fig. 11**, e.g. Lemoine et al., 1970 ; Dumont et al., 1984 ; Polino et Lemoine, 1984 ; Tricart et Lemoine, 1986 ; Tricart et Schwartz, 2006).

Au Jurassique moyen à supérieur, c'est une sédimentation carbonatée qui prédomine avec le dépôt d'importants bancs calcaires, témoins du début de l'expansion océanique et de la subsidence de la marge. On observe souvent de fins niveaux de radiolarites entre le substratum océanique et les calcaires Jurassique, dont l'étude des radiolaires a notamment permis la datation (De Wever et Caby, 1981 ; De Wever et al., 1987). L'enregistrement sédimentaire au Crétacé inférieur à moyen voit des dépôts dominés par des sédiments pélagiques (dont les fameux « black shales », riches en matière organique) caractéristiques d'environnements profonds. Ces niveaux sont quelques fois intercalés par des niveaux plus calcaires. A partir du Crétacé supérieur, les sédiments s'enrichissent progressivement en carbonates, avec ça et là quelques niveaux gréseux, et forment des sédiments communément appelés calcschistes (ou alternances marno-calcaires). Des niveaux de flysch surmontent la série sédimentaire au Crétacé supérieur (Lanteaume et Haccard, 1960 ; Manivit et Prud'Homme, 1990), témoins de la fermeture du bassin océanique. Les flyschs à Helminthoïdes représentent un équivalent non métamorphique de ces dépôts, remobilisés très tôt dans l'histoire de la convergence, a minima dès la phase de subduction continentale, et charriés en amont de la chaîne. L'épaisseur totale de la série est estimée à environ 400 m selon Michard et al. (1996).

Le log complet des Schistes Lustrés tel que décrit ici (**Figs. 11a, b**) n'est toutefois pas fréquemment rencontré. De nombreux hiatus ou variations sont observés en fonction des différents sites où ont été réalisés les logs (Fig. 11c), dont l'origine peut être attribuée aux variations latérales des corps sédimentaires au moment de leur dépôt et aux déformations intenses subies lors de la subduction et depuis.

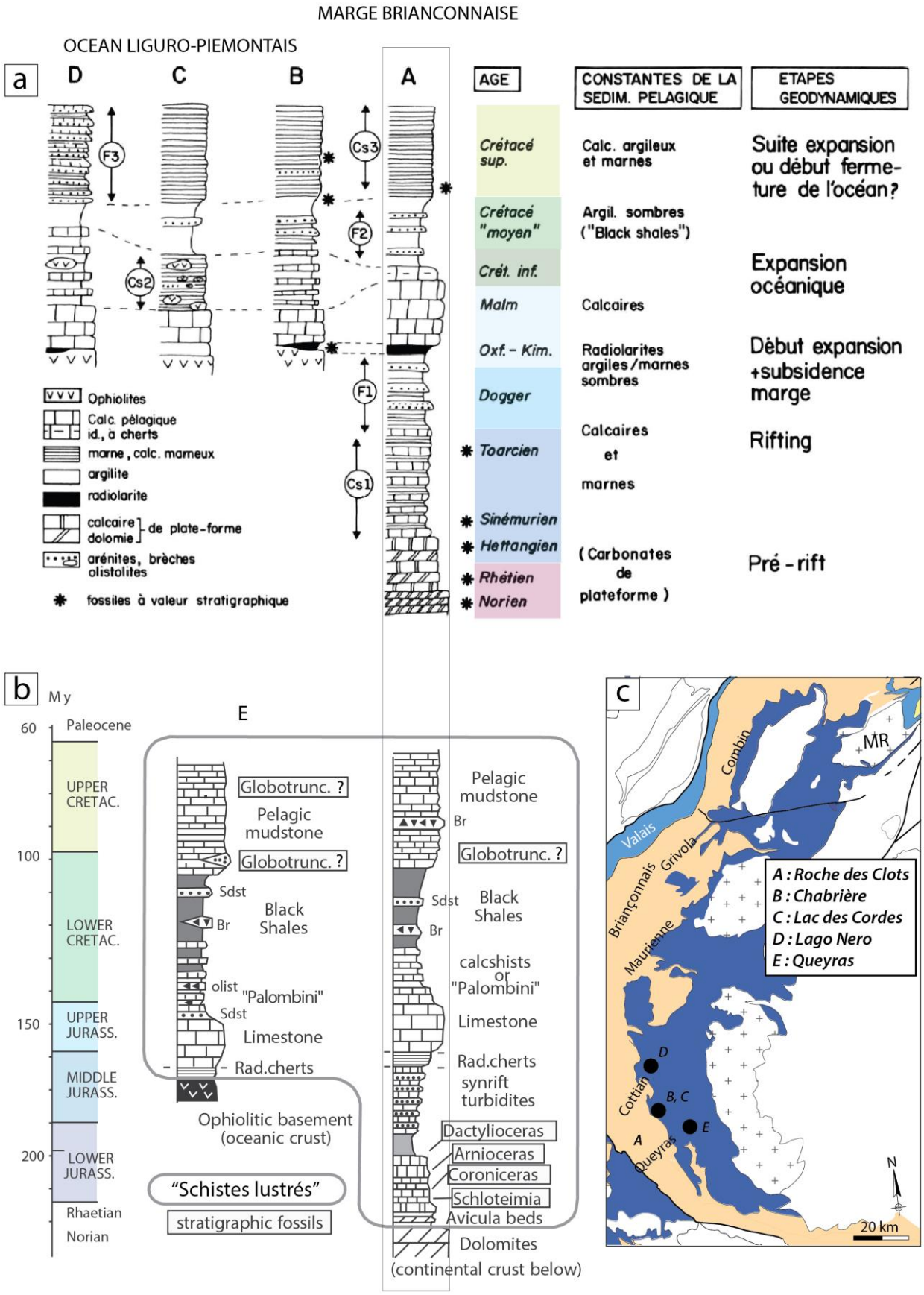


Figure 11. Logs synthétiques des séries océaniques Liguro Piémontaises et des séries de marge Piémontaises (a) modifiée d'après Tricart et Lemoine, 1986 A. Série Piémontaise (marge continentale) de type Roche des Clots (Lemoine et al., 1970) ; B, C, D : séries ligures B : type Chabrière C : type lac des Cordes (Dumont et al., 1984), D : type Lago Nero (Polino et Lemoine, 1984) (b) Séries Liguro Piémontaises et Piémontaise dans les Schistes Lustrés du Queyras (modifié d'après Tricart et Schwartz, 2006) (c) Localisation des différents endroits où les logs présentés ont été défini

2.2.2. Organisation des Schistes Lustrés : différentes écailles

Le complexe des Schistes Lustrés occupe une position centrale au cœur des Alpes occidentales. Cette pile de métasédiments s'étend sur plus de 150 km du Nord au Sud et sur environ 50 km d'Ouest en Est (**Fig. 11c**). Une telle emprise géographique, compte tenu de leur épaisseur initiale assez modeste (~ 400m), trahit l'existence de nombreux redoublements tectoniques au sein des Schistes Lustrés — attestée à l'échelle métrique par de très nombreux replis isoclinaux. On estime par ailleurs qu'entre 30% et 50% des Schistes Lustrés ont été exhumés actuellement contre seulement 5% de la croûte océanique sur laquelle ils se sont déposés (Agard et al., 2009). Différentes sous-unités ont été différenciées au sein des Schistes Lustrés sur la base de différences lithologiques (notamment la forte concentration de fragments de lithosphère océanique enveloppés dans la schistosité ; pour une synthèse récente, voir Lagabrielle et al., 2015) et l'observation de contacts majeurs (e.g. Bearth, 1959 dans la région de Zermatt-Saas ; Kienast, 1973 ; Dal Piaz, 1974 ; Caby et al., 1978 dans le Val d'Aoste). Des études plus systématiques sur les différences litho-stratigraphiques et sur les conditions métamorphiques permet l'identification d'au moins trois grandes sous-unités (e.g. Chopin, 1979 ; Deville, 1987 ; Pognante, 1991 ; Fudral, 1996 ; Polino et al., 2000 ; Agard et al., 2002 ; Plunder et al., 2012 ; Lagabrielle et al., 2015) :

- L'Unité Océanique Supérieure (Liguro-Piemontese Upper unit : **LPU**)

  Cette unité, la plus à l'ouest, est composée de sédiments à dominante pélitique, localement riches en matière organique. On la trouve principalement dans le Queyras ou dans les Alpes Cottiennes (**Figs. 12a, b**). Elle présente le grade métamorphique le moins élevé (1.1 GPa / 340°C à l'ouest jusqu'à 1.5 GPa / 350°C le plus à l'est, Agard et al., 2001). On note la présence de différents minéraux métamorphiques caractéristiques du faciès schiste bleu (e.g. ferromagnésio-carpholite, lawsonite, phengite, chlorite). De nombreux intervalles plus carbonatés de tailles

variables sont disséminés au sein de la schistosité et on observe également de rares blocs de roches basiques (métagabbros, métabasaltes), de tailles métriques, emballés dans la schistosité. Ces blocs, appelés prasinites, sont interprétés comme étant des vestiges de la croûte océanique d'origine volcano-détritique (Lagabrielle et Polino, 1985) de l'océan Liguro-Piémontais. Cette unité contient également de nombreux olistolithes (métacarbonates ou métadolomites, d'échelle kilométrique pour les plus gros), qui sont interprétés comme pouvant représenter des déstabilisations de la marge Briançonnaise/Piémontaise pendant le dépôt (Tricart et al., 1982).

- L'Unité Océanique Médiane (Liguro-Piemontese Median unit : **LPM**)

Cette unité est globalement plus carbonatée que la LPU, on note la présence de niveaux de marbres épais intercalés de sédiments pélitiques avec une forte concentration de carbonates. Cette unité présente un degré métamorphique au faciès des schistes bleus plus élevé que celui de la LPU. Les conditions P-T sont estimées entre 1.5 GPa – 370°C et 2.0 GPa – 450°C (Agard et al., 2001). On note la disparition de la carpholite et l'apparition du chloritoïde plus ou moins à la transition entre la LPU et la LPM. La lawsonite disparaît progressivement au profit de l'épidote au sein de cette unité. On observe également une augmentation de la densité de blocs de prasinites au sein de la schistosité. Cette unité peut être localement dérivée en deux sous-unités : les unités de Charbonnel et de Rochemelon en Maurienne par exemple (Fudral et al., 1987). Les contacts entre ces deux sous-unités sont néanmoins difficiles à tracer à travers l'ensemble du complexe des Schistes Lustrés (Polino et Lemoine., 1984 ; Lagabrielle et al., 2015).

- l'Unité Océanique Inférieure (Liguro-Piemontese Lower unit : **LPL**)

Cette unité est, comme la LPU, riches en sédiments pélitiques où sont intercalés des niveaux carbonatés de taille variable. Elle se situe plus à l'est, au contact et au-dessus structuralement des massifs cristallins internes de Dora Maira et du Grand Paradis (Chopin, 1981 ; Le Bayon et al.,

2006). Le degré métamorphique est, au sein de cette unité, plus important (entre 2.0 GPa - 470°C et 2.3 GPa – 550°C, Agard et al., 2001) équivalent au faciès éclogitique, ou du moins à la transition schiste bleu/éclogite. On note l'apparition du grenat dans les interlits pélitiques au contact entre la LPM et la LPL. Le contact entre ces deux unités est, par endroits, marqué par de grandes failles normales à vergence SW (e.g. Ballèvre et al., 1990 ; Philippot, 1990 ; Ballèvre et Merle, 1993). Cette unité contient davantage de fragments mafiques à ultramafiques, parfois de taille plurikilométrique comme le Mont Rocciavre ou encore le Monviso par exemple, qui constituent de véritables écailles tectoniques.

Structuralement, ces différentes sous-unités sont séparées par des contacts majeurs qui montrent globalement un pendage vers l'ouest (plus ou moins faciles à identifier sur le terrain). La LPU est ainsi structuralement au-dessus des autres unités comme figuré sur les coupes présentées en **figure 12c** dans le Queyras (Lagabrielle et al., 2015).

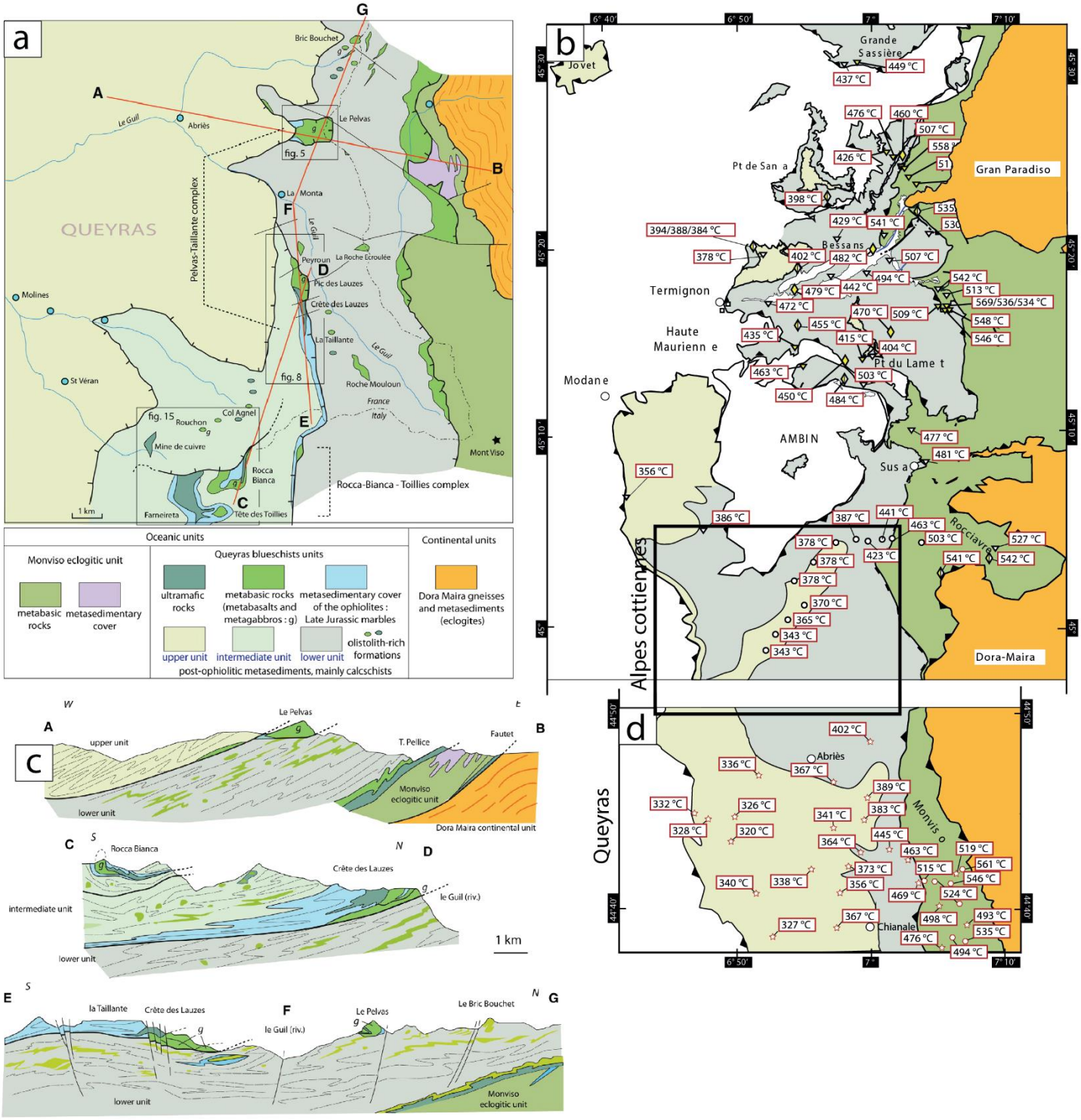


Figure 12. Organisation des sous-unités des Schistes Lustrés. (a) Carte géologique illustrant la répartition des différentes unités de Schistes Lustrés dans le Queyras (Lagabrielle et al., 2015). (b) et (d) Compilation des données Raman sur les températures maximales enregistrées dans les Schistes Lustrés (Agard et al., 2001 ; Beyssac et al., 2002 ; Gabalda et al., 2009 ; Plunder et al., 2012 ; Schwartz et al., 2013). Les contours des unités sont modifiés d'après Herviou et al., in prep. Le rectangle noir localise les Alpes Cottiennes (carte géologique détaillée en Fig. 14a) (c) Coupes géologiques simplifiées illustrant l'agencement des différentes unités (Lagabrielle et al., 2015), les traits de coupe sont figurés sur la carte en (a).

2.2.3. Evolution tectono-métamorphique : empilement de nappes et exhumation

L'observation de différentes sous-unités au sein des Schistes Lustrés atteste de processus d'écaillage de la plaque plongeante en profondeur. En effet, ces sous-unités se sont détachées du panneau plongeant avant d'être progressivement sous plaquées à la base de la croûte de la plaque supérieure (Deville et al., 1992 ; Agard, 1999 ; Schwartz, 2000). Ces processus de sous placage successifs ont alors formé le prisme d'accrétion profond que représente les Schistes Lustrés aujourd'hui. Au premier ordre, l'agencement structural nécessite que les unités se trouvant structuralement au-dessus des autres se soient accrétées en premier (**Fig. 13a**, Bachmann et al., 2009 ; Dumitru et al., 2010 ; Plunder et al., 2012 ; Menant et al., 2020).

L'observation d'un gradient métamorphique continu tout au long des unités supérieures et moyennes (Agard et al., 2001) suggère que ces processus d'accrétion ont dû être relativement précoces dans l'histoire de la subduction, et que ces écailles se sont juxtaposées après avoir atteint des pics métamorphiques différents. L'enregistrement des températures maximales (par spectroscopie Raman, **Figs. 12b, 13b**, Agard et al., 2001 ; Beyssac et al., 2002 ; Gabalda et al., 2009 ; Plunder et al., 2012 ; Schwartz et al., 2013) montre les mêmes tendances avec une augmentation des températures maximales d'ouest en Est : la LPU présente des températures comprises entre 330°C et 400°C, la LPM entre 400°C et 500°C et la LPU > 500°C (**Fig. 13b**). Ce gradient est également visible dans les contenus en Si des phengites qui augmentent d'ouest en est sous l'effet des substitutions de Tchermack qui dépendent fortement de la pression (Agard et al., 2001).

L'accrétion de l'unité inférieure est moins évidente à contraindre en raison de la réactivation de grands accidents hérités de l'histoire océanique qui ont très certainement eu des conséquences importantes dans les processus d'accrétion et d'exhumation (Ballèvre et al., 1990 ; Pognante, 1991 ; Schwartz et al., 2009 ; Lagabrielle et al., 2015). Mais elle semble être alignée sur le même gradient métamorphique (**Fig. 13c**).

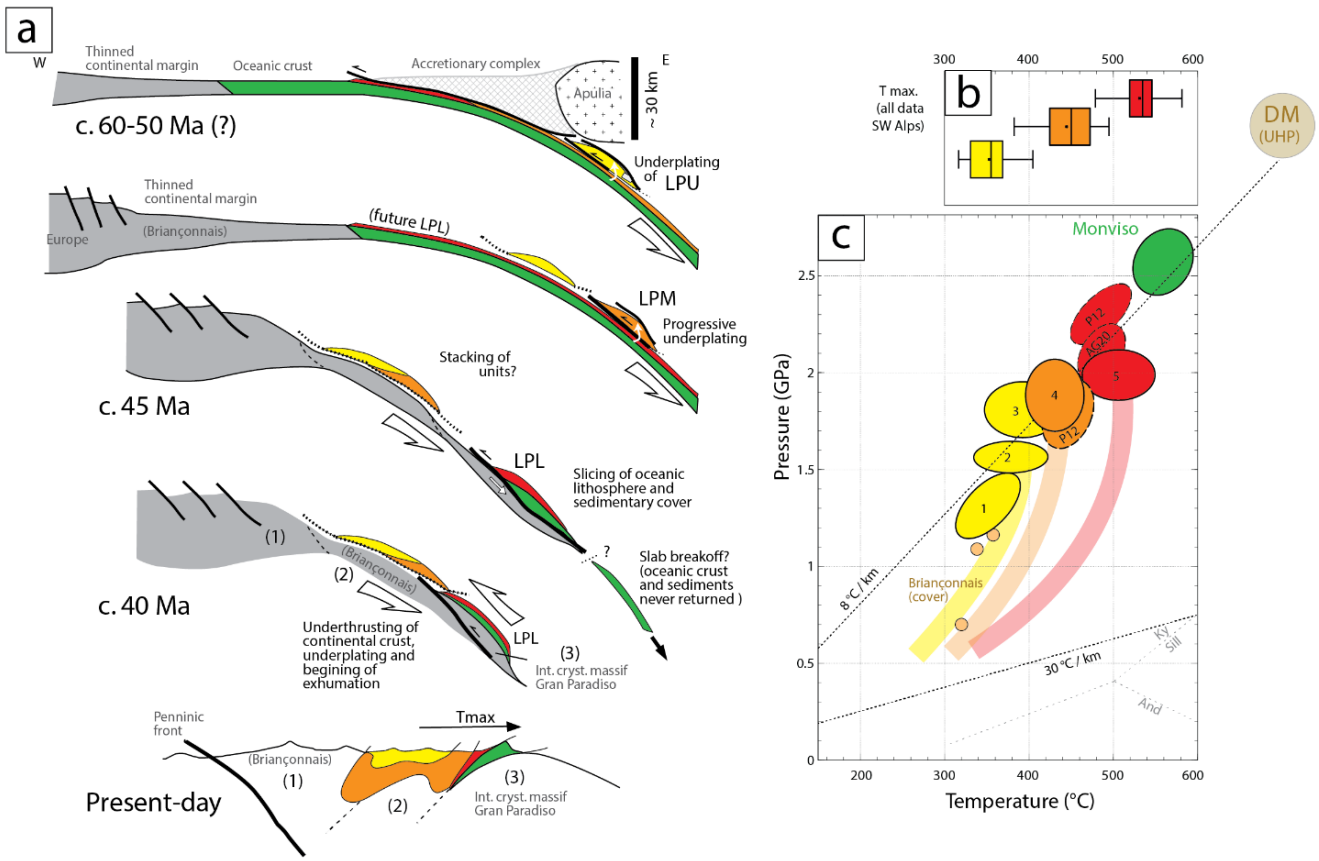


Figure 13. Ecaillage des unités des Schistes Lustrés et conditions P-T. (a) modèle évolutif de l'écaillage et de l'accrétion des trois unités principales des Schistes Lustrés (modifié d'après Plunder et al., 2012). (b) Boîtes à moustache synthétisant les températures Raman (Fig. 12b) en fonction des unités. (c) Diagramme P-T replaçant les différents pics métamorphiques des différentes unités (modifié d'après Agard, 2021)

Les datations *in situ* réalisées sur différentes générations de phengites (Agard et al., 2002) permet de contraindre l'évolution temporelle des sous unités en profondeur. Ainsi, les Schistes Lustrés atteignent leurs pics métamorphiques entre 55 et 62Ma. Puis, les Schistes Lustrés subissent deux phases principales lors de leur exhumation : (1) La première se déroule entre 51 et 45 Ma (Agard et al., 2002) et est caractérisée par une déformation ductile à vergence est avec une forte composante d'aplatissement. Cette phase d'exhumation est précoce car la subduction est toujours active à ce moment. (2) La deuxième phase D3 est plus tardive et correspond à un épisode de déformation à vergence ouest, en régime ductile puis cassant. Elle se déroule entre 38 et 35 Ma et est probablement à relier à l'exhumation des portions les plus internes et profondément enfouies que constituent les

massifs du Monviso et de Dora Maira (Agard et al., 2001 ; Plunder et al., 2012 ; Angiboust et al., 2014). Ces phases de déformations tardives ont largement remodelé les sédiments des Schistes Lustrés, ce qui a progressivement effacé les indices de déformation liés à l'enfouissement le long du chemin prograde.

2.3.4. Zone d'étude : le transect des Alpes Cottiennes

Notre étude se focalise sur la LPU présente dans les Alpes Cottiennes (**Fig. 13a**), le long de la route de l'Assiette ou « Strada del Assietta » (une charmante piste en terre hélas quotidiennement empruntée par des convois de véhicules tout terrain). Les conditions d'affleurement y sont excellentes, bien que par endroit discontinues, et permettent une étude de terrain détaillée. Le site de Triplex a particulièrement retenu notre attention (n°2 sur la carte de la **Fig. 13a**) en raison de la forte concentration de lawsonite qu'on y observe (cf. chapitre 4). Une coupe est proposée (**Fig. 13b**) montrant l'empilement classique des trois unités principales des Schistes Lustrés. Dans les Alpes Cottiennes, l'unité supérieure est particulièrement bien représentée et c'est d'ailleurs au sein de celle-ci qu'on portait nos efforts dans la compréhension des interactions fluide/roche et du rôle de la lawsonite dans les bilans de production fluide. Il n'est pas rare de rencontrer des carpholites au niveau du Mont Fraitève, dans des lithologies particulièrement riches en matériel pélitique. La transition carpholite → chloritoïde n'est pas évidente à observer sur le terrain car les lithologies sont plus carbonatées entre Triplex et Genevris et on observe davantage de lawsonite de manière générale. La déstabilisation lawsonite → épidote est rencontrée dans l'unité médiane. Au niveau du col de Finestre, on observe une superbe facette triangulaire caractéristique de la grande faille qui a rejoué en composante normale et qui sépare l'unité médiane de l'unité inférieure.

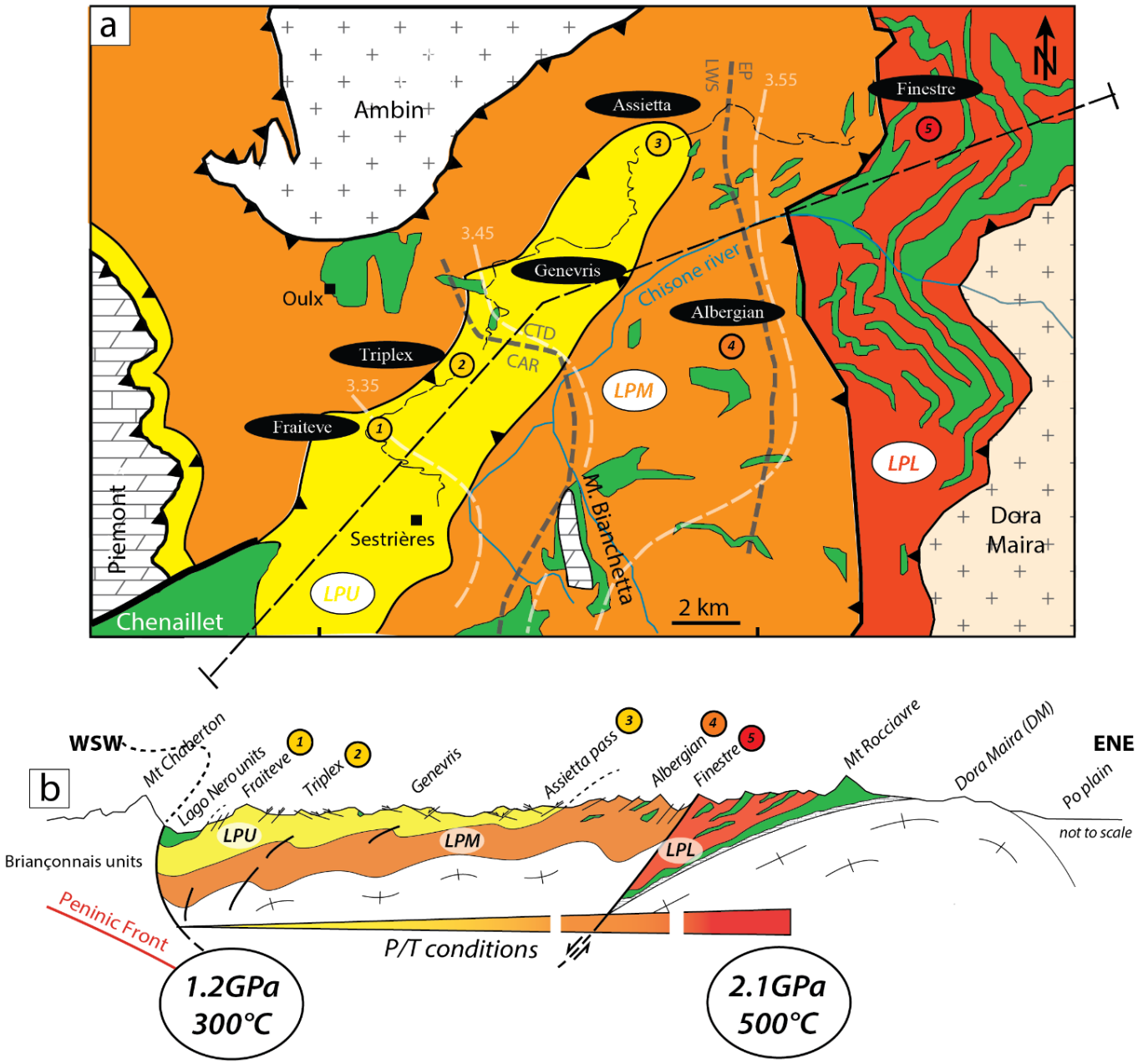


Figure 14. Les Alpes Cottiennes. (a) Carte géologique simplifiée des Alpes Cottiennes (modifiée d'après Beyssac et al., 2002). Les différentes localités sur lesquelles nous reviendront dans ce manuscrit sont reportées ainsi que la srada del assietta le long de laquelle les principales observations ont été faites. Les différentes unités sont représentées en couleur et les blocs mafiques à ultramafiques en vert. (b) Coupe schématique de l'agencement des différentes unités en profondeur et conditions P-T associées.

Chapitre 3

Etat de l’art, que sait-on des fluides Alpins?

Chapitre 3.

3.1. Etat de l'art

3.1.1. Répartition des études sur les fluides dans les Alpes Occidentales

Dans les Alpes Occidentales de nombreux études se sont attachées à caractériser les signatures des fluides profonds, et ce dans différentes lithologies. On propose ici de dresser un bilan des résultats principaux obtenus via diverses méthodes dans les métasédiments des Schistes Lustrés, et plus particulièrement dans leur terminaison Sud (Alpes Cottiennes, Queyras, Haute Ubaye). La liste n'est pas exhaustive à l'échelle des Alpes, mais recense les études qui ont servi de base dans notre travail. Les localisations et les méthodes utilisées par ces différentes études sont reportées sur la **figure 15**.

L'aperçu des données chimiques disponibles sur la caractérisation des fluides dans cette portion des Alpes montre que la majorité des données sont des analyses isotopiques sur l'oxygène ($\delta^{18}O$) et sur le carbone ($\delta^{13}C$; e.g. Henry et al., 1996 ; Cook-Kollars et al., 2014 ; Collins et al., 2015 ; Epstein et al., 2019). On note également de nombreuses études qui utilisent les éléments traces sur roches totales, ce qui permet de dresser des bilans de matière et de discuter de la mobilité élémentaire, certainement influencée par le passage de fluides (e.g. Bebout et al., 2013 ; Epstein et al., 2019 ; Debret, 2013). Très peu d'études sur les inclusions fluides sont reportées dans la littérature, on les trouve principalement dans la vallée de la Haute Ubaye (Agard et al., 2000 ; Raimbourg et al., 2018 qui les compare aux flyshs à Helminthoïdes). Les comportements de certains éléments particuliers sont détaillés au sein du complexe métasédimentaire, notamment l'azote (ainsi que K, Rb, Cs et H ; Busigny et al., 2003) ou le Cl et le Li (Barnes et al., 2019). On trouve globalement peu d'études sur la caractérisation des éléments traces au sein des minéraux (on peut citer celle de Bebout et al., 2013 sur les phengites).

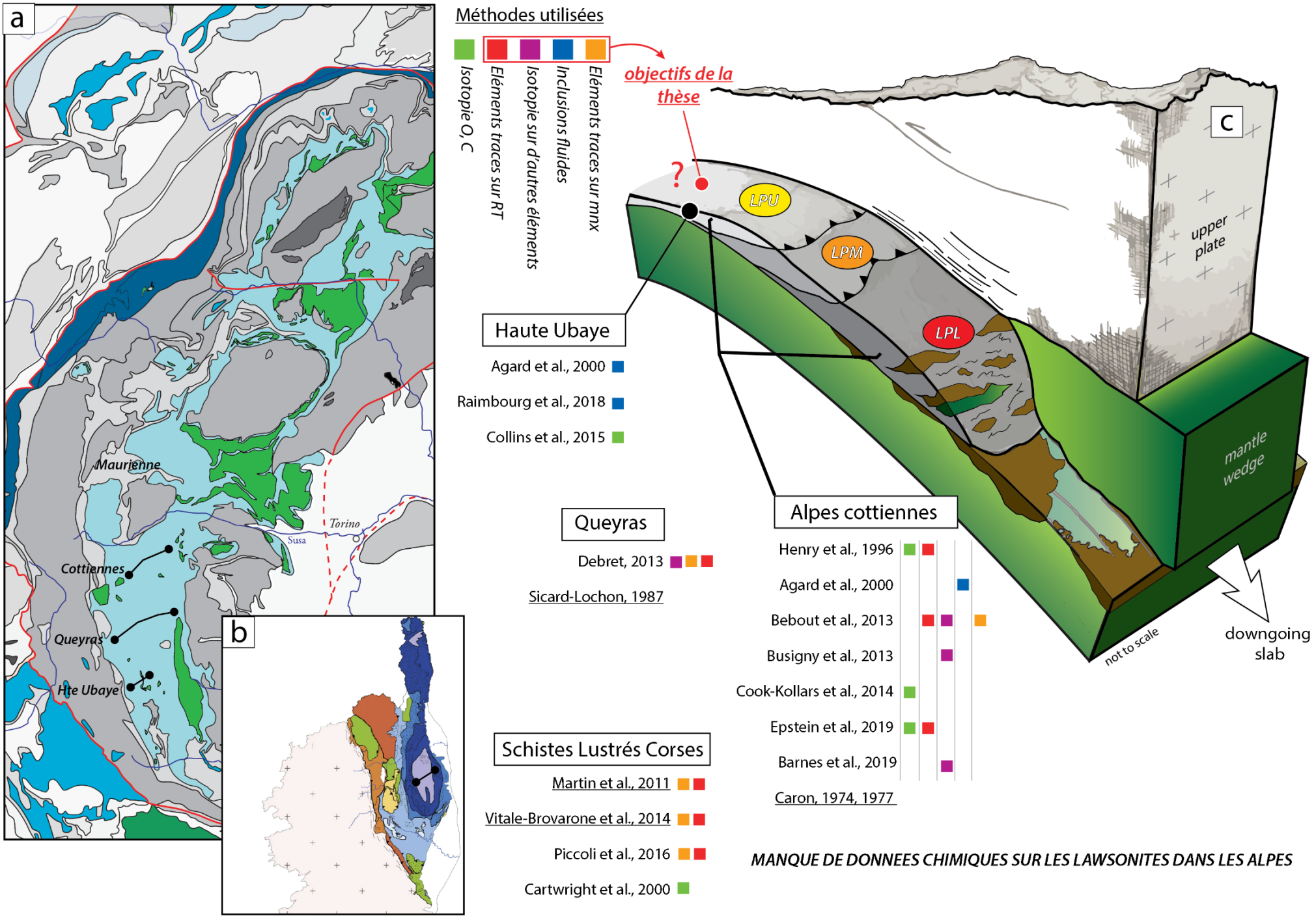

a
Maurienne
Torino
Susa
Cottiennes
Queyras
Hte Ubaye
b
Méthodes utilisées
Isotopie O, C
Eléments traces sur RT
Isotopie sur d'autres éléments
Inclusions fluides
Eléments traces sur mnx
objectifs de la thèse
Haute Ubaye
Agard et al., 2000
Raimbourg et al., 2018
Collins et al., 2015
Queyras
Debret, 2013
Sicard-Lochon, 1987
Schistes Lustrés Corses
Martin et al., 2011
Vitale-Brovarone et al., 2014
Piccoli et al., 2016
Cartwright et al., 2000
c
?
LPU
LPM
LPL
upper plate
mantle wedge
not to scale
downgoing slab
Alpes cottiennes
Henry et al., 1996
Agard et al., 2000
Bebout et al., 2013
Busigny et al., 2013
Cook-Kollars et al., 2014
Epstein et al., 2019
Barnes et al., 2019
Caron, 1974, 1977
MANQUE DE DONNEES CHIMIQUES SUR LES LAWSONITES DANS LES ALPES

Figure 15. (Page précédente) Compilation bibliographique des études caractérisant les interactions fluide/roches dans les Alpes Occidentales. (a) Carte géologique simplifiée replaçant les grandes zones étudiées dans les Alpes Occidentales (Alpes Cottiennes, Queyras, Haute Ubaye) et les références associées. Les Alpes Cottiennes étant notre zone d'étude, une bibliographie plus exhaustive est associée, tandis que pour les autres zones, ne nous référençons que certaines des études réalisées. (b) Carte géologique de la Corse Alpine (Vitale-Brovarone et al., 2014) et études associées. (c) Bloc 3D simplifié resituant les métasédiments au moment où les fluides profonds sont indirectement enregistrés dans les roches. En réalité, selon les études, la géométrie en profondeur peut ne pas être adaptée.

3.1.2. Apports des différentes méthodes dans la caractérisation des interactions fluides/roches

Cette partie présente les principaux résultats en fonction des méthodes utilisées :

- Inclusions fluides :

  Les études des inclusions fluides faites par Agard et al., (2000) et plus récemment par Raimbourg et al., (2018) mettent en évidence l'existence de fluides présentant différentes gammes de salinités dans les Schistes Lustrés de la vallée de la Haute Ubaye (**Fig. 16a** : entre 0 et 14% poids éq NaCl). Les salinités sont très souvent supérieures à celles de l'eau de mer et les gaz contenus sont des mélanges de CO2 et de CH4 (en fonction des lithologies et notamment de la présence ou non de carbonates). Raimbourg et al. (2018) distinguent dans leurs échantillons différentes générations de quartz en cathodoluminescence, qu'ils associent à des processus de déformation plastique et de recristallisation distribuée du quartz en dessous de la transition cassant/ductile. L'ensemble des observations effectuées sur les inclusions fluides conduisent ces auteurs à conclure que les fluides circulent en système fermé.

- Isotopes $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$:

  Un grand nombre d'études présentées sur la figure 15 utilise cet outil. On détaillera ici les observations faites par Cook-Kollars et al., (2014) et de Epstein et al., (2019). L'étude de

Cook-Kollars porte en effet sur le même transect que celui étudié dans cette thèse, entre Fraitève et Finestre, et offre ainsi un point direct de comparaison. Le long du transect, les valeurs de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ sont globalement homogènes (**Figs. 16 b, c**). Les dispersions plus grandes pour le $\delta^{13}C$ sont interprétées comme de potentiels témoins des interactions avec le carbone réduit contenu en grande quantité dans ces sédiments. Les valeurs de $\delta^{18}O$ sont inférieures à + 21‰, soit bien inférieures aux valeurs de + 28‰ plus classiques pour les carbonates océaniques (soit les protolithes des Schistes Lustrés). Cette chute des valeurs de $\delta^{18}O$ est interprétée comme reflétant une rééquilibration en profondeur entre les carbonates et les silicates. Elle pourrait également être expliquée par l'infiltration d'un fluide local d'après Epstein et al., (2019). L'ensemble de ces études faites sur les isotopes de l'oxygène et du carbone s'accorde à dire que les circulations fluides s'effectuent en système fermé, comme cela avait été initialement proposé par Henry et al. (1996), avec des fluides produits localement, sauf le long de contacts majeurs où des valeurs bien plus basses ($\delta^{18}O$ = +8‰) traduisent des interactions avec un fluide externe au Schistes Lustrés (**Fig. 16e**).

- <u>Autres études :</u>

Les éléments mobiles que sont N, B, Li, H, Ba, Rb, Cs ont été montrés particulièrement stables sur l'ensemble du transect et suggèrent que ces éléments se sont redistribués localement, là encore laissant penser à un système fermé (Bebout et al., 2013 ; Busigny et al., 2003).

L'ensemble des analyses suggère donc que les Schistes Lustrés se sont comportés en système au premier ordre fermé, où les circulations de fluides sont limitées à la circulation en joint de grains et au recyclage interne au cours de leur subduction, excepté peut-être le long de contacts majeurs (Jaeckel et al., 2018 ; au niveau du décollement de la Dent Blanche plus au Nord).

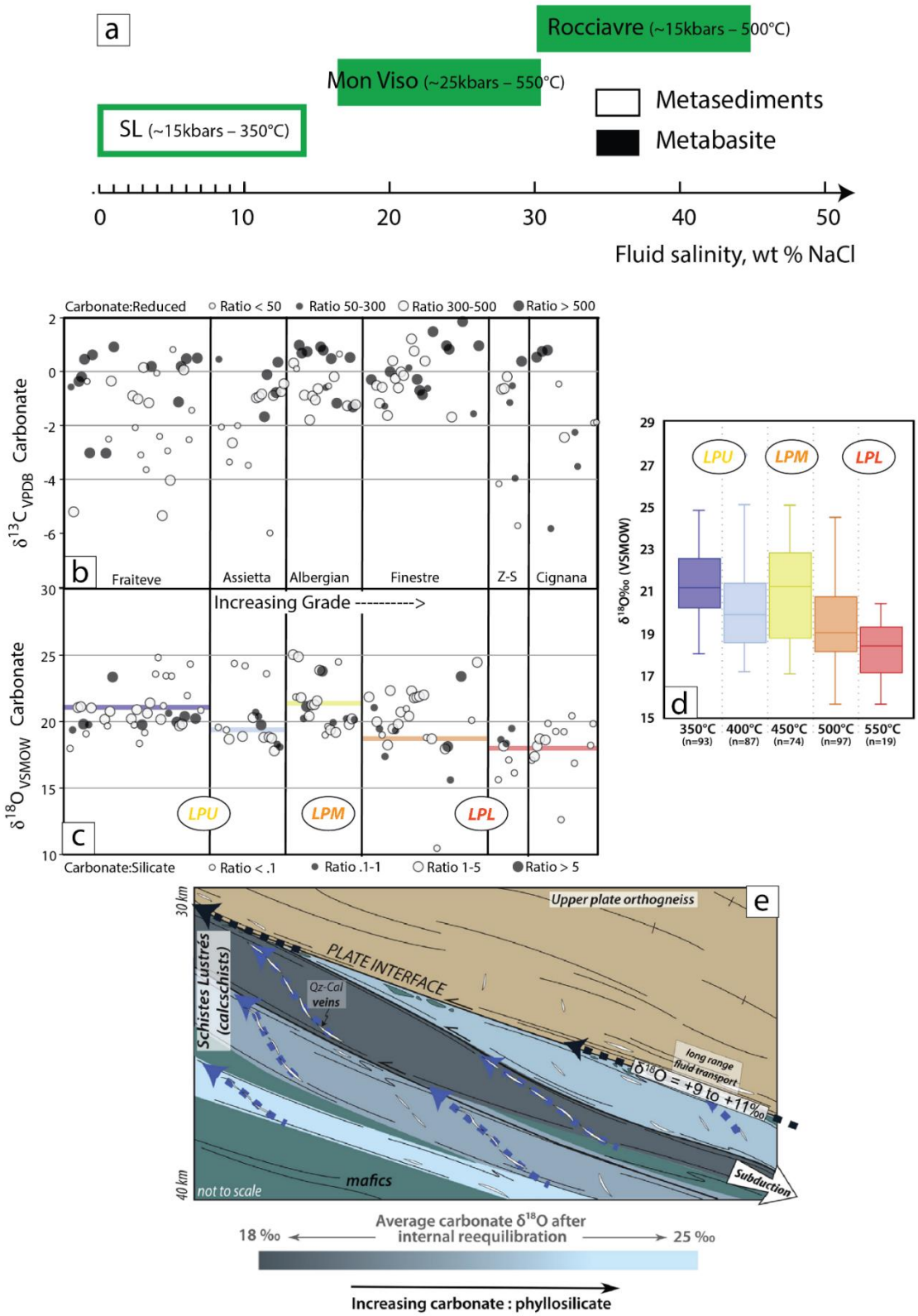


Figure 16. Résultats principaux de l'étude des inclusions fluides et des isotopes de l'oxygène et du carbone. (a) gamme de salinités mesurées au sein des Schistes Lustrés (modifié d'après Raimbourg et al., 2018, voir références associées pour le MonViso et Rocciavre). (b, c) Signatures isotopiques du carbone ($\delta^{13}C$) et de l'oxygène ($\delta^{18}O$) le long de la route de l'Assiette et jusqu'à Cignana dans l'unité inférieure (d'après Cook-Kollars et al., 2014). (d) Compilation des valeurs mesurées en $\delta^{18}O$ le long des différentes unités (Epstein et al., 2019). La légère décroissance observée est liée à l'augmentation de température selon lui, et non à un fluide externe au système. (e) Schéma conceptuel illustrant les différentes sous-unités des Schistes Lustré et les circulations de fluides, pouvant altérer le signal isotopique par endroits.

3.1.3. Etudes sur les lawsonites Alpines (Alpes Occidentales et Corse)

Dans les Schistes Lustrés des Alpes Occidentales, peu d'études ont analysé ces lawsonites ou expliqué leur abondance. Caron (1974) identifie clairement « diverses 'générations' de lawsonite » (Fig. 18a) et met en avant le contrôle des déformations pour les expliquer. Une étude extrêmement détaillée, celle de Sicard-Lochon (1987), a caractérisé et répertorié nombre des réactions de rétromorphoses observées dans les lawsonites des Schistes Lustrés (quelques exemples sont donnés en **Fig.17b**, Sicard et al., 1984).

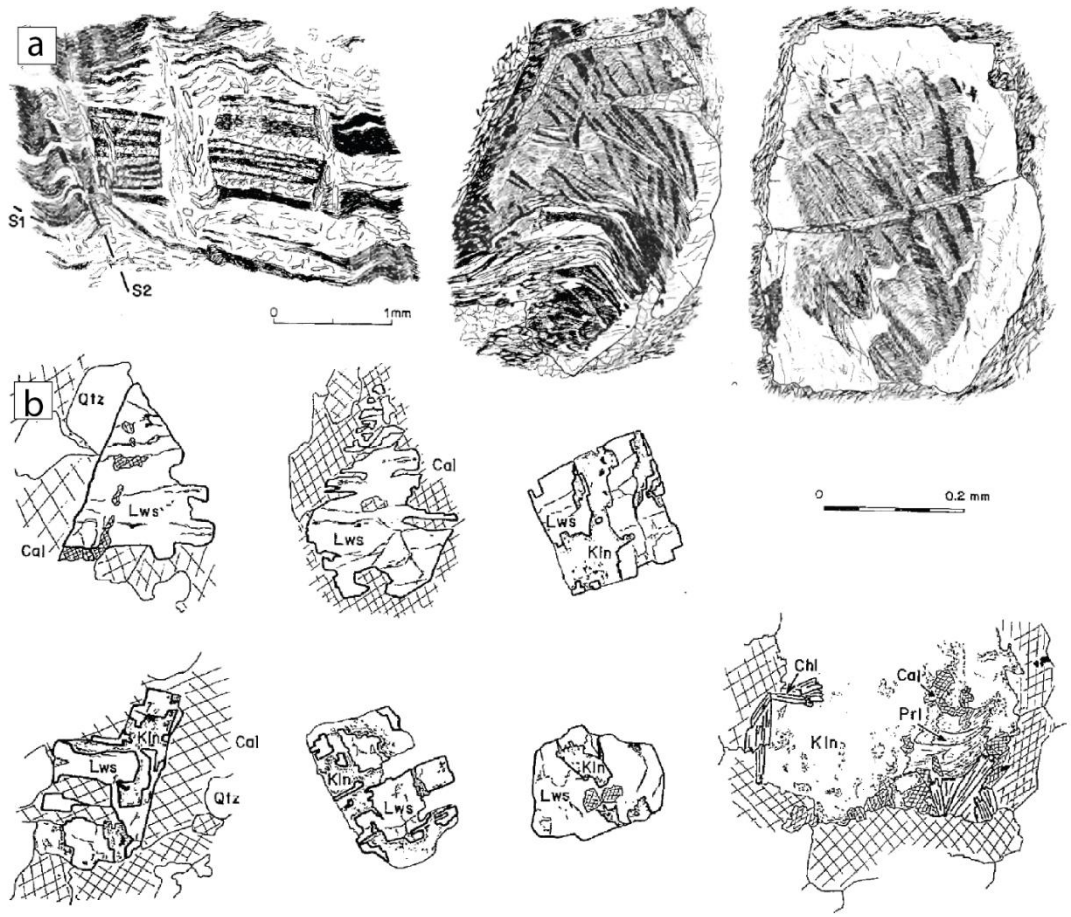


Figure 17. Lawsonite dans les Alpes Cottiennes. (a) Schéma des lawsonites observées par Caron, (1974). Celles-ci contiennent des inclusions de matière organique qui sont fortement replissées dans certains cas. On y voit également une bordure plus cristalline. (b) Exemple des produits de rétromorphoses couramment associés à la déstabilisation des lawsonites (d'après Sicard et al., 1984) : kaolinite (Kln), calcite (Cal), quartz (Qtz), pyrophyllite (Prl).

Dans leurs équivalents Corse en revanche, les lawsonites ont été beaucoup plus étudiées (Vitale-Brovarone et al., 2011, 2014 ; Martin et al., 2014). Ces lawsonites sont principalement observées dans des zones directement à proximité d'écailles ultramafiques serpentinisées. Ces zones de contact sont particulièrement enrichies en lawsonite et représentent de vraies lawsonitites (Lws > 75% volume de la roche).

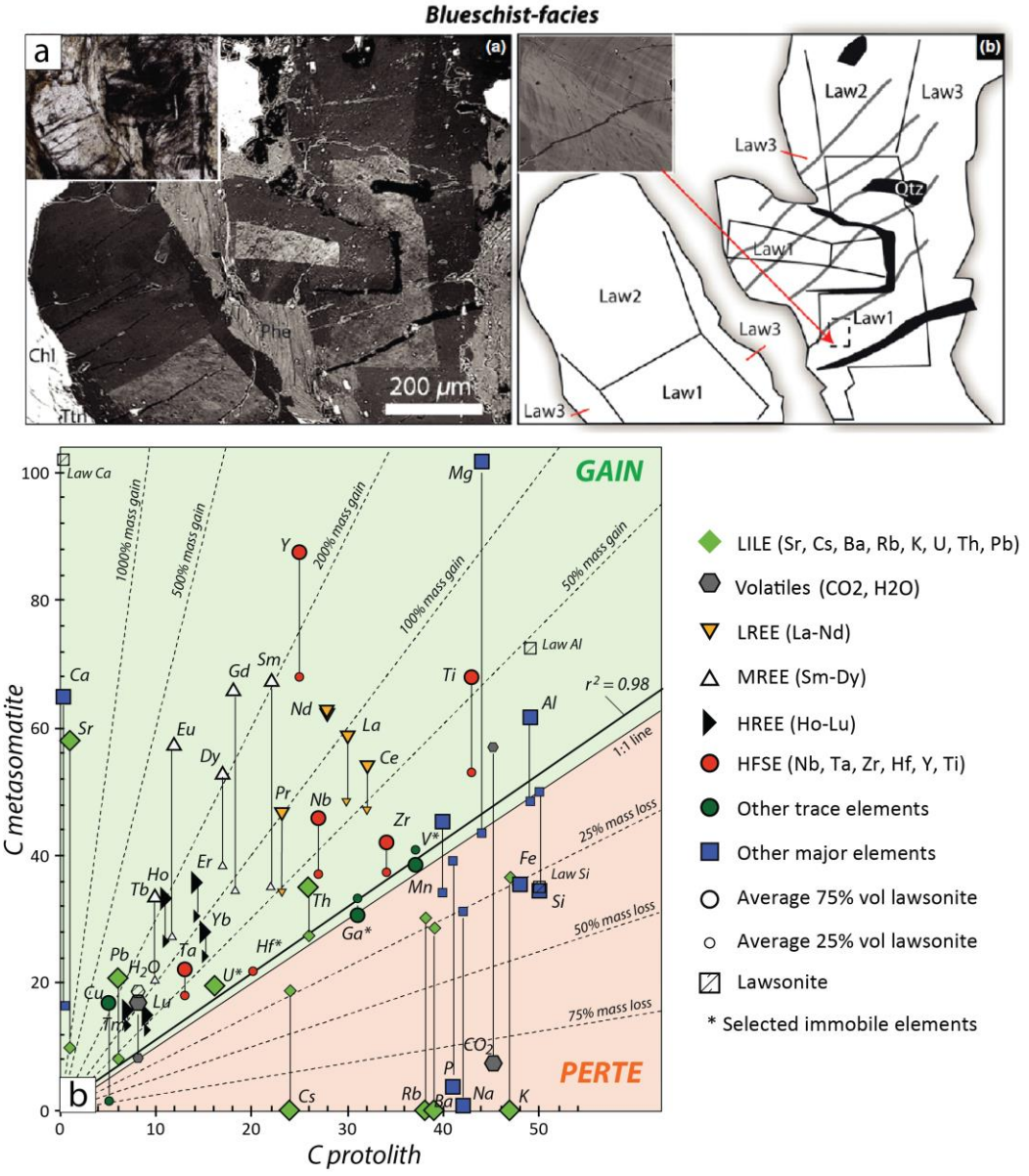


Figure 18. Exemple d'observations faites sur les lawsonites des Schistes Lustrés Corses (Vitale-Brovarone et al., 2014). (a) Différentes générations de lawsonites observées en microscopie électronique à balayage présentant des contrastes de densités différents. (b) Bilan des enrichissements/appauvrissements enregistrés par la formation de zone métasomatisées au niveau des contacts sédiments/roches basiques ou ultrabasiques.

Dans ces zones, les lawsonites montrent des zonations complexes avec au moins quatre générations identifiées par Vitale-Brovarone et al., (2014, **Fig. 18a**). Des zonations concentriques en Cr sont également décrites dans certaines lawsonites dans les faciès éclogitiques. Ces zonations sont interprétées comme reflétant des circulations épisodiques de fluides chargé en Cr. Les bilans de masse calculés entre ces lawsonitites métasomatiques et leur protolithe probable illustrent des comportements élémentaires différents. L'augmentation des contenus en lawsonite dans les zones métasomatisées semblent faire augmenter les enrichissements de certains éléments plus que d'autres : Sr, Th, U, Pb, Y, Nb, Ta (**Fig. 18b**). Ces observations permettent alors d'identifier des interactions fluides/roches profondes et de caractériser les enrichissements relatifs.

3.2. Méthodologie appliquée

Afin d'apporter de nouvelles données dans les lawsonites des Schistes Lustrés, mais aussi dans les lawsonites métasédimentaires au sens large, on applique la démarche suivante (présentée graphiquement sur la **figure 19**).

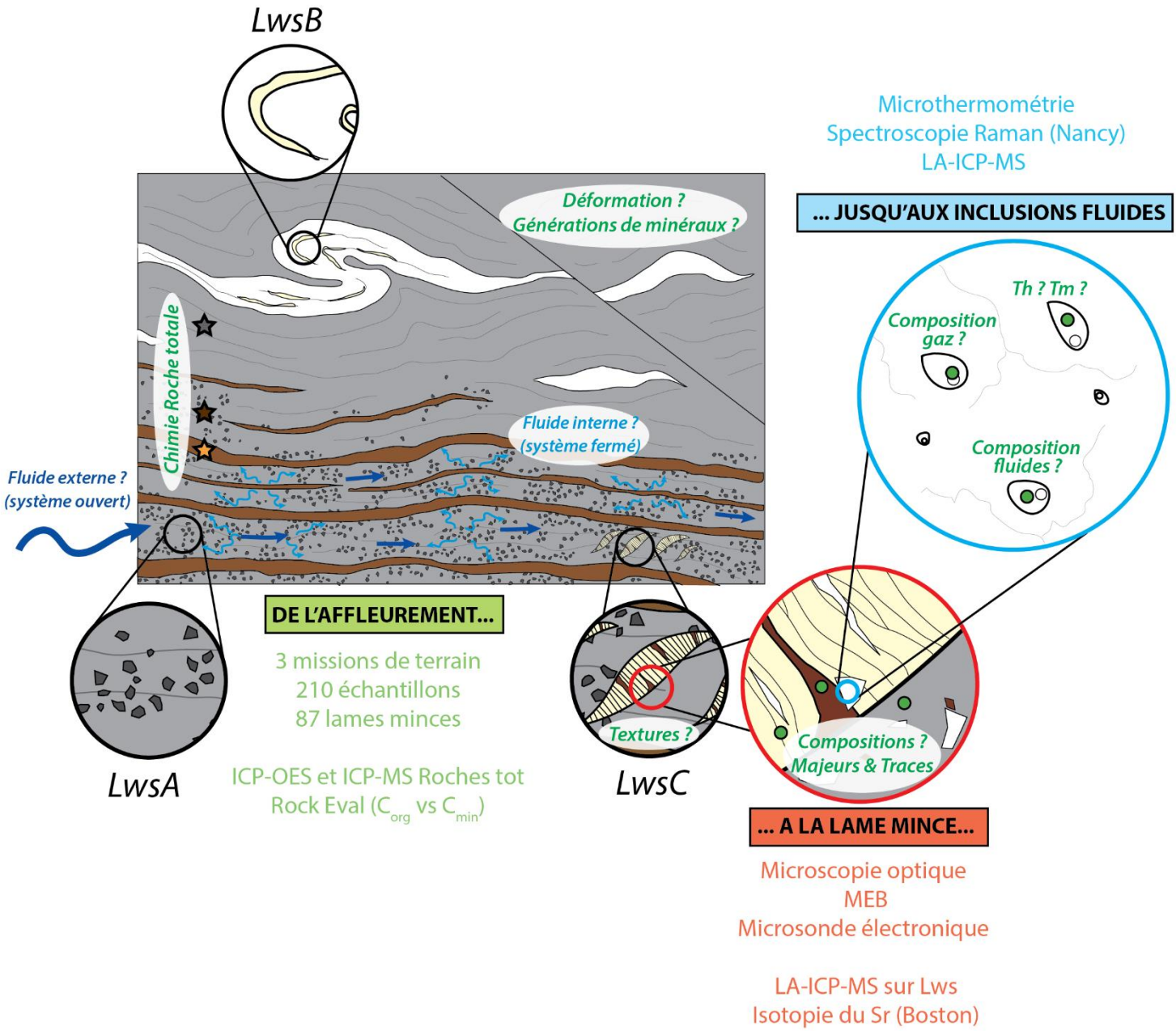


Figure 19. Schéma simplifié d'un affleurement typique observé dans les Schistes Lustrés sur notre zone d'étude. Les différentes techniques analytiques associées à la caractérisation des échantillons allant de l'affleurement, à la lame mine, jusqu'aux inclusions fluides sont mentionnées et préciser dans le texte.

- Missions de terrains :

Trois missions de terrain (Juillet 2016, Juillet 2017 et Juillet 2018) ont permis de caractériser les différents types de lawsonites essentiellement le long de la Stradda dell'Assietta. Près de 210 échantillons ont été collectés.

- Chimie roches totales :

Afin de relier les différents types de calcschistes observés sur le terrain à des compositions chimiques, 19 échantillons représentatifs ont été broyés puis analysés par ICP-OES pour les contenus en éléments majeurs et par ICP-MS pour les contenus en éléments traces.

- Etude pétrologique :

87 lames minces ont été réalisées pour l'observatino en microscopie optique afin de déterminer les assemblages minéralogiques et préciser les (éventuelles) textures de co-cristallisation. Les plus intéressantes ont été ensuite analysées en Microscopie Electronique à Balayage pour avoir une première idée des compositions chimiques, et afin d'identifier les phases qui ne l'avaient pas été en optique. Ainsi de (trop) nombreuses cartographies élémentaires semi-quantitatives (spectroscopie EDS) ont été réalisées. Les lames les plus intéressantes ont ensuite été analysées à la microsonde électronique. Cependant, l'homogénéité apparente des éléments majeurs et la complexité des zonations observées en éléments mineurs (Ti, Sr, Cr notamment) nous a vite fait prendre conscience qu'une caractérisation par ablation laser serait plus appropriée.

- Analyses des éléments traces :

Plusieurs séances d'ICP-MS à ablation laser ont été effectuées dans le but de caractériser les contenus en éléments traces. Le couplage des analyses laser aux cartographies élémentaires s'est révélé utile pour mieux caractériser les zonations observées dans les LwsA (semblables, au premier ordre, à celles observées par Vitale-Brovarone et al., 2014, Fig. 17a).

- Analyses des inclusions fluides :

L'analyse des inclusions fluides a été lancée assez tôt dans la thèse, d'abord par microthermométrie afin de déterminer les salinités, puis par spectroscopie Raman pour caractériser les contenus en gaz. Une semaine d'ablation laser sur inclusions fluides a été réalisée, mais le comportement imprévisible des grains de quartz sous le faisceau du laser a grandement compliqué ce volet inclusion fluide. Les nombreux tests sur les paramètres d'ablation et les supports utilisés ont eu raison des inclusions fluides, et nous avons jugé inutile de continuer ces ablations infructueuses. Ce volet a donc été un peu délaissé, *in fine*, au profit du volet éléments traces qui s'avérait plus intéressant.

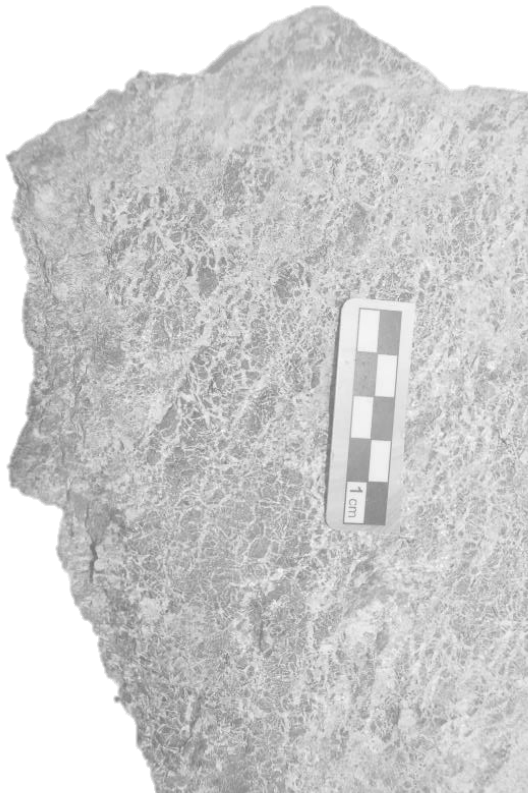
- Isotopie du Sr :

Cette série d'analyses résulte des discussions de terrain engagées avec E. Baxter lors d'excursions Alpines avec le groupe de recherche E-FiRE. Deux échantillons tests ont été envoyé au laboratoire de Boston College. Les résultats ont montré que cette méthode pouvait être très intéressante, que soit sur la signature elle-même des rapports $^{86}Sr/^{87}Sr$ mais aussi sur l'opportunité de datations dans le système Rb/Sr. Ces résultats ont d'ailleurs fait l'objet d'une présentation sous forme de poster à l'AGU 2019 dont je suis co-auteur.

L'opportunité d'un séjour de 5 semaines aux Etats-Unis s'est décidé tardivement mais a permis d'obtenir un jeu conséquent de données : 30 échantillons analysés en tout, dont 8 roches totales et 22 lawsonites. L'analyse des contenus en Sr, Rb à l'ICP-MS devrait nous permettre de développer l'aspect datation dans le futur.

Chapitre 4

Différentes générations de lawsonite et réaction de formation



Chapitre 4.

4.1. Synthèse des observations de terrain

Ce chapitre s'articule autour d'une première publication dans le journal Lithos qui synthétise les observations faites au cours des trois missions de terrain effectuées dans les Schistes Lustrés Alpins, et plus particulièrement le long de la Strada dell'Assietta (coupe de l'assiette) qui s'étire sur environ 30 km entre Sestrières et Fenestrelle, en Italie. Au moins 3 générations distinctes de lawsonite y ont été observées sur la base de textures et d'assemblages minéralogiques différents. Le type de lawsonite le plus abondant (LwsA) est observé dans les parties pélitiques des métasédiments, ce sont des minéraux prismatiques de couleur noire, en raison des nombreuses inclusions de matière organique, étroitement associés à des phases carbonatées de couleur ocre/rougeâtre (ankérites) et au quartz. Ces lawsonites correspondent certainement aux lawsonites observées par Caron (1974). On ne les observe que dans les métasédiments présentant des alternances entre bancs pélitiques et bancs carbonatés.

Le deuxième type de lawsonite (LwsB) rencontré dans ces roches s'observe dans des veines riches en quartz et fortement déformées. Les LwsB sont fibreuses, de couleur crème (plus caractéristique des lawsonites en général) et sont orientées parallèlement aux épontes des veines de quartz. Enfin un troisième type de lawsonite (LwsC) est présent dans des veines souvent plus petites, de l'ordre de la dizaine de cm, qui se sont ouvertes en mode I dans le schiste. Ces LwsC présentent au premier abord les mêmes caractéristiques macroscopiques que les LwsB mais montrent une association systématique avec l'ankérite. Leur mode de cristallisation semble différent, car ce type de lawsonite cristallise perpendiculairement aux épontes des veines et présente les mêmes associations minérales que pour les LwsA (Ank + Qz).

Les réactions de formation des lawsonites dans les sédiments proposées jusque-là sont peu contraintes, et peinent à expliquer la très grande abondance de lawsonite : localement >40 % en volume ! Une telle quantité nécessite-elle un processus de décarbonatation poussé, par déstabilisation des carbonates, pour fournir le Ca nécessaire à la cristallisation de la lawsonite ? Il est donc nécessaire de mieux contraindre les réactions impliquées dans ces roches car les concentrations de lawsonite y sont très fortes, ce qui peut avoir des impacts importants sur le cycle du carbone. Nous montrons ici, cependant, que les textures de co-cristallisation entre les lawsonites et l'ankérite témoignent directement d'une remobilisation du Ca sans impliquer de décarbonatation. Ces observations nous ont notamment permis de proposer une réaction de formation des LwsA (les plus abondantes), modélisée ensuite dans Perple_X afin de contraindre les conditions P/T associées.

4.2. Article (Lefeuvre et al., 2020, Lithos)

Cette partie est composé de l'article au format .pdf tel qu'il a été publié.

Lithos 370–371 (2020) 105629

Contents lists available at ScienceDirect

Lithos

journal homepage: www.elsevier.com/locate/lithos

Research Article

Massive formation of lawsonite in subducted sediments from the Schistes Lustrés (W. Alps): Implications for mass transfer and decarbonation in cold subduction zones

Benjamin Lefeuvre [a,*], Philippe Agard [a], Anne Verlaguet [a], Benoît Dubacq [a], Alexis Plunder [b]

[a] Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris, ISTeP UMR 7193, F 75005 Paris, France
[b] BRGM – Bureau des recherches géologiques et minières (BRGM), 3 avenue Claude Guillemin, 45000 Orléans, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 28 October 2019
Accepted 6 June 2020
Available online 14 June 2020

Keywords:
Lawsonite
Metasediments
Fluid/mass transfer
Decarbonation
Schistes Lustrés
Seismogenic depths

ABSTRACT

This study investigates the reactions allowing crystallization of large amounts of lawsonite ($CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot [H_2O]$) found in calcschists metamorphosed in a subduction zone setting. Previous studies of lawsonite-forming reactions in metasediments have highlighted its importance for the large-scale budget of CO_2, as the calcium required to form lawsonite is thought to originate from decarbonation reactions. Yet, thermodynamic modelling as well as isotopic measurements have indicated that 80 to 90% of the carbon is retained in sediments, and there is no evidence of major decarbonation in the field. As lawsonite contains abundant H_2O and has a large stability field, understanding its crystallization is also important to assess fluid migration and mass transfer in a critical part of the subduction system where slow earthquakes are nucleating (such as low frequency earthquakes or episodic tremor and slip). The upper units of the blueschist facies metasediments of the Schistes Lustrés complex (Western Alps), buried to depths of ~30–40 km, have been selected as an ideal case study as they host up to 40 vol% of lawsonite. Lawsonite is found crystallized over several generations, in veins and in reactions fronts as well as in the rock matrix. Three types of lawsonite were identified. The most abundant type of lawsonite is associated with quartz and ankerite. This assemblage formed from phyllosilicates and calcite in a continuous reaction: chlorite + calcite + kaolinite = lawsonite + ankerite + quartz + H_2O. According to thermodynamic modelling, this reaction is restricted to a narrow pressure-temperature domain and initiates around 180 °C and 0.4 GPa. Lawsonite is also observed and predicted to grow from Fe-Mg-carpholite at higher metamorphic conditions. None of these reactions allow efficient net export of carbon, as one carbonate replaces another, and most observations are consistent with closed-system behaviour at outcrop-scale, in agreement with geochemical studies. At sample-scale and below, crystallization of lawsonite is linked to homogenization of carbonate and pelitic domains in geologically fast reactions. Dissolution of calcite produces reactive fluids prone to react with pelitic domains and crystallize lawsonite and another carbonate. Although metamorphic veins are ubiquitous to the upper units of the Schistes Lustrés Complex, most of them result from local reactions and do no indicate large-scale mass transfer.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sediments buried in subduction zones contain large amounts of volatiles (up to ~7 wt% H_2O and 30 vol% carbonates according to Plank and Langmuir, 1998; Rea and Ruff, 1996; Clift, 2017). Understanding their behaviour is key to assess the fate of carbon and fluids in subduction settings (Bebout, 2007; Cook-Kollars et al., 2014; Dragovic et al., 2018; Gorman et al., 2006; Kelemen and Manning, 2015; Plank and Manning, 2019). Metamorphosed sediments also play an important role along the subduction interface (Agard et al., 2018; Raimbourg et al., 2018): production and expulsion of metasediment-derived fluids is proposed to control the periodicity of slow earthquakes at the base of the seismogenic zone (and more specifically around depths of 35 km) through changes in permeability and dissolution-precipitation creep (Fig. 1a; Rogers and Dragert, 2003; Audet et al., 2009; Osei Tutu et al., 2018; Behr and Becker, 2018). The associated element mobility, metasomatism and changes in rheology must be extensive, for example Audet and Bürgmann (2014) suggest km-scale transfer of silica from metasediments to the overriding plate based on high compressional- to shear-wave velocity ratios (Vp/Vs). The interplay between deformation, mineral reactions and rheology along and above the plate interface, however, remains largely unknown (Bebout and Penniston-Dorland, 2016; Breeding and Ague, 2002; Saffer and Tobin, 2011).

* Corresponding author.
E-mail address: benjamin.lefeuvre@sorbonne-universite.fr (B. Lefeuvre).

https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105629
0024-4937/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

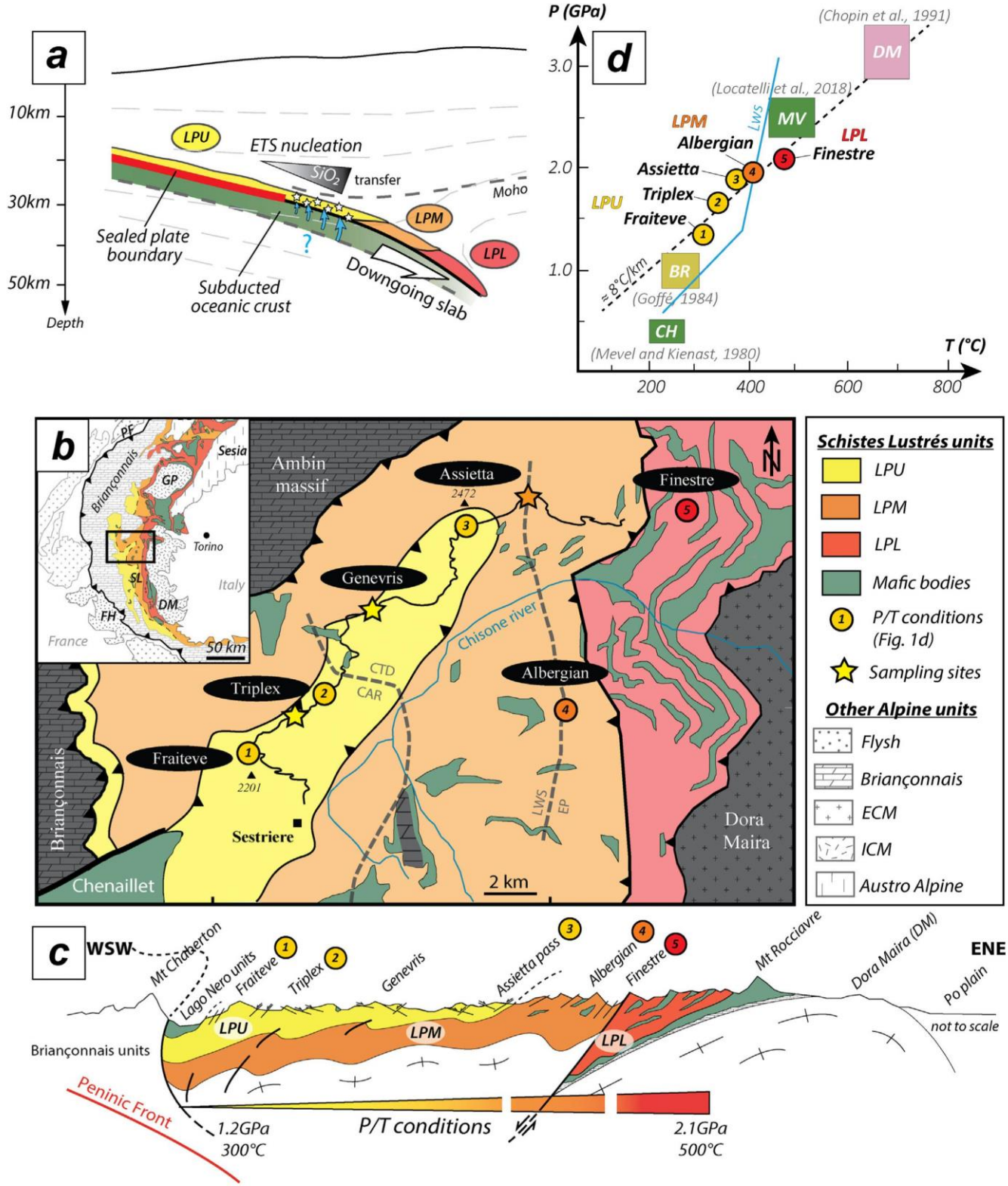


Fig. 1. Geological setting. A) Schematic representation of the Schistes Lustrés paleoaccretionnary prism in the Alpine subduction zone (modified after Audet and Bürgmann, 2014). The three main units of the Schistes Lustrés are represented in yellow (upper unit, LPU), orange (median unit, LPM) and red (lower unit, LPL). Liberation of fluids at the base of the seismogenic portion is conceptually represented by blue arrows. Potential swarms of slow seismic events and/or Episodic Tremors and Slip (ETS) events are represented by white stars. B) Simplified geological map of the Cottian Alps (modified after Beyssac et al., 2002) illustrating the extent of the three Schistes Lustrés units and the sampling areas (stars) located along the Stradda del Assietta transect. Isograds of carpholite (car)/clotitoide (ctd) and lawsonite (lws)/epidote (ep) are drawn in grey. The top-left inset shows the extent of the Schistes Lustrés units in the western Alps and locate the Cottian Alps. GP: Grand Paradis; FH: Flysh à Helmintoïdes; SL: Schistes Lustrés; DM: Dora Maira; PF: Penninic Front; ECM: external crystalline massifs; ICM: internal crystalline massifs. C) Schematic cross-section of the studied transect and eastward-increasing gradient of peak metamorphic conditions (modified after Agard et al., 2001a). D) Compilation of thermobarometric estimates of several Alpine units (CH: Chenaillet ophiolite, Mevel and Kienast, 1980; BR: Briançonnais, Goffé and Velde, 1984; 1 to 5: Schistes Lustrés units, Agard et al., 2001a; MV: Mont Viso, Locatelli et al., 2018 and DM: Dora Maira, Chopin et al., 1991). Sample locations are reported on the geological map (B) and on the cross-section (C). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

One target outcropping unit to study this interplay is the Schistes Lustrés complex of the Western/Central Alps and Corsica (Figs. 1b-d), an accretionary prism including several units and subunits preserving seafloor material, i.e. calcschists, metapelites and remnants of crustal material (e.g., Tricart and Lemoine, 1986). Metamorphism of the Schistes Lustrés originates from subduction during closure of the Liguro-Piemontese ocean (see e.g., Lagabrielle and Lemoine, 1997). The selected area belongs to the uppermost units of the Schistes Lustrés complex, which experienced blueschist-facies metamorphism with peak conditions between 1.2 GPa – 300 °C and 1.9 GPa – 450 °C (yellow dots; Fig. 1d). Mass transfer via metamorphic fluids appears extensive, as shown by the presence of ubiquitous veins bearing high-pressure minerals (Agard et al., 2001b, 2009; Bousquet et al., 2002; Goffe and Chopin, 1986; Plunder et al., 2012; Vitale Brovarone et al., 2014).

A notable feature of the upper unit of the Schistes Lustrés complex is the high abundance of lawsonite ($CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}[H_2O]$), commonly greater than 20 vol% and frequently associated with quartz (Agard et al., 2000; Caron, 1974; Sicard-Lochon, 1987). With 12 wt% H_2O, lawsonite is a major carrier of H_2O. Lawsonite is stable up to ultra-high pressures, implying it may release water at depths greater than 200 km in cold subduction zones (Faccenda, 2014; Schmidt and Poli, 1994, 1998; van Keken et al., 2011). Lawsonite allows for many cation exchanges, especially in its large Ca site prone to strain (Dubacq and Plunder, 2018; Martin et al., 2011; Vitale Brovarone and Beyssac, 2014). It is thought to play a key role in trace element cycling into the deep Earth (Fornash et al., 2019; Schmidt and Poli, 1994, 1998; Tsujimori and Ernst, 2014; Zack and John, 2007).

Yet the formation of lawsonite remains poorly understood and models are fraught with contradictions (see Clarke et al., 2006). Explaining large modal amounts of lawsonite in metasediments is problematic due to the low amounts of Ca initially present in pelitic rocks. Decarbonation and metasomatism are necessarily invoked processes, with a huge impact on modelling the mobility of carbon in its deep cycle (Gorman et al., 2006; Kelemen and Manning, 2015; Kerrick and Connolly, 2001; Stewart and Ague, 2018). Local accumulations of lawsonite in hybrid metasediments from Corsica ('lawsonitites'; >75 vol%) have been interpreted as the result of large-scale metasomatism through serpentinite-derived metasomatic fluids, with and without decarbonation (Vitale-Brovarone et al., 2014, Piccoli et al., 2016; respectively).

In contrast to Corsican lawsonitites, the lack of significant isotopic shift in volatiles (C, O, H) from the Schistes Lustrés suggests limited external fluid infiltration, except possibly along tectonic contacts (Collins et al., 2015; Cook-Kollars et al., 2014; Epstein et al., 2019; Henry et al., 1996; Jaeckel et al., 2018). Fluid-mobile elements (e.g., H, N, B, Li, Ba, K, Rb, Cs) overall show little evolution along comparable rocks in the Cottian Alps (Barnes et al., 2019; Bebout et al., 2013; Busigny et al., 2003). Most fluids percolating through these rocks appear internally-derived and/or derived from similar lithologies, in support of closed-system behaviour at the meter scale and possibly up to 100 m-scale, at least for components other than H_2O. This is in stark opposition to large-scale element mobility and extensive metasomatism.

Given the volumetric extent of the Schistes Lustrés metasediments, understanding the formation of lawsonite in terms of reactions, decarbonation, loss or gain of water and silica is crucial to quantifying the element budget along and across the plate interface. The lawsonite-forming reaction is not readily accessible since lawsonite rarely hosts silicate mineral inclusions and is generally poorly preserved in exhumed rocks. Lawsonite is commonly pseudomorphed and replaced by a variety of minerals, including phyllosilicates (mostly chlorite and white mica) and epidote, during burial (as in Syros and Turkey: Hamelin et al., 2018; Fornash et al., 2019) and exhumation (e.g., in the Cottian Alps: Sicard-Lochon, 1987; Plunder et al., 2012). Reactions suggested so far for lawsonite crystallization in metasediments include (Cook-Kollars et al., 2014; Nitsch, 1972):

$$\text{pyrophyllite} + \text{calcite} + \text{water} = \text{lawsonite} + \text{quartz} + CO_2 \quad (1)$$

$$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + CaCO_3 + H_2O = CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}[H_2O] + 2\,SiO_2 + CO_2$$

$$\text{kaolinite} + \text{aragonite} = \text{lawsonite} + CO_2 \quad (2)$$

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + CaCO_3 = CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}[H_2O] + CO_2$$

Both reactions involve decarbonation and production of CO_2, since Ca is mobilized from calcium carbonate. Lawsonite, however, was shown experimentally to be unstable in CO_2-rich fluids (reaction 1 being valid for $XCO_2 < 0.05$; Nitsch, 1972). Based on thermodynamic modelling of reaction (2), Cook-Kollars et al. (2014) suggested that only moderate amounts (10–20 vol%) of lawsonite could be produced given the bulk composition of the Schistes Lustrés and that the Schistes Lustrés retained 80 to 90% of their initial C content. Yet larger amounts of lawsonite pseudomorphs are found in most of these rocks (Caron, 1974; Sicard-Lochon, 1987), and whether lawsonite formation requires addition of H_2O to the sediments or not is unknown. Based on field, mineralogical and microstructural observations together with geochemical analysis, the present contribution documents lawsonite concentrations along a representative transect of the uppermost units of the Schistes Lustrés. This study aims at explaining how such concentrations have been reached. Mineral reactions forming lawsonite and the scales of associated fluid/mass transfer are critically discussed to shed light on the involvement of large-scale transfer, silica deposition, and decarbonation.

2. Geological setting

2.1. The Schistes Lustrés paleo-accretionary complex in the Alpine orogenic belt

The Schistes Lustrés complex belongs to the internal domain of the Alpine orogenic wedge (Figs. 1b,c, inset; for more details on the overall Alpine structure, see: Coward and Dietrich, 1989; Lagabrielle and Lemoine, 1997; Rosenbaum and Lister, 2005; Handy et al., 2010). The Western Alps formed as a result of east-dipping, slow and cold subduction (~8 °C/km at a maximum 2 cm/year; Agard et al., 2001a; Le Pichon et al., 1988; Lapen et al., 2003) of the Valais and Liguro-Piemontese slow-spreading oceans (Lagabrielle and Cannat, 1990). Oceanic subduction lasted from c. 100 to 40 Ma and was followed by continental subduction and collision of the European plate with Apulia.

The Schistes Lustrés complex is mostly made of metasediments of seafloor origin showing alternations of thinly bedded carbonate-rich and pelitic layers. It also contains slivers and blocks of various scales, more abundant in the lower units, of mafic and ultramafic bodies from the Liguro-Piemontese ocean (Fig. 1b; Lagabrielle and Polino, 1985; Lagabrielle et al., 2015). The Schistes Lustrés sediments were deposited from the Upper Jurassic (~150 Ma, De Wever and Caby, 1981) to the Late Cretaceous (~70–65 Ma, Lemoine et al., 1986) and formed a 100–400 m thick sediment pile (De Wever and Caby, 1981). During subduction and exhumation, metasediments were intensely folded, leading to an important thickening of the initial sediment pile (Agard et al., 2002). Approximately 30 to 50% of the total sedimentary cover was eventually exhumed, much more than its oceanic basement (<5%; Agard et al., 2009). Based on lithological differences in the Schistes Lustrés complex, three to four main units have been distinguished (Lagabrielle, 1990; Deville et al., 1992; Fudral, 1996; Agard et al., 2001a; Tricart and Schwartz, 2006; Lagabrielle et al., 2015). Plunder et al. (2012) showed that the upper, median and lower units experienced increasing metamorphic conditions. Thermobarometric estimates show an eastward increase from the upper (1.2 GPa – 300 °C west of Fraiteve) to the lower units (2.1 GPa – 500 °C) as shown in Fig. 1d (Agard et al., 2001a; Beyssac et al., 2002; Plunder et al., 2012).

2.2. Tectono-metamorphic evolution along the Cottian Alps transect

The Schistes Lustrés complex recorded several deformation stages which are well constrained in terms of age and pressure-temperature (P-T) conditions (Agard et al., 2001a, 2002; Tricart and Schwartz, 2006). This study focusses on the upper unit of the Schistes Lustrés (LPU) along a ~ 15 km SW-NE traverse between Mt. Fraiteve and Colle delle Finestre, in the French-Italian Cottian Alps (Figs. 1b, c; Caron, 1974; Polino, 1984). Four deformation stages are recognized in the LPU (Agard et al., 2002). The first episode D1 is linked to peak or near-peak burial, as indicated by the crystallization of Fe-Mg-carpholite and lawsonite, and is thought to correspond to recumbent folding and thin-skinned stacking of several slices under blueschist facies conditions at ~60–50 Ma. Associated tectonic patterns are largely erased. A second fabric D2 is dated between 51 and 45 Ma and corresponds to early stages of exhumation under blueschist facies conditions (~1.2 GPa – 350 °C in the area of Monte Triplex). It is marked by dominant top-to-the east shear senses. A third stage D3, characterized by top-to-the west ductile to brittle deformation in greenschist facies conditions (~0.7 GPa – 300 °C), occurred between 38 and 35 Ma. The final stage D4 (and D5 identified in places) corresponds to brittle deformation marked by local extension, probably c. 28–20 Ma (Tricart and Schwartz, 2006).

3. Field characterization and sampling

Lithologies and mineral abundances were investigated along the 15-km traverse through the LPU unit (Fig. 1b). While detailed observations and sampling were carried out along the whole section, this study documents in greater details the ~200 m long Mt. Triplex locality (Figs. 2, 3; metamorphic pick conditions of 1.6GPa – 350 °C, Fig. 1d).

3.1. Lithologies and distribution of hydrous metamorphic minerals

Fig. 2 presents the five types of lithologies distinguished between carbonate-rich and pelite-rich layers in the LPU unit. Amounts of lawsonite and Fe—Mg carpholite vary systematically between rock types, although lithologies appear rather similar at first examination. The pelitic endmember (lithology 1) is composed of dark, organic-rich and phyllosilicate-rich material where carbonate layers are absent or not visible at the cm scale (Figs. 2a, b). By contrast, the carbonate endmember (lithology 5; Fig. 2a) consists of metric (1–5 m.) carbonate horizons, often with subordinate horizons containing phyllosilicates (<5 vol%; Fig. 2b). Lithologies 2, 3 and 4 (hereafter referred to as calcschists) are composed of a mixture of pelitic layers and carbonate beds in various proportions (Figs. 2a, b). Lithology 2 contains thinly bedded, typically cm-scale carbonate layers in a shaly matrix (pelite to carbonate volume ratio ~ 3:1). Lithology 3 shows regularly alternating pelitic and carbonate horizons with roughly equivalent thicknesses (commonly 5–10 cm, and up to ~20 cm). Lithology 4 is characterized by more compact calcschists in which phyllosilicate-rich layers do not exceed cm-scale (pelite to carbonate ratio ~ 1:3).

The metasediments contain significant amounts of hydrous minerals typical of blueschist facies metamorphism such as lawsonite and Fe-Mg-carpholite, or preserve evidence of their former presence. Fe-Mg-carpholite is much more sensitive to retrogression and alteration than lawsonite. Fe-Mg-carpholite is readily replaced by chlorite and white mica during exhumation and frequently only preserved as micrometric needles in quartz (Agard et al., 2001b; Chopin and Goffé, 1986). Lawsonite is commonly pseudomorphed, allowing for minimum estimates of its former abundance. Fig. 2b displays modal amounts of lawsonite determined in the field. Lawsonite is present in all lithologies but mostly found in calcschists among which it is heterogeneously distributed: it makes up to 40 vol% of rock type 3 (e.g., at Mt. Triplex and Genevris). Fe-Mg-carpholite is mainly observed in lithology 1, although it may have occurred in other lithologies prior to retrogression. In general, these two minerals are not observed coexisting in hand specimen or thin-section. Along the transect between Mt. Fraiteve and the Assietta pass (Figs. 1b-c, 2c), most rock types correspond to lithologies 2, 3 and 4 (calcschists). Some locations present much more pelitic material classified as lithology 1 (Mt. Fraiteve and Assietta pass). The carbonate-rich endmember of our classification (lithology 5) is only sparsely encountered; these rocks are found in greater proportions in (and are typical of) the median unit of the Schistes Lustrés further east.

3.2. Outcrop-scale observations in Triplex

Detailed petrological observations and sampling were performed along the 200 m long, relatively continuous and homogeneous exposures of Mt. Triplex (along the dirt road and immediately to the west, Fig. 3). Sampling sites are shown on Fig. 3a. Observations and representative sampling were carried out with particular attention to ensure consistent scale transfer from the hm-scale (Figs. 3a, b) to the cm-scale (Figs. 3c-f, 4, 5, 6). Outcropping rocks are essentially made of lithology 2. They are pervasively deformed by hundred meter-long shear bands, with cm-scale penetrative shear structures (C/S or C′ bands, vein rotations) consistent with top-to the east deformation attributed to D2. These are interpreted as marking the onset of exhumation (Agard et al., 2001a). The main schistosity visible on Fig. 3 is a composite D1-D2 structural pattern. The D2 shear bands are cross-cut by later, ductile to brittle and mostly west-vergent planes, corresponding to the D3 deformation stage (Fig. 3d), which are locally east-vergent when reworking earlier D2 structures. Late, *en échelon* calcite ± quartz ± chlorite veins are associated with this D3 stage. Metasediments are highly deformed and show many m- to cm-scale folds of the schistose matrix, along with multiple vein generations. The carbonate layers (~30 vol%) are heterogeneously distributed across the outcrop. Ankerite-rich reddish haloes are commonly observed between carbonate and pelitic horizons (Figs. 4a, b, d). Lawsonite is present in the schistose host-rock (Figs. 3e, 4) and in quartz ± ankerite veins (Fig. 3f). Lawsonite is by far the predominant metamorphic hydrous phase (rare Fe-Mg-carpholite pseudomorphs are found in some layers), locally up to 45 vol% of the host rock.

4. Lawsonite types

At macroscopic scale, three types of lawsonite have been characterized based on their texture, association with other minerals, and presence in the schistose matrix or high-pressure veins (Figs. 3e, f, 5). For simplicity, these different types are termed LwsA, LwsB and LwsC. The lettering does not imply cross-cutting relationship or relative chronology as these remain unclear, as detailed below.

4.1. Calcschist lawsonite (LwsA in lithologies 2 and 3)

LwsA, by far the most common type of lawsonite in this area, is mostly found in pelitic calcschists interlayered with carbonate-rich horizons (Figs. 3e, 4a) and makes up to 30% of lithology 2 and 40% of lithology 3. In addition to lawsonite, the pelite-rich layers are commonly composed of quartz (20 to 30%), calcite (0 to 30%), ankerite (< 20%), phengite (< 20%), chlorite (< 10%) and organic matter found as inclusions (Figs. 4e, f, g). LwsA forms millimetric to centimetric black prisms (Figs. 4c-g), generally well-preserved, texturally associated with quartz and oxidized reddish ankerite (Fig. 4d). Ankerite is found in carbonate layers and all across the pelitic layers. Ankerite is particularly concentrated at the edge of folded carbonate-rich layers where it forms diffuse, centimetre-thick domains along lithological contacts (Figs. 4a, b). Well-defined horizons of ankerite are less frequent (Fig. 4d). The association of LwsA and ankerite is maximum at the interface between carbonate and pelitic layers, and decreases towards pelitic domains and towards thick carbonate horizons. The textural relationships between LwsA and ankerite are best preserved in thin carbonate layers (Fig. 4d).

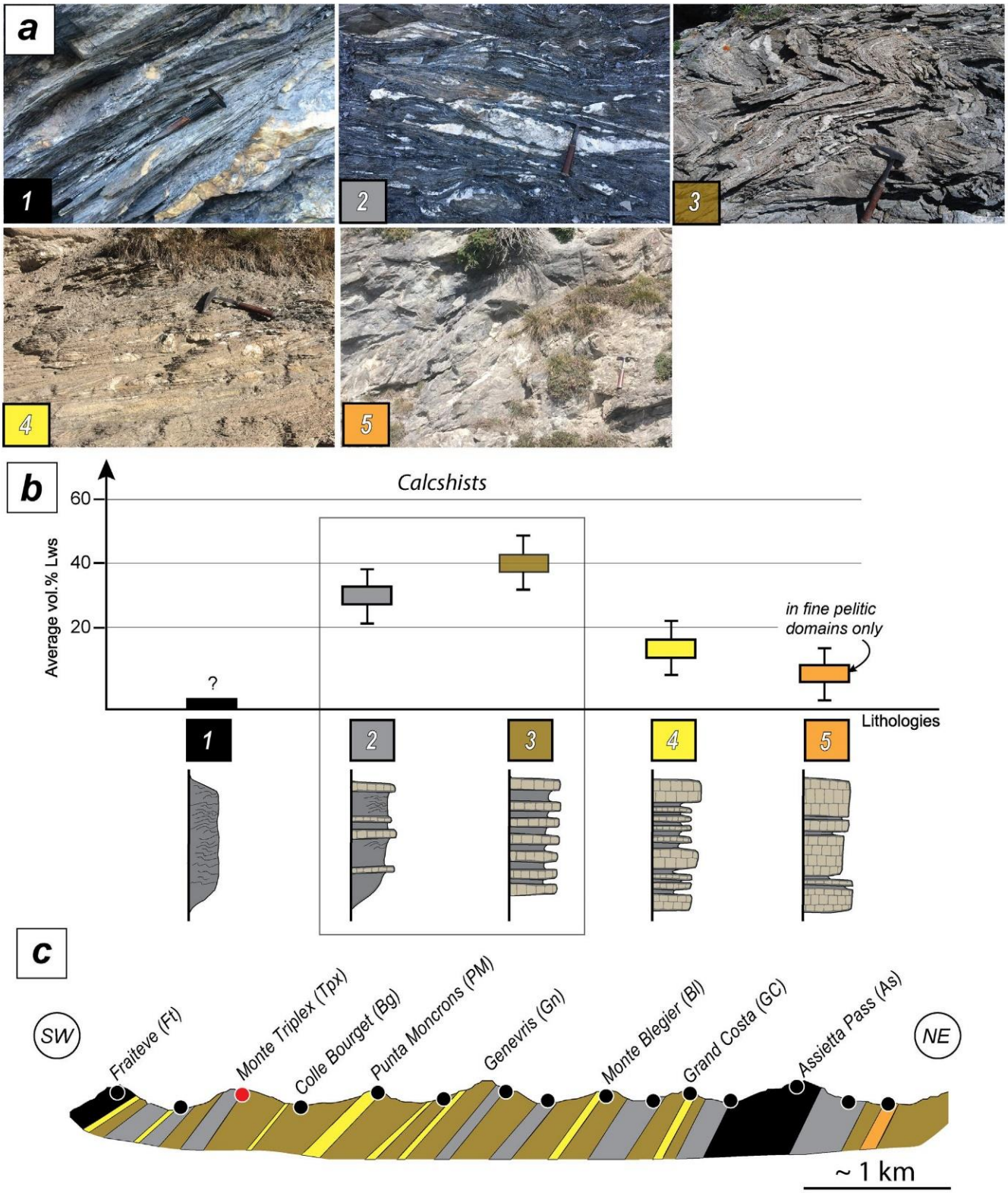


Fig. 2. Distribution of metasediments in the upper unit of the Schistes Lustrés complex. A) Field photographs of the rock types (carbonate content increases from types 1 to 5). B) Average lawsonite content in each rock type. Calcschists (types 2 to 4) are the lithologies where lawsonite is clearly predominant. Mg-Fe-carpholite is found in lithology 1 only. Associated schematic logs illustrate the proportions of metasediment types. C) Rock types distribution along the path between Fraiteve and the Assietta pass (along the path of Fig. 1b), presented on a simplified cross-section (topography not to scale). Colours as on A) and B). Calcschists are dominant overall and lawsonite is found all across the section apart from the vicinity of Testa dell'Assietta where it is in minor proportions.

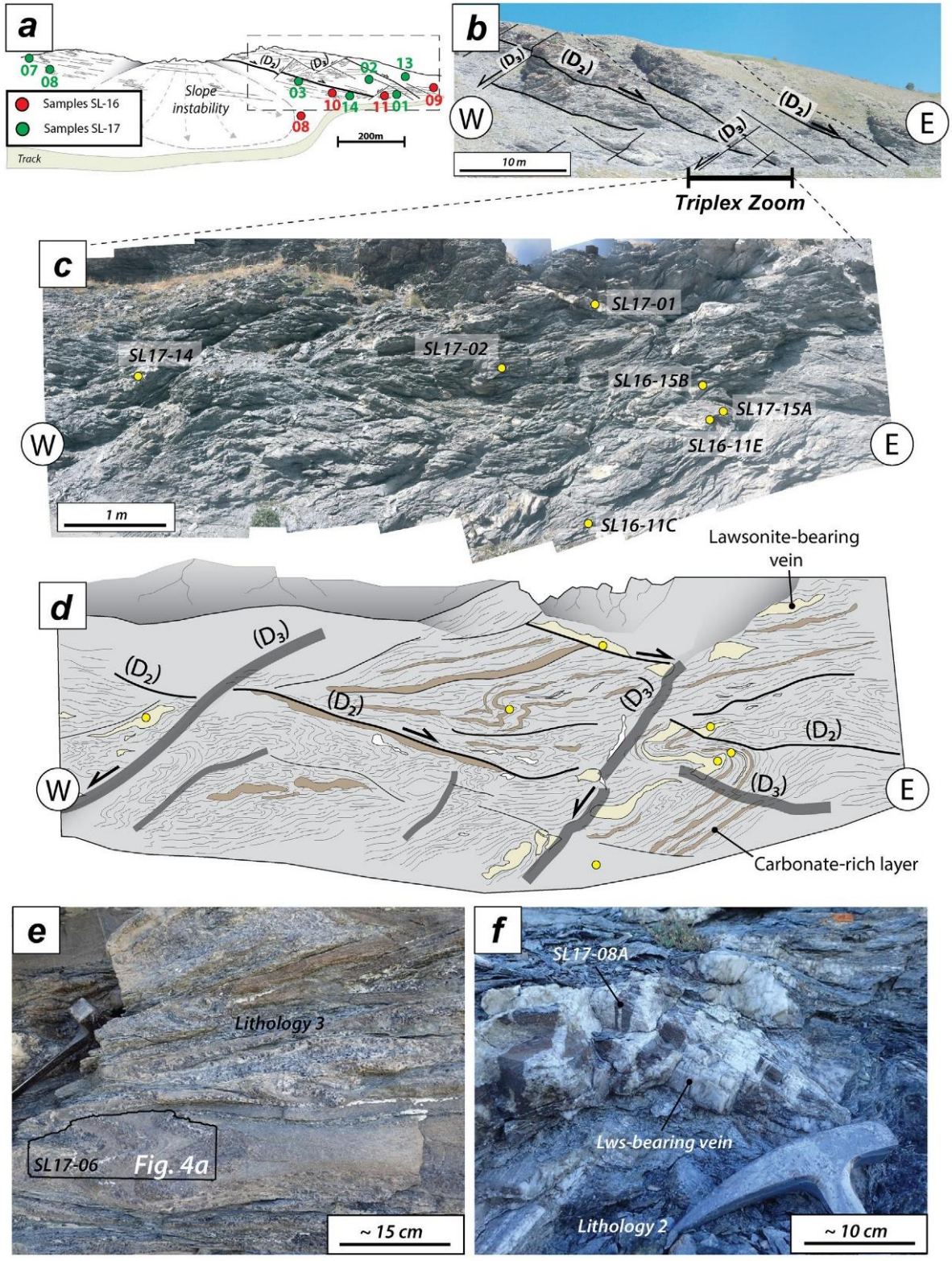


Fig. 3. Structural framework and field observations on Monte Triplex. A) Schematic representation of the Monte Triplex area (red dot on Fig. 2c). Sample locations are shown with circles. The main structural features corresponding to exhumation phases D2 and D3 (see text) are underlined. B) Photography of a Monte Triplex outcrop where the east-vergent D2 ductile phase and west-vergent D3 brittle phase are best shown. C) Photography of a typical outcrop observed in lithology 3 (calcschists) and corresponding interpretation (D). Structural features are shown for D2 (light black lines) and D3 (large grey lines). Carbonate-rich layers are represented in light brown and lawsonite-bearing veins are represented in cream colour. E) Typical alternations of folded pelite-rich and carbonate-rich layers (lithology 3). Lawsonite (Lws) is ubiquitous in pelitic layers. The black-lined shape represents the location of the hand specimen presented on Fig. 4. F) Lawsonite-bearing vein where host-rock inclusions of both carbonate-rich and pelite-rich layers are embedded in quartz-rich veins (lithology 2). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

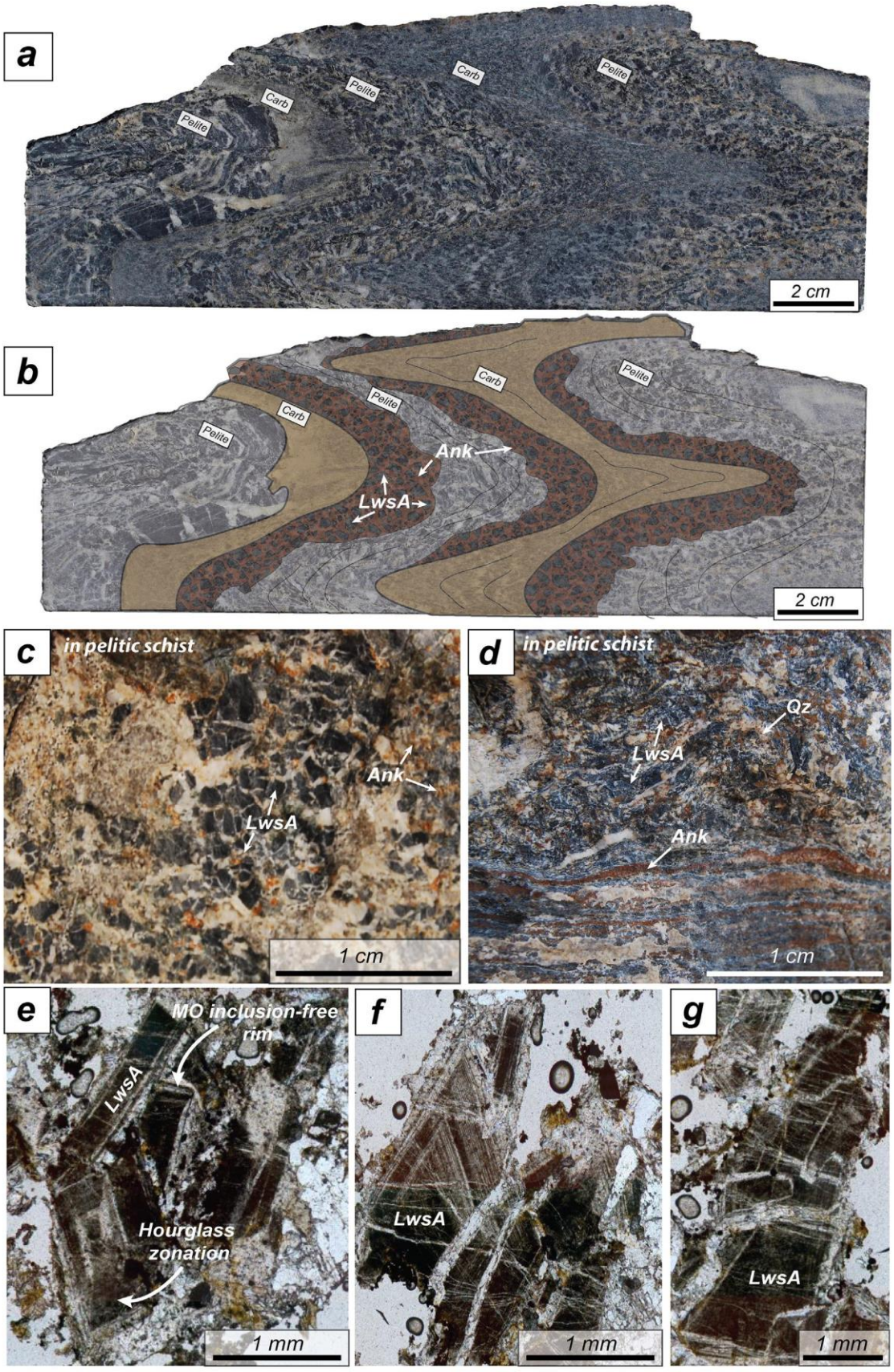


Fig. 4. Lawsonite in calcschists: LwsA (lithology type 3). A) Photography of a Monte Triplex sample (lithologies 2, 3, with fine alternations of carbonate-rich and pelite-rich layers) shown on Fig. 3e. Contacts between layers are magnified on C and D. LwsA crystals appear very dark due to inclusions of organic matter, easily confounded with the similarly black schistose matrix. Ankerite (Ank) is mostly found in the pelitic layers and at the lithological interfaces with the carbonate-rich layers. B) Interpretation of the same sample where LwsA crystals are represented as black prisms and ankerite in dark brown, highlighting the close association between the two minerals at the interface between pelitic and carbonate-rich layers. C) LwsA crystals in a pelitic layer with diffuse ankerite, contrasting with D) where ankerite forms well-defined horizons near lithological interface. E), F) and G) thin section micrographs showing examples of large LwsA black prisms (up to 5 mm in this sample) associated with quartz and ankerite in pelitic layers. Hourglass zonations are highlighted by colour variations and by inclusion trails of organic matter. Pale, inclusion-free lawsonite overgrows zoned, boudinaged and fractured lawsonite cores, sometimes leading to amalgamation of crystals. Qz: quartz; OM: organic matter. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

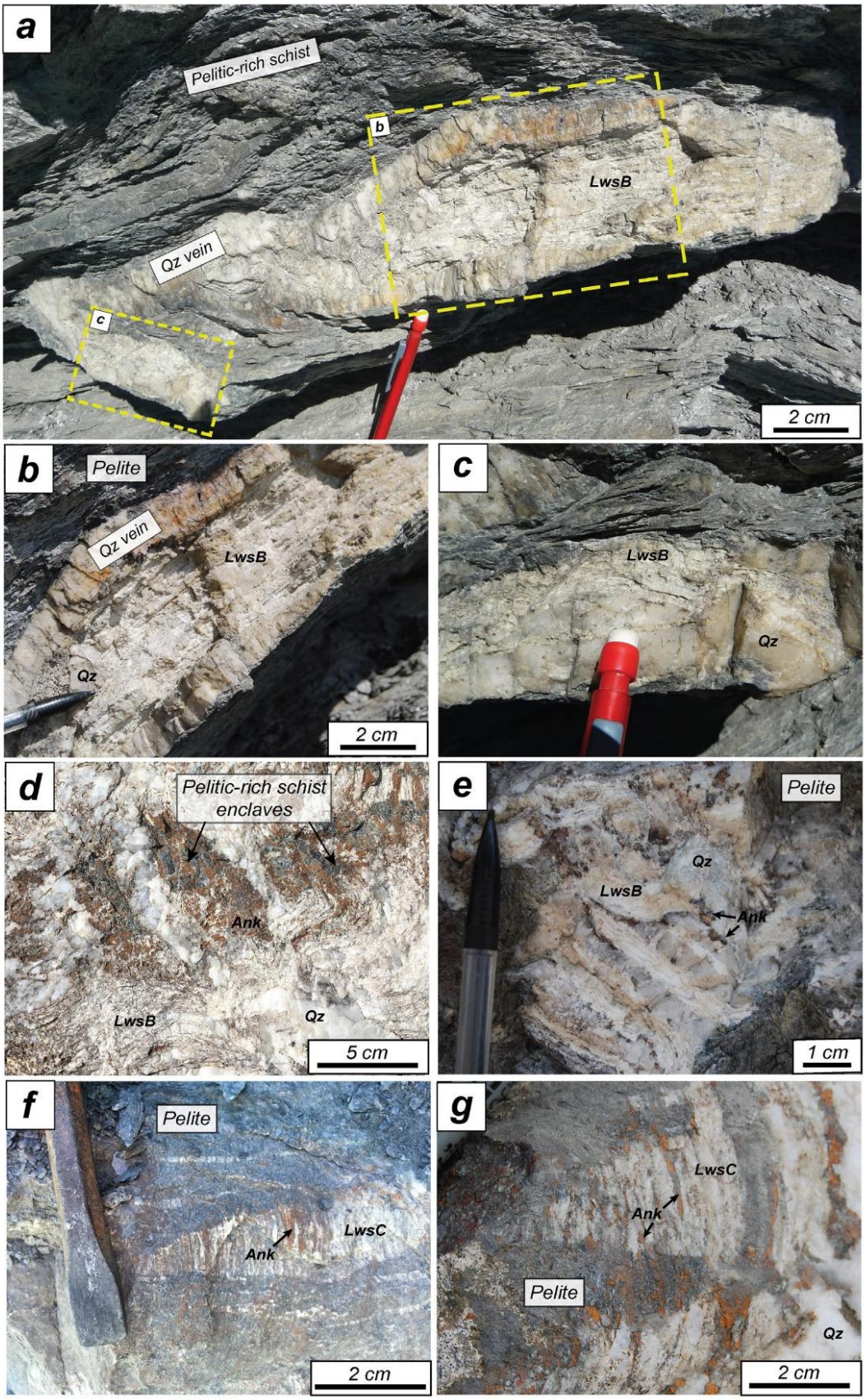


Fig. 5. Lawsonite in metamorphic veins: LwsB and LwsC. A) Quartz-lawsonite-bearing vein showing ductile deformation in the pelitic schists. Quartz is associated with elongated cream-coloured LwsB crystals parallel to vein walls. B and C) Close-up views illustrating the association of LwsB and quartz. D) Inclusions of pelite-rich host-rock containing LwsA and ankerite inside a LwsB-bearing vein. E) Small LwsB vein associated to ankerite and quartz. F) and G) Tensile LwsC-bearing veins (mode I opening) opened at the hinge of quartz-bearing vein with ductile deformation in pelite (F) and in hinge of a LwsB vein (G). LwsC fibres are associated with elongated crystals of ankerite and quartz, all growing perpendicularly to the vein walls. Ank: ankerite; Qz: quartz.

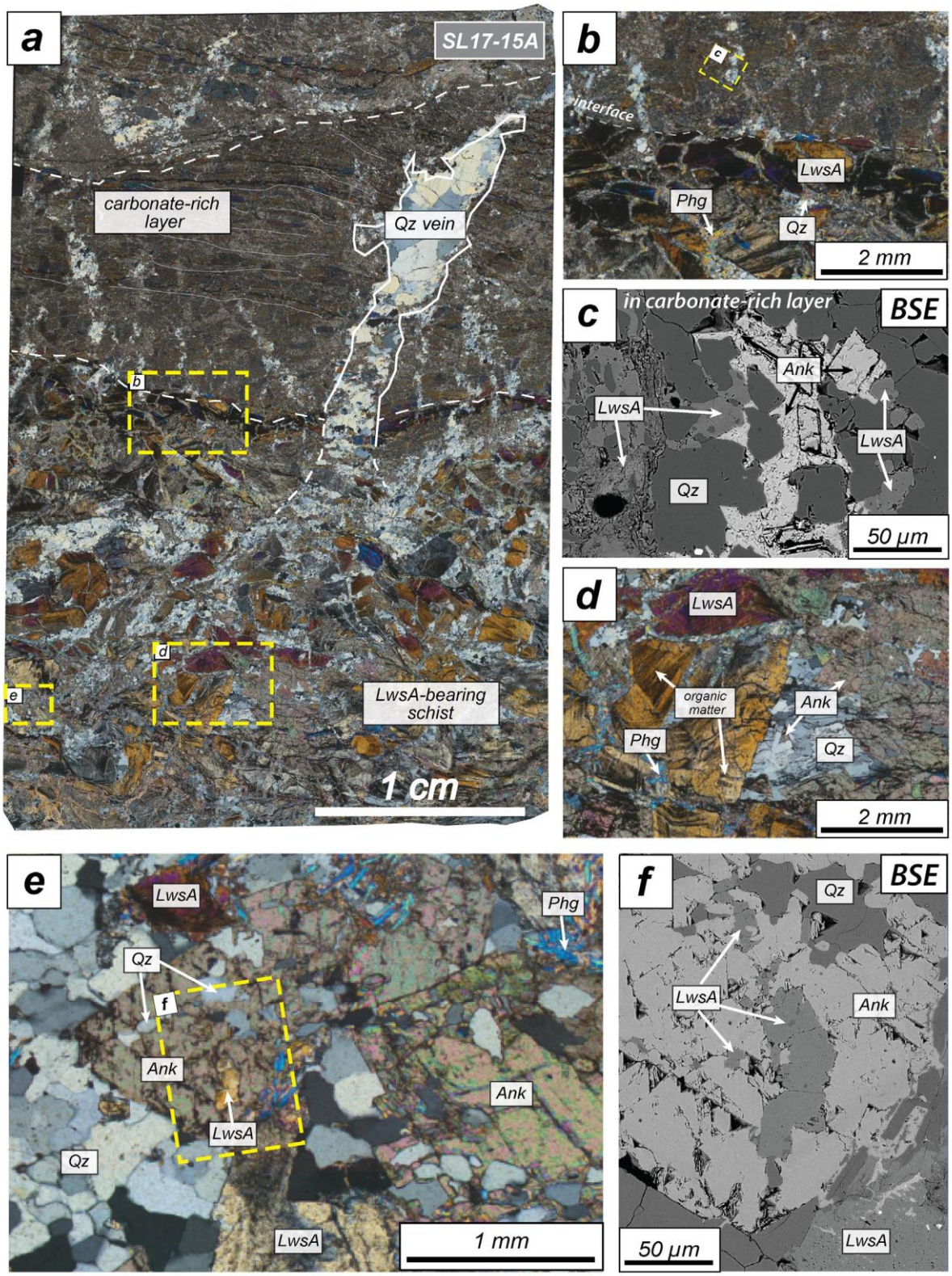


Fig. 6. Textural observations of the LwsA-ankerite-quartz assemblage. A) Thin-section scan of sample SL17-15A (polarized light) showing a lithological interface in rock type 3. Large zoned, deformed LwsA crystals with inclusion trails of organic matter are found in the pelitic domains together with quartz (Qz) and ankerite (Ank). Quartz veins, mainly found within pelitic domains, occasionally cross-cut carbonate domains as shown here. B) Close-up view in the carbonate-rich layer showing fine crystals of LwsA with quartz, ankerite, calcite and minor phyllosilicates. C) SEM back-scattered electron image of the carbonate layer focussing on lawsonite and ankerite included in a quartz-rich domain. D) Close-up view of the pelite-rich domain on image A (optical microscope in cross-polarized light) showing inclusion-free LwsA overgrowing organic-matter rich LwsA cores, co-crystallizing with large ankerite crystals and quartz. Phengite is present as a peak and retrograde phase. E) Lawsonite included in ankerite in the pelite-rich domain (optical microscope in cross-polarized light). F) SEM back-scattered electron image of inclusions of LwsA and quartz in a larger ankerite crystal, highlighting co-crystallization of the three minerals.

Figs. 4e-f-g show fractured, organic-matter-rich, dark lawsonite crystals overgrown with pale newly-formed lawsonite, indicating incremental growth. When pseudomorphed, LwsA is replaced by a mixture of chlorite, phengite and calcite, as described in previous studies (Sicard Lochon, 1987; Vitale-Brovarone et al., 2014).

4.2. Lawsonite-bearing veins (LwsB and LwsC)

The second type of lawsonite (LwsB) is observed in pluri-centimetric to metric quartz veins following the main schistosity (Fig. 5a). LwsB forms elongated, cream-coloured crystals with long axis parallel to vein selvages and aligned with quartz fibres (Figs. 5a-c). Crystal size reaches 20 cm long in places. LwsB shows incremental growth and also crystallized in pressure shadows around boudinaged quartz veins (Figs. 5c-e). Lawsonite and quartz often evidence ductile deformation in LwsB-bearing veins (Fig. 5d), advocating for *syn*-deformation incremental growth and mode II vein opening. LwsB is generally only associated with quartz, but ankerite crystals have been observed in places, in particular in the vicinity of pelitic horizons (Fig. 5e). The third type of lawsonite (LwsC) is observed in millimetric to centimetric tensile veins (Fig. 5f, g) cutting across the host rock. They show the same cream-coloured, elongated fibres as LwsB-bearing veins but are systematically associated with ankerite and quartz. The LwsC-bearing veins are particularly abundant in calcschists hosting LwsA and mostly located around fold hinges (in extrado domains) and near larger LwsB-bearing quartz veins. LwsC-ankerite-quartz fibres are perpendicular to the vein walls and these veins are dominated by mode I opening (Figs. 5f, g). Sometimes, these veins cross-cut LwsB-bearing veins and apparently opened in a single stage, possibly indicating shorter-lived tensile events than for LwsB formation. Early veins transposed along the schistosity have been identified in places as former, strongly deformed LwsC-bearing veins, suggesting that only the latest generation of LwsC-bearing veins is observed. Local accumulations of LwsB- and LwsC-bearing veins are found in m-scale domains scattered around Mt. Triplex, in lithologies where LwsA is also abundant (Figs. 3d, f).

5. Petrography and mineralogy

5.1. Textural relationships

In the calcschists, LwsA forms euhedral rhombi to oval crystals (Figs. 6a, d, e). Inclusions of organic matter, responsible for the black colour of hand specimens, are concentrated in LwsA cores (Figs. 4e-g, 6d). These inclusions form trails related to deformation accompanying burial and may record early episodes like D1 (Caron, 1974). Inclusion trails are found in adjacent crystals of lawsonite and ankerite (Fig. 6a). As for outcrop-scale observations, systematic relationships are found between lawsonite, ankerite and quartz. These three minerals are commonly found in apparent textural equilibrium (Fig. 6) and included in one another: Fig. 6f shows LwsA and quartz included in rhombic ankerite crystals, and Fig. 6c shows ankerite and quartz included in lawsonite (see also Sup. mat.1, 3). The calcite - chlorite assemblage cross-cuts domains with lawsonite, ankerite and quartz. In carbonate-rich layers, the habitus of LwsA is different from that in the adjacent pelite-rich schist (Figs. 6b, c). Crystals are much smaller, better preserved and do not contain organic matter inclusions. Lawsonite crystals in veins never contain organic matter inclusions. Fine-scale alternations of LwsC, quartz and ankerite are observed along small veins, highlighting their close association and co-crystallization. Lawsonite is only partially preserved in LwsC veins (LwsB is better preserved in veins). Crystals of LwsC are fractured, replaced and pseudomorphed by a fine mixture of chlorite, phengite and calcite along cracks.

The amounts of ankerite and lawsonite were estimated for LwsA, LwsB and LwsC-bearing thin sections from optical microscopy images (Fig. 7). LwsA-bearing rocks show Lws/Ank ratios varying around 1.5. Vein samples with LwsB and LwsC show more scattered ratios, between

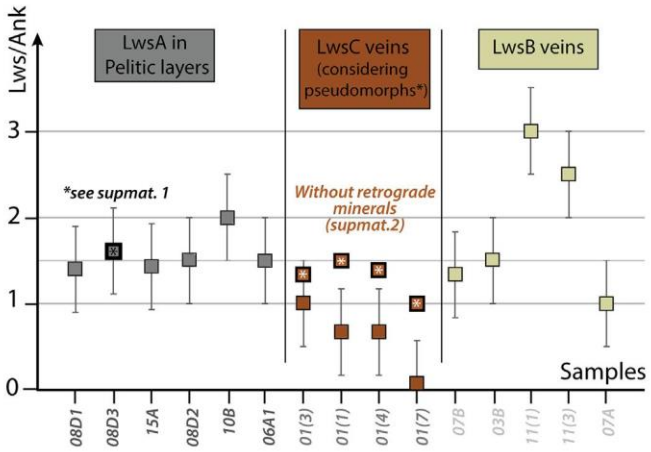


Fig. 7. Volumetric ratio of lawsonite and ankerite in LwsA, LwsB and LwsC-bearing samples. For LwsC veins, the ratios estimated including pseudomorphs (stars) are significantly higher than without pseudomorphs and are those considered, as LwsC crystals are highly retrogressed compared to LwsA and LwsB.

1 and 3 for LwsB and 0 and 1 for LwsC. Since LwsC are much more overprinted by phengite and chlorite than LwsA, the LwsC/Ank ratios were corrected using pseudomorphs (see Sup. mat. 2). The corrected LwsC/Ank estimates plot around 1.5, as for LwsA/Ank. Large variations in LwsB/Ank ratios reflect the largely varying amounts of ankerite (Figs. 7, 5a, e). Most phyllosilicates appear linked to peak or retrograde metamorphism. Phengite appears in the main foliation as well as cross-cutting it. Chlorite is found in lawsonite pseudomorphs together with phengite and calcite, a typical lawsonite retrogression reaction in the SL (Sicard-Lochon, 1987). Chlorite is also found as retrogression product between lawsonite and ankerite.

5.2. Rock and mineral composition

Whole-rock major element chemistry was performed with an Agilent 5100 ICP-OES at the ALIPP6 analytical facility (Sorbonne Université, Paris) after acid attack of finely-ground samples. A HF-HNO_3yh, and boric acid added immediately after opening to prevent loss of silicium. Dilution and measurement followed shortly (within 24 h). Analytical uncertainties are estimated to be better than 5% of the measured value. Loss on ignition was obtained by mass loss after heating approximately 4 g of samples at 110 °C for one night for adsorbed water and at 1000 °C for three hours for remaining volatiles. Mineral analysis was carried out at the CAMPARIS facility (Sorbonne Université, Paris) with a CAMECA SX-FIVE electron microprobe and the data reducing method of Pouchou and Pichoir (1991). Analytical conditions were 15 kV-10 nA in WDS mode, for analysis of major elements. Conditions were changed to 25 kV and 100 nA when measuring Sr and Ti, which are in low concentrations. Fe_2O_3 (Fe), $MnTiO_3$ (Mn, Ti), diopside (Mg, Si), Cr_2O_3 (Cr), orthoclase (Al, K), anorthite (Ca) and albite (Na) were used as standards for elements in parentheses. Representative analyses are provided in Table 1 for lawsonite. All Fe is assumed to be in divalent state and is expressed as FeO.

Fig. 8a shows the composition of ankerite, chlorite and white mica. Variations in minor to trace element concentrations of lawsonite are shown in Figs. 8b, c, d. Fig. 9 shows selected chemical maps for major and minor to trace elements. Ankerite shows a composition close to the ideal $Ca_1Fe_{0.5}Mg_{0.5}(CO_3)_2$ with very constant Fe/Mg ratio around 1 (Fig. 8a; Table 1). In places, Mn zoning is observed (Fig. 9d), with rims enriched in Mn. White micas are of muscovite and phengite type (Fig. 8a), a solid solution between muscovite and celadonite with minor (~10%) pyrophyllite content. Crystals with the highest celadonite content probably preserve the high pressure equilibrium stage (Agard

Table 1
Representative analysis of each type of lawsonite encountered in the studied samples.

Lws type	*LwsA*	*LwsA*	*LwsA*	*LwsA*	*LwsA*	*LwsA*	*LwsB*	*LwsB*	*LwsB*	*LwsB*	*LwsB*	*LwsB*	*LwsC*	*LwsC*	*LwsC*	*LwsC*
Sample	*SL16-11e2*	*SL16-11e2*	*SL17–01(4)*	*SL17–01(4)*	*SL17-08a*	*SL17-15A*	*SL17-07b*	*SL17-07b*	*SL17-07b*	*SL17-07a*	*SL17-07a*	*SL17-07a*	*SL17–01(4)*	*SL17–01(4)*	*SL17–01(4)*	*SL17–01(4)*
Analysis	*n11*	*n31*	*n280*	*n291*	*n49*	*n10*	*n189*	*n163*	*n195*	*n35*	*n40*	*n14*	*n260*	*n301*	*n303*	*n317*
SiO_2	38.01	37.93	38.31	38.87	37.97	38.86	38.65	38.32	38.12	38.46	38.38	38.25	38.48	38.57	38.31	38.54
TiO_2	0.63	0.59	1.08	0.1	0.38	0.82	0.04	0.04	1.25	0.04	0.04	0.04	1.3	0.07	0.04	0.05
Al_2O_3	31.83	31.35	30.99	31.63	31.61	32.14	32.18	32.03	31.23	31.82	32.0	32.16	30.98	31.86	31.98	31.95
Cr_2O_3	–	0.03	0.03	0.32	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.05	0.09
FeO	0.28	0.39	0.38	0.22	0.27	0.13	0.29	0.24	0.27	0.26	0.18	0.28	0.35	0.34	0.36	0.3
MnO	–	0.02	0.02	–	–	0.04	0.05	–	0.03	–	0.01	–	0.03	0.02	–	0.03
MgO	–	–	–	–	0.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CaO	16.99	17.18	17.72	17.73	17.47	16.99	17.17	17.48	17.29	17.3	17.26	17.39	17.5	17.71	17.96	17.63
SrO	0.02	–	–	0.06	0.02	0.14	0.28	0.3	0.01	0.2	0.14	0.28	–	0.05	0.06	0.08
Na2O	–	–	0.02	–	–	0.03	–	–	–	0.02	0.01	0.01	0.03	–	0.02	0.05
K2O	–	–	–	0.01	0.01	0.01	0.01	–	–	–	–	0.02	0.02	–	–	–
$\sum$	87.75	87.49	88.55	88.93	87.73	88.39	88.68	88.44	88.23	88.12	88.03	88.43	88.71	88.65	88.77	88.72
Oxygen	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*	*8*
Si	2.01	2.01	2.01	2.03	2.01	1.99	2.02	2.01	2.01	2.02	2.02	2.01	2.02	2.02	2.01	2.02
Ti	0.025	0.024	0.043	0.004	0.015	0.032	0.002	0.002	0.050	0.001	0.002	0.002	0.051	0.003	0.002	0.002
Al	1.98	1.96	1.92	1.94	1.97	1.99	1.98	1.98	1.94	1.97	1.98	1.99	1.91	1.97	1.97	1.97
Cr	–	0.001	0.001	0.013	–	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	–	0.001	0.001	0.002	0.004
Fe	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Mn	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mg	–	–	–	0.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ca	0.96	0.98	1.00	0.99	0.99	0.95	0.96	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.98	0.99	1.01	0.99
Sr	0.001	–	–	0.002	0.001	0.004	0.008	0.009	–	0.006	0.004	0.009	–	0.001	0.002	0.002
Na	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.01
K	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\sum$ *cat*	4.99	4.99	4.99	4.99	5.00	4.98	4.99	5.00	4.98	4.99	4.99	5.00	4.98	5.00	5.01	5.00

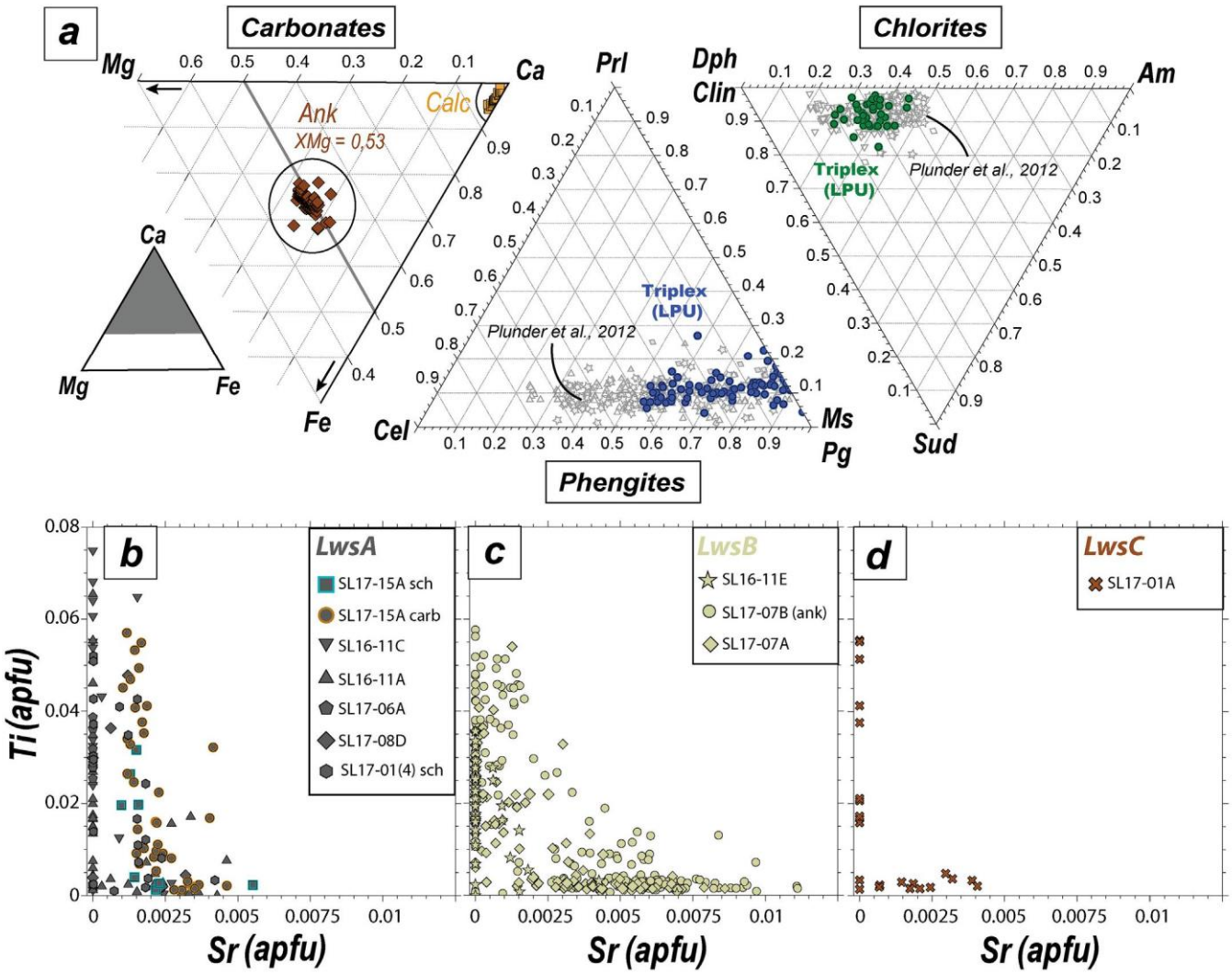


Fig. 8. Mineral composition. A) Composition of carbonates (ankerite Ank and calcite Calc), chlorite and phengite obtained from electron microprobe. The data of Plunder et al. (2012, from samples equilibrated over a larger range of peak conditions) are shown for comparison with grey symbols for phyllosilicates. B), C) and D) show the Sr and Ti content of LwsA, LwsB and LwsC, expressed in atom per formula unit from electron microprobe measurements. Uncertainties are about 10% of the measured value for each point.

et al., 2001b). Chlorite is fairly homogeneous and compares well with previous data, plotting in a restricted composition interval of fiigure 8a at low sudoite content. The Mg/Fe ratio of chlorite is similarly homogeneous. Together with textural evidence, this points to chlorite being mostly retrograde (Fig. 9a). Lawsonite is close to its ideal composition, and no difference in major elements was found between the various lawsonite types and samples. Variations in trace amounts of Ti and Sr were detected (Figs. 8b, c, d, 9b, c; Table 1). Optically-zoned LwsA appears also zoned in Ti and shows higher Ti content in the core, linked to hour-glass zoning (Figs. 8b, 9b; see Sup. mat. 3). Crystals of LwsA also show enrichment in Sr at their rims, while LwsA cores are Sr-poor (Figs. 8b, 9b, c). Similarly, LwsC crystals are either slightly enriched in Ti or in Sr (Fig. 8d). Only LwsB can reach higher Sr contents and contain both Sr and Ti (Fig. 8c).The close association of lawsonite, ankerite and quartz is readily apparent from chemical mapping (Fig. 9a).

6. Discussion

6.1. Co-crystallization of lawsonite and ankerite

Co-crystallization of lawsonite, quartz and ankerite is supported by their close association, both as intricate, parallel fibres seeded in vein walls (LwsC; Figs. 5f, g) and in the host-rock (LwsA-rich domains, Figs. 4, 6). The abundance of lawsonite in calcschists (lithologies 2 and 3) with mixed carbonate-rich and pelite-rich layers is consistent with the fact that the latter contain most of the cations needed for lawsonite crystallization, i.e. Al, Si, H. Calcium, however, is not present in sufficient amounts in pelite-rich layers to explain the formation of up to 30–40 vol% of lawsonite. This requires adding massive amounts of Ca to pelitic domains via either (i) infiltration of external Ca-rich fluids, (ii) local decarbonation and/or (iii) reaction between carbonate and pelitic layers.

The first hypothesis is not supported by isotope data on C-O-H which should be concomitantly altered (Cook-Kollars et al., 2014; Henry et al., 1996). Field and petrographic evidences do not support significant decarbonation: there is crystallization of ankerite and overall no major dissolution of carbonate. The third hypothesis is favoured: replacement of primary calcite from the carbonate-rich lithologies by ankerite allows substituting half of the initial Ca amount with Fe and Mg, with zero net export of carbon. The net reaction releases sufficient Ca to form lawsonite in the more pelitic layers from mixed lithologies. An indication on the spatial range of element transfer is provided by the very low content of lawsonite in pelitic lithologies with no carbonate horizon within a few meters (almost zero in lithology 1).

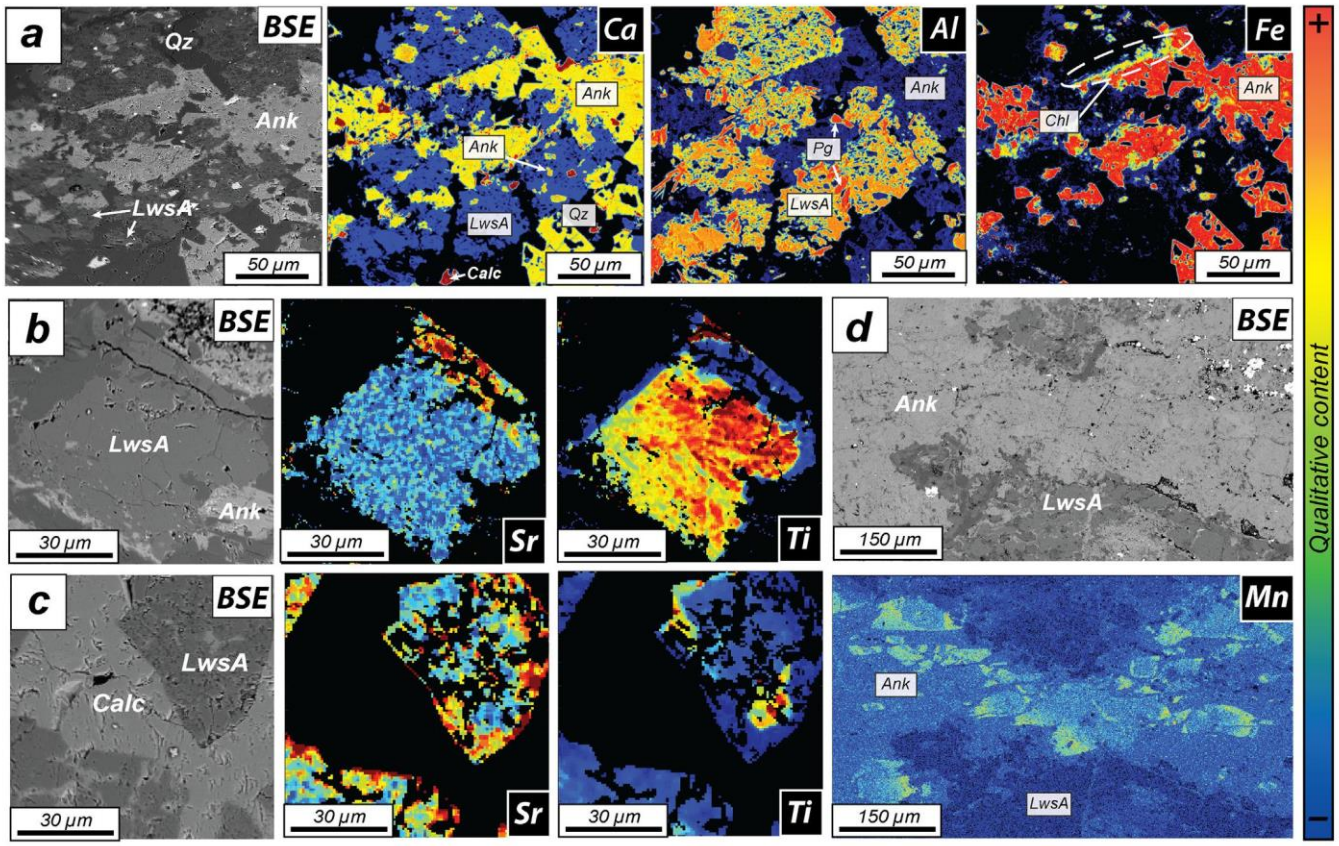


Fig. 9. Element maps for lawsonite-ankerite-quartz assemblages. A) back-scattered electron image of a typical texture from carbonate-rich layers containing lawsonite (LwsA, Fig. 6b). Ca, Al and Fe maps obtained from electron microprobe illustrate the mineral associations. Calcite (Calc), paragonite (Pg) and chlorite (Chl) are seen on the edges of LwsA and ankerite (Ank), and post-date their crystallization. Both ankerite and calcite crystals are observed in inclusions within LwsA. B) back-scattered electron image and Sr and Ti maps obtained from SEM WDS in a LwsA crystal in a pelite-rich layer. The core of the crystal is Ti-rich, Sr enrichment is observed on parts of the rim. C) back-scattered electron image and Sr and Ti maps obtained from SEM WDS, in a fragmented LwsA crystal preserved in a retrogressive calcite matrix. LwsA shows sector zoning with Ti-rich domains globally found in crystal cores and Sr-rich rims. D) back-scattered electron image and Mn map obtained from SEM WDS, in a LwsA-ankerite assemblage with iron oxides appearing as bright phases on the back-scattered electron image. The Mn map shows Mn-enriched domains in the ankerite-rich part of the sample, reflecting several stages of ankerite growth.

Element transfer through dissolution-precipitation reactions explains the systematic association of lawsonite with ankerite at all scales (e.g., Figs. 4a-d, 5f, g, 6b-f) and the presence of ankerite haloes between pelitic and carbonate horizons (Figs. 4a, b). Based on (i) observations from this study and former descriptions (Caron, 1974; Sicard-Lochon, 1986; Caron et al., 1987), in particular that reactants may have been somewhat similar to minerals overgrowing lawsonite and ankerite on exhumation (i.e., chlorite, calcite Fig. 9a), and (ii) the large amounts of hydrous aluminosilicates present in common sediments (Planck and Langmuir, 1998), lawsonite and ankerite are expected to form at the expense of chlorite, calcite and kaolinite, themselves formed at the expense of former detrital and early diagenetic phases. The observed overall 1.5 volume ratio of lawsonite to ankerite (controlled by LwsA-bearing rocks) corresponds to a 1:1 Lws/Ank molar ratio. This points to a reaction such as:

$$\text{chlorite} + \text{kaolinite} + \text{aragonite} = \text{lawsonite} + \text{ankerite} + \text{quartz} + \text{water} \quad (3)$$

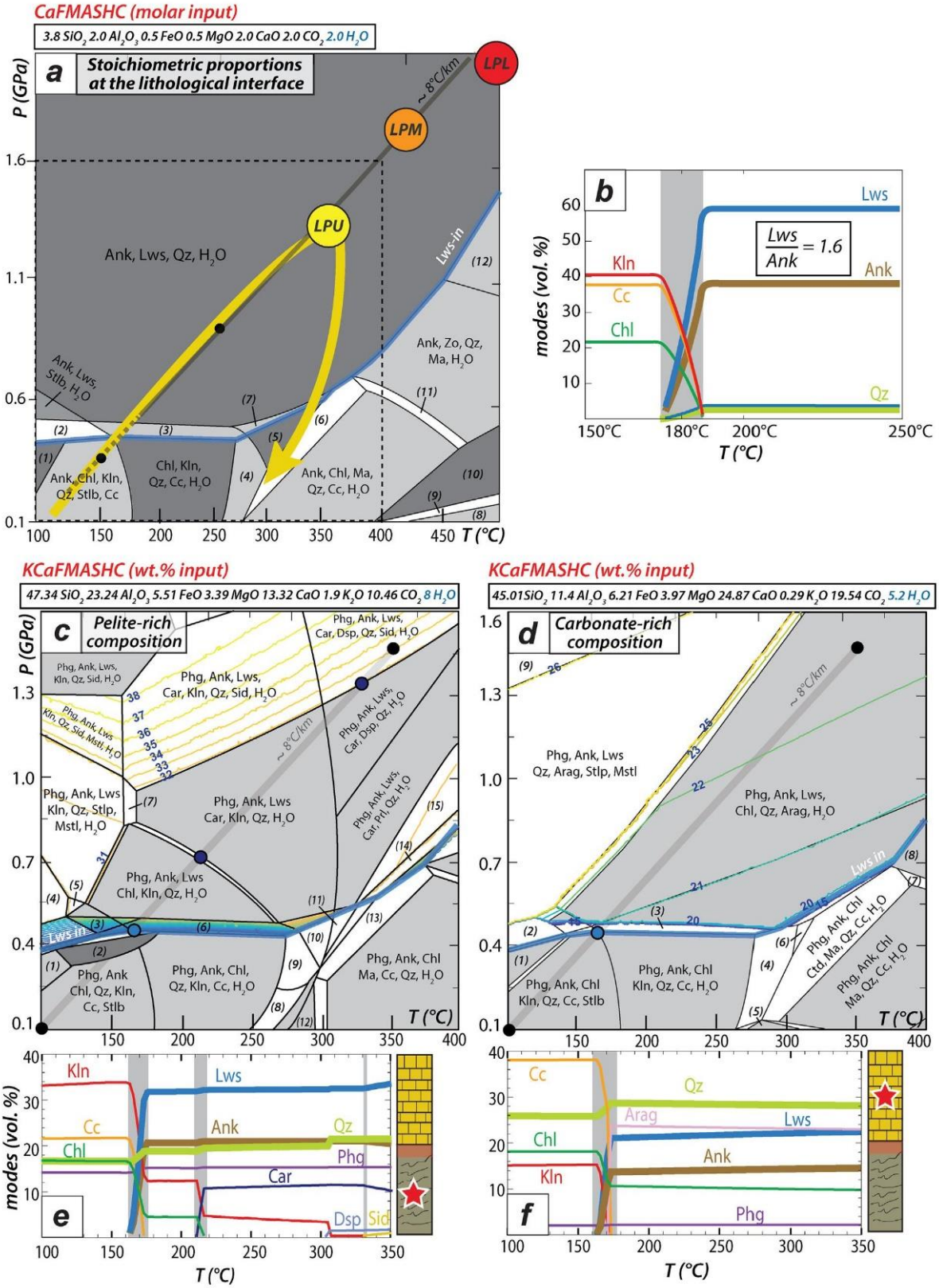
$$0.2\ Mg_{2.5}Fe_{2.5}Al(Al,Si_3)O_{10}(OH)_8 + 0.8\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2\ CaCO_3 = CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\cdot}[H_2O] + Ca(Mg_{0.5},Fe_{0.5})(CO_3)_2 + 0.2\ SiO_2 + 0.4\ H_2O.$$

(assuming $X_{Mg} = 0.5$ for chlorite)

6.2. Thermodynamic modelling of formation of the lawsonite-ankerite assemblage

In order to locate reaction (3) in P-T space, a first pseudosection was computed using a bulk composition corresponding to the stoichiometry of reaction (3) assuming excess water in the CaFMASHC system (Fig. 10a). Computations were made using Perple_X version 6.8.4 with the updated database of Holland and Powell (1998) and corresponding solution models (for chloritoid, dolomite, Fe-Mg-carpholite, phengite) except for chlorite (after Holland et al., 1998). As shown on Fig. 10a, during burial along a 8 °C/km metamorphic gradient, the lawsonite-forming reaction starts at 170 °C and 0.44 GPa (i.e., ~15 km depth) and is completed across a restricted P-T range ending at 190 °C (Fig. 10b). This reaction forms ~60 vol% of lawsonite. In this case all lawsonite crystals would be formed during a continuous reaction occurring over a short period of time (a minimum of ~250,000 years at a convergence rate of 2 $cm.y^{-1}$).

In order to quantify the extent to which lawsonite and ankerite may co-crystallize from the interaction between carbonate and pelitic-rich layers, the mineralogical evolution of the calcschists has been modelled in the KCaFMASHC system using the same thermodynamic set up and water saturated conditions. Two pseudosections were built using


CaFMASHC (molar input)
3.8 SiO2 2.0 Al2O3 0.5 FeO 0.5 MgO 2.0 CaO 2.0 CO2 2.0 H2O
a
Stoichiometric proportions at the lithological interface
P (GPa)
T (°C)
~8°C/km
LPL
LPM
LPU
Lws-in
Ank, Lws, Qz, H2O
Ank, Zo, Qz, Ma, H2O
Ank, Lws, Stlb, H2O
Ank, Chl, Kln, Qz, Stlb, Cc
Chl, Kln, Qz, Cc, H2O
Ank, Chl, Ma, Qz, Cc, H2O
b
modes (vol. %)
Lws
Ank
Kln
Cc
Chl
Qz
Lws/Ank = 1.6
KCaFMASHC (wt.% input)
47.34 SiO2 23.24 Al2O3 5.51 FeO 3.39 MgO 13.32 CaO 1.9 K2O 10.46 CO2 8 H2O
c
Pelite-rich composition
Phg, Ank, Lws, Kln, Qz, Sid, H2O
Phg, Ank, Lws, Car, Kln, Qz, Sid, H2O
Phg, Ank, Lws, Car, Dsp, Qz, Sid, H2O
Phg, Ank, Lws, Kln, Qz, Sid, Mstl, H2O
Phg, Ank, Lws, Kln, Qz, Stlp, Mstl, H2O
Phg, Ank, Lws, Car, Kln, Qz, H2O
Phg, Ank, Lws, Car, Dsp, Qz, H2O
Phg, Ank, Lws, Car, Prl, Qz, H2O
Phg, Ank, Lws, Chl, Kln, Qz, H2O
Phg, Ank, Chl, Kln, Qz, Cc, Stlb
Phg, Ank, Chl, Qz, Kln, Cc, H2O
Phg, Ank, Chl, Ma, Cc, Qz, H2O
Lws-in
e
modes (vol. %)
Kln
Cc
Chl
Lws
Ank
Qz
Phg
Car
Dsp
Sid
KCaFMASHC (wt.% input)
45.01SiO2 11.4 Al2O3 6.21 FeO 3.97 MgO 24.87 CaO 0.29 K2O 19.54 CO2 5.2 H2O
d
Carbonate-rich composition
~8°C/km
Phg, Ank, Lws, Qz, Arag, Stlp, Mstl
Phg, Ank, Lws, Chl, Qz, Arag, H2O
Lws-in
Phg, Ank, Chl, Kln, Qz, Cc, Stlb
Phg, Ank, Chl, Kln, Qz, Cc, H2O
Phg, Ank, Chl, Ctd, Ma, Qz, Cc, H2O
Phg, Ank, Chl, Ma, Qz, Cc, H2O
f
Cc
Qz
Arag
Lws
Chl
Ank
Kln
Phg

compositions representative of typical pelitic and carbonate-rich domains (i.e., on either side of the lithological boundary shown in Fig. 4a). Sample SL16-11c, a type 3 calcschist from Mt. Triplex, was separated in pelitic (R11SCH) and carbonate-rich (R11CARB) domains. For these two bulk rock compositions, CO_2 and H_2O are declared as components. CO_2 content is inferred from the CaO content, assuming that carbonates host all the CO_2 of the rock. H_2O content is fixed at 8 wt% in R11SCH and 5.2 wt% for R11CARB. These values ensure water saturation across the whole P-T domain, yet represent the minimum H_2O content to reach water saturation at low P and T conditions. They are fixed to allow chlorite and kaolinite to form at P-$T \leq 0.2$ GPa – 150 °C while minimizing the amount of stilbite which take over for greater H_2O contents (see Sup. mat. 4). The amount of stilbite in itself does not affect the stability field of lawsonite but the presence of excessive stilbite (hosting Ca instead of calcite) would imply an additional lawsonite-forming reaction with addition of CO_2, which was deemed unlikely. It is also noted that H_2O and CO_2 are immiscible at these conditions (so that presence of CO_2 will not modify water activity, equal to 1 here) and that the mixing model of Holland and Powell (2003) does not reproduce this accurately (see Dubacq et al., 2013). The water content does not affect significantly phase relations at higher grade. It is stressed that the lingering presence of detrital minerals, unobserved in the present rocks but likely dominant in the lowest-grade parts of the pseudosections, will have a greater impact on the reactions experienced by the rocks than details of the modelling before appearance of lawsonite.

Pseudosections predict up to 34 vol% of lawsonite for the pelitic domains and 23 vol% for carbonate-rich domains at peak burial conditions (1.6 GPa and 350 °C; Figs. 10c, d). Calculated Lws/Ank volume ratios are close to 1.5 in both cases but this ratio increases slightly close to peak conditions for the pelitic domain. Most of the lawsonite forms through reaction (3) with ankerite and quartz at the expense of chlorite, kaolinite and calcite, which releases water. This mechanism predominates in carbonate-rich domains. In pelitic domains, lawsonite formation continues during breakdown of kaolinite and chlorite, which is expected to form Fe-Mg-carpholite above 210 °C. Above 330 °C, a continuous reaction forms lawsonite and siderite from Fe-Mg-carpholite (which provides Al and Si) and ankerite (which becomes the source of Ca after exhaustion of calcite, Figs. 10c, e). The corresponding reaction, written for end-members in the CaFASHC system for simplification, is:

$$\text{Fe}-\text{carpholite} + \text{ankerite} = \text{lawsonite} + \text{siderite} \quad (4)$$

$$FeAl_2Si_2O_6(OH)_4 + CaFe(CO_3)_2 = CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}[H_2O] + Fe_2(CO_3)_2$$

Note that in reaction (4), Fe-Mg-carpholite is then consumed: in addition to being much more sensitive to retrogression and alteration than lawsonite, this may explain why both minerals are very rarely found in equilibrium (Plunder et al., 2013). Further quartz production accompanies to the disappearance of kaolinite above 310 °C (Fig. 10e).

The Tschermak exchange in micas ($2\,Al^{3+} = (Mg^{2+}, Fe^{2+}) + Si^{4+}$), which releases Al and consumes Mg, Fe and Si at constant amount of mica, could also contribute to lawsonite formation, as proposed by Cook-Kollars et al. (2014). In pelite-rich domains, the reaction, balanced here for phengite end-members in the KCaFASHC system, would produce CO_2 and consume H_2O, as suggested by Cook-Kollars et al. (2014):

$$\text{muscovite} + \text{ankerite} + \text{quartz} + \text{water} = \text{lawsonite} + \text{Fe}-\text{celadonite} + CO_2 \quad (5)$$

$$KAl_2(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2 + CaFe(CO_3)_2 + SiO_2 + 2\,H_2O = CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}[H_2O] + KAlFeSi_4O_{10}(OH)_2 + 2\,CO_2.$$

However, such reaction is not supported in our modelling, as shown by the parallel modal evolution of lawsonite, ankerite and quartz until 330 °C (Fig. 10e). In carbonate domains, the continuous reaction producing small amount of lawsonite and ankerite above 180 °C consumes quartz as well as chlorite and aragonite (as in reaction (3)). Considering that Al is provided by the Tschermak exchange in micas, the reaction would consume H_2O but not release CO_2:

$$\text{muscovite} + \text{aragonite} + \text{quartz} + \text{chlorite} + \text{water} = \text{lawsonite} + \text{Fe}-\text{celadonite} + \text{ankerite} + \text{diaspore} \quad (6)$$

$$KAl_2(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2 + 2\,CaCO_3 + 1.8\,SiO_2 + 0.4\,Fe_5Al(Al,Si_3)O_{10}(OH)_8 + 0.8\,H_2O = CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}[H_2O] + KAlFeSi_4O_{10}(OH)_2 + CaFe(CO_3)_2 + 0.8\,AlO(OH).$$

Presence of white mica is common in lawsonite-bearing rocks, both as high-pressure phengitic mica and as retrogression products (see Sicard-Lochon, 1986; Agard et al., 2002; Hamelin et al., 2018 among others). However it is noteworthy that the Tschermak exchange is limited here, even in the high-pressure phengites (Fig. 8a), showing that reactions (5) and (6) are subordinate to reactions (3) and (4).

6.3. How progressive is lawsonite crystallization?

The large amounts of lawsonite observed in the Triplex area and lawsonite-ankerite relative proportions point to reaction (3) being prominent. Reaction (3) would account for the formation of most of the massive amounts of lawsonite in the Schistes Lustrés, especially LwsA. The relatively small P-T domain over which reaction (3) takes place suggests one large pulse of crystallization. Overstepping may increase this character by delaying nucleation of lawsonite and favouring faster growth due to a large distance to equilibrium. However this reaction is a medium to high-entropy reaction producing free fluid:

Fig. 10. Thermodynamic modelling of reactions and phase equilibria. A) Pseudosection calculated in the CaFMASHC system with stoichiometric composition fixed by reaction (3) (see text). Peak conditions for each unit of the Schistes Lustrés complex are shown in circles. The appearance of lawsonite is shown with a bold blue line. A geothermal gradient of 8 °C/km is used for the burial history, along which mineral mode evolutions is indicated in B). Along this gradient, reaction (3) occurs in the 170–190 °C range. The volumetric fraction occupied by kaolinite and chlorite is replaced by lawsonite, and that of calcite by ankerite. C) and D) show pseudosections calculated for pelite-rich and carbonate-rich domains, respectively in the CaKFMASHC system. The composition of the system is shown on top of each pseudosection. Compositions are representative of each side of the lithological interface on Fig. 4a. Lawsonite isovolume are represented by coloured lines and amounts are specified in dark blue. E) and F) show the evolution of mineral modes along a geothermal gradient of 8 °C/km. Successive reactions producing lawsonite are detailed in the text. The appearance/disappearance of major phases is outlined with grey bars. Temperature scales are similar to those of pseudosections above. Water is in excess in each pseudosection. Phase equilibria are indicated in each field, numbers in small fields indicate: A) (1) Chl, Kln, Cc; (2) Chl, Lws, Ank, Kln, Stlb, Arag, H_2O; (3) Chl, Lws, Ank, Kln, Qz, Cc, H_2O; (4) Chl, Kln, Ctd, Qz, Cc, H_2O; (5) Ctd, Car, Qz, Cc, H_2O; (6) Chl, Ctd, Ma, Qz, Ank, H_2O; (7) Chl, Ma, Ank, Qz, H_2O; (8) Chl, An, Qz, Cc, CO_2, H_2O; (9) Chl, An, Ank, Qz, CO_2, H_2O; (10) Ank, An, Qz, H_2O; (11) Chl, Ank, Ma, Zo, Qz, H_2O; (12) Ank, Ma, Zo, Qz, H_2O. C) (1) Chl, Kln, Cc, Phg, Ank, Qz, Stlp; (2) Chl, Ank, Kln, Phg, Cc, Qz; (3) Chl, Lws, Ank, Kln, Qz, Arag, Phg, Stlb; (4) Phg, Ank, Lws, Kln, Qz, Arag, Stlp, Mstl; (5) Phg, Ank, Lws, Kln, Qz, Stlb, Stlp, Mstl; (6) Phg, Ank, Chl, Lws, Kln, Qz, Cc, H_2O; (7) Phg, Car, Ank, Lws, Kln, Qz, Stlp, H_2O; (8) Phg, Ank, Chl, Kln, Qz, Cc, H_2O; (9) Phg, Ctd, Ank, Chl, Kln, Qz, Cc, H_2O; (10) Phg, Ctd, Car, Ank, Kln, Qz, Cc, H_2O; (11) Phg, Ctd, Ank, Car, Prl, Qz, Cc, H_2O; (12) Phg, Chl, Ank, Ma, Wrk, Qz, H_2O; (13) Phg, Ctd, Ank, Chl, Ma, Qz, Cc, H_2O; (14) Phg, Ctd, Car, Ank, Lws, Ma, Qz, H_2O; (15) Phg, Ctd, Car, Ank, Lws, Prl, Qz, H_2O. D) (1) Phg, Ank, Chl, Kln, Qz, Stlb, Cc; (2) Phg, Ank, Chl, Lws, Kln, Qz, Arag, Stlp; (3) Phg, Ank, Chl, Lws, Kln, Qz, Cc, H_2O; (4) Phg, Ctd, Ank, Chl, Kln, Qz, Cc, H_2O; (5) Phg, Ank, Chl, Qz, Wrk, Cc, H_2O; (6) Phg, Ctd, Ank, Chl, Prl, Qz, Cc, H_2O; (7) Phg, Ank, Chl, Zo, Ma, Qz, Cc, H_2O; (8) Phg, Ank, Chl, Zo, Qz, Cc, H_2O; (9) Phg, Ank, Lws, Qz, Arag, Act, Stlp, Mstl. (Ank = ankerite; Act = actinote; Arag = aragonite; Car = carpholite; Cc = calcite; Chl = chlorite; Ctd = chloritoid; Kln = kaolinite; Lws = lawsonite; Ma = margarite; Mstl = Magnesio-stilpnomelane,; Phg = Phengite; Qz = quartz; Stlb = Stilbite; Stlp = stilpnomelane; Wrk = wairakite; Zo = zoisite) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$\Delta S^0_r \approx -2.3$ J/K or − 2.5 J/K per mole of oxygen for Mg and for Fe end-members, respectively. This entropy production is ~5 times larger than the andalusite-sillimanite reaction (using the database of Holland and Powell, 2011). Reaction (3) is therefore unlikely to be largely overstepped (see Pattison et al., 2011). The carpholite-consuming reaction (4) appears more sensitive to overstepping ($\Delta S^0_r \approx 1.5$ J/ /K per mole of oxygen; no fluid production) but continuous lawsonite growth may have benefited from the presence of lawsonite crystals nucleated during reaction (3). In addition, deformation during early stages of burial will increase chances of lawsonite crystallization.

Rapid growth of lawsonite is supported by hourglass Ti zoning in LwsA cores (Figs. 4e-g, Sup. mat. 3). Preferential incorporation of Ti on some crystal faces has been related to out-of-equilibrium Ti incorporation (Dowty, 1976) and compares to sector zoning implying fast growth for lawsonite (Ueno, 1999; Vitale-Brovarone et al., 2014). Rapid growth is also supported by the thin, cm-scale reaction fronts (Fig. 4d) showing high reactivity of the fluid (large Damköhler number, the ratio of reaction rate to element advection rate in fluids; see Skelton et al., 1997; Wigley et al., 2013). In this view the production of lawsonite appears transport-limited.

Therefore the restricted P-T window (hence time) over which lawsonite crystallized is likely underestimated by equilibrium modelling and reaction (3) may be more progressive. First, rock compositions considered in the modelling may represent already evolved or mixed lithologies rather than the exact initial protoliths. Instead, calcium may not be readily available in pelite-rich domains, depending on the distance to carbonate layers (i.e., carbonate/pelitic layers alternation), thus transport mechanisms may significantly delay lawsonite crystallization. Around 200 °C, cation diffusivity is sluggish yet at least five orders of magnitude faster in free fluid than grain boundary diffusion (e.g., Carlson, 2010; Verlaguet et al., 2016). Therefore the presence of free fluids in otherwise isolated carbonate domains will be key to initiating reactions. Lawsonite-bearing veins also attest the presence of a free fluid phase. It is noteworthy that dehydration of smectite and replacement by illite, precursor to phengitic mica, provides water in pelitic domains over this temperature range (Vidal and Dubacq, 2009).

This points in turn to additional lawsonite-forming reactions not considered in the modelling. Detrital phases such as feldspar and clay minerals are expected at conditions below appearance of lawsonite. Their breakdown to mineral assemblages including lawsonite will be progressive. In particular in pelitic domains, the smectite - illite - phengitic mica transition may contribute as a source of Fe and Mg to form ankerite and lawsonite from calcite, as in reaction (3), enlarging the P-T field of lawsonite crystallization. This is estimated as subordinate to reaction (3) because chlorite typically contains 10 to 25 times more Fe and Mg than illitic clays equilibrated around 200 °C (Dubacq et al., 2010, their Fig. 2).

In summary, an array of evidence points to fast initial growth of lawsonite at moderate pressure, at least for most of LwsA (cores), which makes up a large volumetric proportion of lawsonite. More progressive events of crystallization and growth of lawsonite along the prograde path are attested and tentatively set in the frame of deformation events below.

6.4. Different lawsonite types and veins: nature and timing of crystallization

- LwsA: The large amounts of LwsA in pelitic layers (Fig. 3) are consistent with relatively rapid lawsonite growth, possibly as early in the burial history as around 0.4 GPa (Fig. 10). LwsA crystals also evidence incremental growth during deformation as shown by the trails of organic matter preserved in their cores and rotation of the cores with respect to the inclusion-free crystals (Figs. 4e-g, 6d; see also Caron, 1974). This event is possibly associated with D1 deformation phase (Agard et al., 2002). Deformation analysis is unfortunately complicated by the succession of deformation stages and strain localization in the rheologically weak pelitic layers (Agard et al., 2002). Rapid and incremental growth could result from response to rearrangement of porosity, fluid pressure fluctuations and/or seismic cycles (Fagereng et al., 2011; Ganzhorn et al., 2019; Viete et al., 2018).
- LwsC: Small (<5 cm) tensile veins hosting LwsC are best preserved around D2 folds (Figs. 11a, 3d, 5f-g). These veins contain all products of reaction (3), i.e. lawsonite-ankerite-quartz, in proportions similar to those modelled in pseudosections and with textures evidencing co-crystallization before transposition into the S2 schistosity (Figs. 5, 11c, d). The mineralogical homogeneity of LwsC veins is interpreted as reflecting growth during progressive deformation, along the prograde path and from reaction (3), in deformation-controlled sites. These tensile veins evidence mode I opening and point to short-lived events, possibly repeated over time (through a delayed reaction (3)? Figs. 11d, 12a). Such fibrous veins are commonly interpreted as the result of mineral growth in volumetrically limited fluid-filled dilating space (Bons, 2000; Fisher and Brantley, 2014; Oliver and Bons, 2001; Verlaguet et al., 2011). The constant width of fibres across the vein indicates that crystals grew at the same rate, independent on the mineral or nuclei orientation, suggesting that their growth was limited by the vein opening rate. The earliest LwsC veins have probably been largely transposed into the schistosity.
- LwsB: Veins hosting LwsB generally lack ankerite or only in subordinate and variable amounts. The fact that LwsB veins do not show products of reaction (3) (unlike LwsC veins), suggests that LwsB-bearing veins formed either during replacement of ankerite and carpholite (e.g., through reaction (4), >330 °C on Figs. 10c, 12a) and/or by pressure solution of lawsonite, in the presence of either local or external fluids. The latter is supported by the growth of some LwsB in pressure shadows around former quartz vein boudins. These veins are by far larger and longer (>5–10 cm) than LwsC veins. They evidence boudinage stretching and internal rotation (Fig. 5a) indicative of formation throughout progressive deformation.

As a final note, the initial boundaries between the carbonate and pelitic layers are attenuated through deformation and migration of reaction fronts (Fig. 11b). This contributes to the progressive chemical mixing of the subducted sediment at the local scale, enhancing the stability of carbonates.

6.5. Implications for mass transfer and the carbon budget in subduction zone

The major lawsonite-in reaction reported here (reaction (3)) for the first time allows explaining the high lawsonite content observed in the calcschists. Importantly, the mineralogical and petrological evolution indicates that no significant decarbonation took place during lawsonite formation in the Schistes Lustrés calcschists up to 1.6 GPa (maximum pressure in Triplex area). Calcite dissolution led instead to local co-crystallization of lawsonite and ankerite during relatively fast reactions. In the debate on how much carbon is recycled to subarc depths or even beyond into the deep mantle (i.e., significant: Gorman et al., 2008; Cook-Kollars et al., 2014; Epstein et al., 2019; minor: Kelemen and Manning, 2015), the results of this study show that there is no major decarbonation of slab sediments at least to depths of ~ 40 km.

Further, in our samples, early-crystallized lawsonite stored much organic matter as inclusions, leading to minimum C export from the rock, at least until 35–40 km depth (Fig. 12). Assemblages bearing LwsA and LwsC imply that C remained within centimetres of its dissolution site, consistent with the isotopic signatures of C, O and H (Collins et al., 2015; Cook-Kollars et al., 2014; Henry et al., 1996; Jaeckel et al., 2018). There is also no evidence of carbonation by external C-enriched fluid as reported in ultramafic horizons in Alpine Corsica (Piccoli et al., 2016).

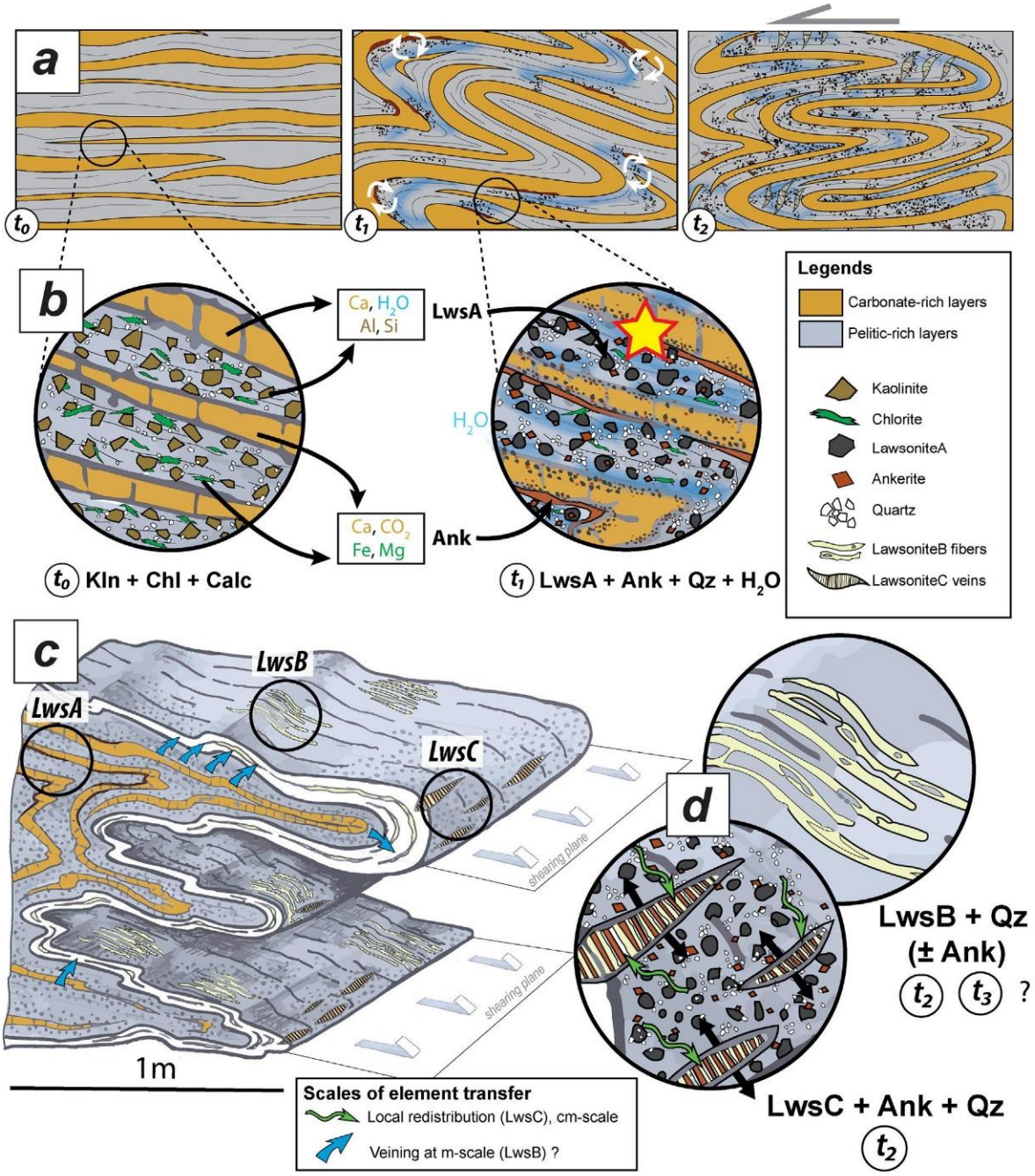


Fig. 11. Petrological evolution scenario at outcrop and hand specimen scale. A) Progressive reaction and lithological mixing along continuous ductile deformation (D2 tectonic event, see text in section 2.2) in the calcschists. B) Shows close-up views of mineralogy at stages t_0 and t_1, illustrating the main reaction consuming phyllosilicates and producing lawsonite, ankerite, quartz and water (reaction (3)) in the pelitic and carbonate domains and at their interface. C) Outcrop-scale spatial and textural relations between lawsonite types, with close-up views on veins in D). Mineral symbols are common to all subfigures. Water transfer (blue arrows) hypothesizes formation of LwsB from fluid pathways (not necessarily of external origin). LwsC are drawn in tensile veins opening at the hinge of folds and are thought to be derived from fluids with a local origin. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Intense veining together with the high abundance of water-rich minerals are direct witnesses of intense fluid-rock interactions in the Schistes Lustrés. Internally-derived fluids contribute to pervasive, cm-scale element transfer between pelite and carbonate-rich domains (Figs. 4a,b), attenuating lithological contrasts (Figs. 11b, c) and restricting the scale of carbon mobility (black and blue boxes on Fig. 12b). Excess fluids may nevertheless be expelled into larger-scale vein networks (i.e., LwsB-bearing veins; blue arrows on Fig. 12b), possibly contributing to migration of fluids, silica and volatiles beyond the cm-m-scale.

Large-scale silica production at seismogenic depths was hypothesized to account for high Vp/Vs ratios (Figs. 11d, 12; Audet and Bürgmann, 2014). Lawsonite-quartz-bearing veins and reaction (3) do show mobilization and production of quartz. However, observations of

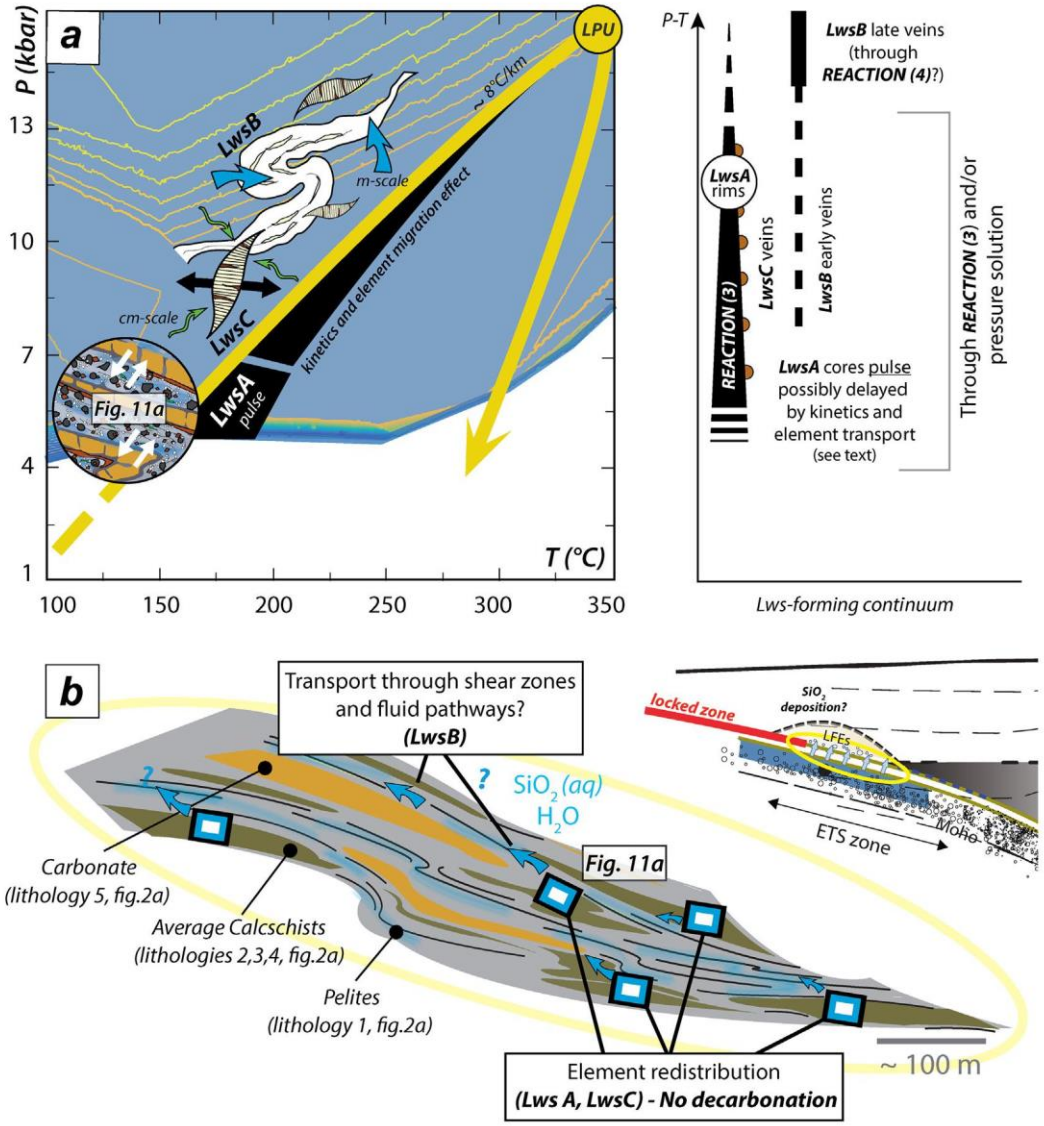


Fig. 12. Implications of the petrological scenario at subduction-zone scale. A) Summary of the inferred metamorphic evolution of the upper unit of the Schistes Lustrés complex. LwsA crystallizes rapidly compared to the complex vein system formed progressively over most of the prograde history in the stability field of lawsonite. The small sketches and the text on the right sum up the main information regarding lawsonite formation at three different step time reported on the P-T grid. B) Schematic model of the varying properties, in particular water retention versus production of the Schistes Lustrés units at seismogenic depths. Hypothetical fluid pathways are likely found in calcschists, which produce the most water (reaction (3)). Insert on the top right as been modified after Audet and Bürgmann, 2009 and locate the studied area at depth (LFSEs = Low-frequency earthquakes).

the bulk mineralogy and thermodynamic modelling imply small amounts of quartz produced, as silica is consumed in other reactions such as the Tschermak exchange of phengitic micas. There is also no field evidence for massive addition of silica via quartz veins, and none was detected by whole-rock chemistry (Henry et al., 1996). We conclude that large-scale silica migration is not likely in paleo-subduction complexes hosting Tethyan-type metasediments such as the Schistes Lustrés.

7. Conclusions

This study shows that the mineralogical evolution and voluminous formation of lawsonite during prograde metamorphism of the Schistes Lustrés complex indicate element redistribution mediated by fluids from low-grade metamorphic conditions (180 °C, 0.4 GPa) to seismogenic depths (Fig. 12b). Lawsonite mostly grows in stoichiometric proportions with ankerite and quartz from calcite and phyllosilicates. Stabilization of a carbonate phase during lawsonite formation precludes any significant decarbonation of the calcschists. While large amounts of fluids are involved, these results are consistent with the Schistes Lustrés complex behaving mostly as a closed system at the m-scale, in agreement with previous studies. Generalized mobilization of elements and dissolution/crystallization of water-rich phases set up rapid reactions leaving a wealth of small reaction fronts and veins consistent with local redistribution. In this view most of the lawsonite crystallized in a relatively short period of time from a continuous reaction in a narrow P-T field. One type of lawsonite-bearing vein (LwsB) is consistent with progressive and incremental crystallization, and potentially larger transport distances, but is found in lesser amounts.

Acknowledgements

This work was financially supported by the CNRS-INSU SYSTER programs, by ISTeP and by the ZIP project (REA grant agreement no.

604713 (ZIP "Zooming In between Plates") from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013). We thank O. Boudouma and D. Deldique for their expertise with SEM characterization; M. Fialin and N. Rividi for help with EPMA; B. Caron and B. Villemant for ICP-OES measurements; E. Delairis for making the thin sections and H. Raimbourg and L. Jolivet for discussions. We also thank P. Goncalves, B. Dragovic for their constructive reviews, which helped clarify the manuscript and M. Scambelluri for editorial handling.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105629.

References

Agard, P., Goffé, B., Touret, J.L.R., Vidal, O., 2000. Retrograde mineral and fluid evolution in high-pressure metapelites (Schistes lustrés unit, Western Alps). Contrib. Mineral. Petrol. 140, 296–315.

Agard, P., Jolivet, L., Goffé, B., 2001a. Tectonometamorphic evolution of the Schistes Lustrés complex : implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the western Alps. Bull. Soc. Géol. France 172, 617–636.

Agard, P., Vidal, O., Goffé, B., 2001b. Interlayer and Si content of phengite in HP–LT carpholite-bearing metapelites. J. Metamorph. Geol. 19 (5), 479–495.

Agard, P., Monié, P., Jolivet, L., Goffé, B., 2002. Exhumation of the Schistes Lustrés complex: in situ laser probe 40Ar/39Ar constraints and implications for the Western Alps. J. Metamorph. Geol. 20, 599–618.

Agard, P., Yamato, P., Jolivet, L., Burov, E., 2009. Exhumation of oceanic blueschists and eclogites in subduction zones: timing and mechanisms. Earth Sci. Rev. 92, 53–79. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.11.002.

Agard, P., Plunder, A., Angiboust, S., Bonnet, G., Ruh, J., 2018. The subduction plate interface: rock record and mechanical coupling (from long to short timescales). Lithos 320, 537–566.

Audet, P., Bürgmann, R., 2014. Possible control of subduction zone slow-earthquake periodicity by silica enrichment. Nature 510, 389–392. https://doi.org/10.1038/nature13391.

Audet, P., Bostock, M.G., Christensen, N.I., Peacock, S.M., 2009. Seismic evidence for overpressured subducted oceanic crust and megathrust fault sealing. Nature 457, 76–78. https://doi.org/10.1038/nature07650.

Barnes, J.D., Penniston-Dorland, S.C., Bebout, G.E., Hoover, W., Beaudoin, G.M., Agard, P., 2019. Chlorine and lithium behavior in metasedimentary rocks during prograde metamorphism: a comparative study of exhumed subduction complexes (Catalina Schist and Schistes Lustrés). Lithos 336, 40–53.

Bebout, G.E., 2007. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones. Earth Planet. Sci. Lett. 260, 373–393.

Bebout, G.E., Penniston-Dorland, S.C., 2016. Fluid and mass transfer at subduction interfaces - the field metamorphic record. Lithos 240–243, 228–258. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.10.007.

Bebout, G.E., Agard, P., Kobayashi, K., Moriguti, T., Nakamura, E., 2013. Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP suites. Chem. Geol. 342, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.009.

Behr, W.M., Becker, T.W., 2018. Sediment control on subduction plate speeds. Earth Planet. Sci. Lett. 502, 166–173. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.08.057.

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. J. Metamorph. Geol. 20, 859–871.

Bons, P.D., 2000. The formation of veins and their microstructures. J. Virtual Explor. 2, 12.

Bousquet, R., Goffé, B., Vidal, O., Oberhänsli, R., Patriat, M., 2002. The tectono-metamorphic history of the Valaisan domain from the Western to the Central Alps: New constraints on the evolution of the Alps. Geol. Soc. Am. Bull. 114, 207–225.

Breeding, C.M., Ague, J.J., 2002. Slab-derived fluids and quartz-vein formation in an accretionary prism, Otago Schist, New Zealand. Geology 30, 499–502.

Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P., Ader, M., Javoy, M., 2003. Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe). Earth Planet. Sci. Lett. 215, 27–42. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00453-9.

Carlson, W.D., 2010. Dependence of reaction kinetics on H2O activity as inferred from rates of intergranular diffusion of aluminium: Reaction kinetics and aluminium diffusion. J. Metamorph. Geol. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00886.x.

Caron, J.M., 1974. Rapports entre diverses "générations" de lawsonite et les déformations dans les Schistes lustrés des Alpes cottiennes septentrionales (France et Italie). Bull. Soc. Géol. France 255–263.

Caron, J.M., Potdevin, J.L., Sicard, E., 1987. Solution-deposition processes and mass transfer in the deformation of a minor fold. Tectonophysics 135, 77–86.

Chopin, C., Goffé, B., 1986. High-Pressure Metamorphism in the Western Alps: Zoneography of Metapelites, Chronology and Consequences. https://doi.org/10.5169/SEALS-50880.

Chopin, C., Henry, C., Michard, A., 1991. Geology and petrology of the coesite-bearing terrain, Dora Maira massif, Western Alps. EJM 3, 263–292. https://doi.org/10.1127/ejm/3/2/0263.

Clarke, G.L., Powell, R., Fitzherbert, J.A., 2006. The lawsonite paradox: a comparison of field evidence and mineral equilibria modelling. J. Metamorph. Geol. 24, 715–725. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2006.00664.x.

Clift, P.D., 2017. A revised budget for Cenozoic sedimentary carbon subduction: Cenozoic Carbon Subduction. Rev. Geophys. 55, 97–125. https://doi.org/10.1002/2016RG000531.

Collins, N.C., Bebout, G.E., Angiboust, S., Agard, P., Scambelluri, M., Crispini, L., John, T., 2015. Subduction zone metamorphic pathway for deep carbon cycling: II. Evidence from HP/UHP metabasaltic rocks and ophicarbonates. Chem. Geol. 412, 132–150. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.012.

Cook-Kollars, J., Bebout, G.E., Collins, N.C., Angiboust, S., Agard, P., 2014. Subduction zone metamorphic pathway for deep carbon cycling: I. Evidence from HP/UHP metasedimentary rocks, Italian Alps. Chem. Geol. 386, 31–48. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.013.

Coward, M., Dietrich, D., 1989. An Overview – Alpine Tectonics. Geological Society, London, Special Publications 45.

Deville, E., Fudral, S., Lagabrielle, Y., Marthaler, M., Sartori, M., 1992. From oceanic closure to continental collision: a synthesis of the" Schistes lustrés" metamorphic complex of the Western Alps. Geol. Soc. Am. Bull. 104, 127–139.

Dowty, E., 1976. Crystal structure and crystal growth: I. the influence of internal structure on morphology. Am. Mineral. 61, 448–459.

Dragovic, B., Gatewood, M.P., Baxter, E.F., Stowell, H.H., 2018. Fluid production rate during the regional metamorphism of a pelitic schist. Contrib. Mineral. Petrol. 173 (11), 96.

Dubacq, B., Plunder, A., 2018. Controls on Trace Element distribution in Oxides and Silicates. J. Petrol. 59, 233–256. https://doi.org/10.1093/petrology/egy027.

Dubacq, B., Vidal, O., De Andrade, V., 2010. Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates. Contrib. Mineral. Petrol. 159, 159–174. https://doi.org/10.1007/s00410-009-0421-6.

Dubacq, B., Bickle, M.J., Evans, K.A., 2013. An activity model for phase equilibria in the H_2O-CO_2-NaCl system. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 229–252.

Epstein, G.S., Bebout, G.E., Angiboust, S., Agard, P., 2019. Scales of Fluid-Rock Interaction and Carbon Mobility in the deeply Underplated and HP-Metamorphosed Schistes Lustrés, Western Alps. Lithos, 105229 https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105229.

Faccenda, M., 2014. Water in the slab: a trilogy. Tectonophysics 614, 1–30. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.12.020.

Fagereng, Å., Remitti, F., Sibson, R.H., 2011. Incrementally developed slickenfibers — Geological record of repeating low stress-drop seismic events? Tectonophysics 510, 381–386. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.08.015.

Fisher, D.M., Brantley, S.L., 2014. The role of silica redistribution in the evolution of slip instabilities along subduction interfaces: Constraints from the Kodiak accretionary complex, Alaska. J. Struct. Geol. 69, 395–414. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.03.010.

Fornash, K.F., Whitney, D.L., Seaton, N.C.A., 2019. Lawsonite composition and zoning as an archive of metamorphic processes in subduction zones. Geosphere. https://doi.org/10.1130/GES01455.1.

Ganzhorn, A.C., Pilorgé, H., Reynard, B., 2019. Porosity of metamorphic rocks and fluid migration within subduction interfaces. Earth Planet. Sci. Lett. 522, 107–117.

Goffe, B., Chopin, C., 1986. High-pressure metamorphism in the Western Alps: zoneography of metapelites, chronology and consequences. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 66 (1–2), 41–52.

Goffé, B., Velde, B., 1984. Contrasted metamorphic evolutions in thrusted cover units of the Briançonnais zone "(French Alps)" a model for the conservation of HP-LT metamorphic mineral assemblages. Earth Planet. Sci. Lett. 68, 351–360.

Gorman, P.J., Kerrick, D.M., Connolly, J.A.D., 2006. Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs: Metamorphic decarbonation. Geochem. Geophys. Geosyst. 7. https://doi.org/10.1029/2005GC001125 (n/a-n/a).

Hamelin, C., Brady, J.B., Cheney, J.T., Schumacher, J.C., Able, L.M., Sperry, A.J., 2018. Pseudomorphs after Lawsonite from Syros, Greece. J. Petrol. 59, 2353–2384. https://doi.org/10.1093/petrology/egy099.

Handy, M.R., Schmid, M., Bousquet, R., Kissling, E., Bernoulli, D., 2010. Reconciling plate-tectonic reconstructions of Alpine Tethys with the geological–geophysical record of spreading and subduction in the Alps. Earth-Sci. Rev. 102, 121–158. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.002.

Henry, C., Burkhard, M., Goffe, B., 1996. Evolution of synmetamorphic veins and their wallrocks through a Western Alps transect: no evidence for large-scale fluid flow. Stable isotope, major-and trace-element systematics. Chem. Geol. 127, 81–109.

Holland, T., Baker, J., Powell, R., 1998. Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al2O3-SiO2-H2O. Eur. J. Mineral. 395–406.

Holland, T.J.B., Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest: an internally consistent thermodynamic data set. J. Metamorph. Geol. 16, 309–343. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x.

Jaeckel, K., Bebout, G.E., Angiboust, S., 2018. Deformation-enhanced fluid and mass transfer along Western and Central Alps paleo-subduction interfaces: significance for carbon cycling models. Geosphere 14, 2355–2375. https://doi.org/10.1130/GES01587.1.
van Keken, P.E., Hacker, B.R., Syracuse, E.M., Abers, G.A., 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H2O from subducting slabs worldwide. J. Geophys. Res. 116. https://doi.org/10.1029/2010JB007922.
Kelemen, P.B., Manning, C.E., 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. PNAS 112, E3997–E4006. https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112.
Kerrick, D.M., Connolly, J.A.D., 2001. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. Nature 411, 293–296.
Lagabrielle, Y., Cannat, M., 1990. Alpine Jurassic ophiolites resemble the modern Central Atlantic basement. Geology 18, 319–322.
Lagabrielle, Y., Lemoine, M., 1997. Alpine, Corsican and Apennine ophiolites: the slow-spreading ridge model. Comp. Rend. l'Acad. Sci. Ser. IIA Earth Planet. Sci. 325, 909–920.
Lagabrielle, Y., Polino, R., 1985. Origine volcano-détritique de certaines prasinites des Schistes lustrés du Queyras (France) : arguments texturaux et géochimiques. Bull. Soc. Géol. France 461–471.
Lagabrielle, Y., Brovarone, A.V., Ildefonse, B., 2015. Fossil oceanic core complexes recognized in the blueschist metaophiolites of Western Alps and Corsica. Earth Sci. Rev. 141, 1–26.
Lapen, T.J., Johnson, C.M., Baumgartner, L.P., Mahlen, N.J., Beard, B.L., Amato, J.M., 2003. Burial rates during prograde metamorphism of an ultra-high-pressure terrane: an example from Lago di Cignana, western Alps, Italy. Earth Planet. Sci. Lett. 215, 57–72. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00455-2.
Le Pichon, X., Bergerat, F., Roulet, M.-J., 1988. Plate kinematics and tectonics leading to the Alpine belt formation; a new analysis. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 218, 111–132.
Lemoine, M., Bas, T., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Dumont, T., Gidon, M., Bourbon, M., de Graciansky, P.-C., Rudkiewicz, J.-L., Megard-Galli, J., others, 1986. The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. Mar. Pet. Geol. 3, 179–199.
Locatelli, M., Verlaguet, A., Agard, P., Federico, L., Angiboust, S., 2018. Intermediate-depth brecciation along the subduction plate interface (Monviso eclogite, W. Alps). Lithos 320–321, 378–402. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.09.028.
Martin, L.A.J., Wood, B.J., Turner, S., Rushmer, T., 2011. Experimental Measurements of Trace Element Partitioning between Lawsonite, Zoisite and Fluid and their Implication for the Composition of Arc Magmas. J. Petrol. 52, 1049–1075. https://doi.org/10.1093/petrology/egr018.
Mevel, C., Kienast, J.R., 1980. Chromian jadeite, phengite, pumpellyite, and lawsonite in a high-pressure metamorphosed gabbro from the French Alps. Mineral. Mag. 43, 979–984.
Nitsch, K.-H., 1972. Das P-T-X_{CO2} Stabilitätsfeld von Lawsonit. Contrib. Mineral. Petrol. 34, 116–134.
Oliver, N.H.S., Bons, P.D., 2001. Mechanisms of fluid flow and fluid-rock interaction in fossil metamorphic hydrothermal systems inferred from vein-wallrock patterns, geometry and microstructure. Geofluids 1, 137–162. https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2001.00013.x.
Osei Tutu, A., Sobolev, S.V., Steinberger, B., Popov, A.A., Rogozhina, I., 2018. Evaluating the Influence of Plate Boundary Friction and Mantle Viscosity on Plate Velocities: Plate boundary effect on plate motion. Geochem. Geophys. Geosyst. 19, 642–666. https://doi.org/10.1002/2017gc007112.
Pattison, D.R.M., De Capitani, C., Gaidies, F., 2011. Petrological consequences of variations in metamorphic reaction affinity: Petrological consequences of variations in metamorphic reaction affinity. J. Metamorph. Geol. 29, 953–977. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2011.00950.x.
Piccoli, F., Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., Martinez, I., Ague, J.J., Chaduteau, C., 2016. Carbonation by fluid–rock interactions at high-pressure conditions: Implications for carbon cycling in subduction zones. Earth Planet. Sci. Lett. 445, 146–159. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.045.
Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem. Geol. 145, 325–394.
Plank, T., Manning, C.E., 2019. Subducting carbon. Nature 574, 343–352. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1643-z.
Plunder, A., Agard, P., Dubacq, B., Chopin, C., 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). J. Metamorph. Geol. 30, 323–346. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2011.00969.x.
Plunder, A., Agard, P., Chopin, C., Okay, A.I., 2013. Geodynamics of the Tavşanlı zone, western Turkey: Insights into subduction/obduction processes. Tectonophysics 608, 884–903. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.07.028.
Polino, R., 1984. Les séries océaniques du Haut val de Suse (Alpes Cottiennes): analyse des couvertures sédimentaires. Ofioliti 9, 547–554.
Pouchou, J.-L., Pichoir, F., 1991. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP". In: Heinrich, K.F.J., Newbury, D.E. (Eds.), Electron Probe Quantitation. Springer US, pp. 31–75.
Raimbourg, H., Famin, V., Palazzin, G., Mayoux, M., Jolivet, L., Ramboz, C., Yamaguchi, A., 2018. Fluid properties and dynamics along the seismogenic plate interface. Geosphere. https://doi.org/10.1130/GES01504.1.
Rea, D.K., Ruff, L.J., 1996. Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism. Earth Planet. Sci. Lett. 140, 1–12.
Rogers, G., Dragert, H., 2003. Episodic Tremor and Slip on the Cascadia subduction zone : the chatter of silent slip. Science 300, 1942–1943.
Rosenbaum, G., Lister, G.S., 2005. The Western Alps from the Jurassic to Oligocene: spatio-temporal constraints and evolutionary reconstructions. Earth Sci. Rev. 69, 281–306. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2004.10.001.
Saffer, D.M., Tobin, H.J., 2011. Hydrogeology and Mechanics of Subduction Zone Forearcs: Fluid Flow and Pore pressure. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 39, 157–186. https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133408.
Schmidt, M.W., Poli, S., 1994. The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. Earth Planet. Sci. Lett. 124, 105–118. https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)00080-8.
Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. Earth Planet. Sci. Lett. 163, 361–379. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00142-3.
Sicard-Lochon, E., 1987. La lawsonite et ses pseudomorphes. Unpub. Ph-D Thesis. Claude Bernard-Lyon I.
Skelton, A.D.L., Bickle, M.J., Graham, C.M., 1997. Fluid-flux and reaction rate from advective-diffusive carbonation of mafic sill margins in the Dalradian, southwest Scottish Highlands. Earth Planet. Sci. Lett. 146, 527–539. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(96)00248-8.
Stewart, E.M., Ague, J.J., 2018. Infiltration-driven metamorphism, New England, USA: Regional CO 2 fluxes and implications for Devonian climate and extinctions. Earth Planet. Sci. Lett. 489, 123–134. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.028.
Tricart, P., Lemoine, M., 1986. Les Schistes lustrés piémontais des Alpes Occidentales : approche stratigraphique, structurales et sédimentologique. https://doi.org/10.5169/SEALS-165835.
Tricart, P., Schwartz, S., 2006. A north-south section across the Queyras Schistes lustrés (Piedmont zone, Western Alps): Syn-collision refolding of a subduction wedge. Eclogae Geol. Helv. 99, 429–442. https://doi.org/10.1007/s00015-006-1197-6.
Tsujimori, T., Ernst, W.G., 2014. Lawsonite blueschists and lawsonite eclogites as proxies for palaeo-subduction zone processes: a review. J. Metamorph. Geol. 32, 437–454. https://doi.org/10.1111/jmg.12057.
Ueno, T., 1999. REE-bearing sector-zoned lawsonite in the Sanbagawa pelitic schists of the eastern Kii Peninsula, Central Japan. Eur. J. Mineral. 11, 993–998.
Verlaguet, A., Goffé, B., Brunet, F., Poinssot, C., Vidal, O., Findling, N., Menut, D., 2011. Metamorphic veining and mass transfer in a chemically closed system: a case study in Alpine metabauxites (western Vanoise). J. Metamorph. Geol. 29, 275–300. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00918.x.
Verlaguet, A., Brunet, F., Goffé, B., Menut, D., Findling, N., Poinssot, C., Huet, B., 2016. Selective transfer of Li-Al-rich phyllosilicate to metamorphic veins (Western Alps): Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) compositional profiles and microstructural characterization. J. Geodyn. 101, 51–72. https://doi.org/10.1016/j.jog.2016.05.011.
Vidal, O., Dubacq, B., 2009. Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H2O activity. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 6544–6564. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.035.
Viete, D.R., Hacker, B.R., Allen, M.B., Seward, G.G., Tobin, M.J., Kelley, C.S., Duckworth, A.R., 2018. Metamorphic records of multiple seismic cycles during subduction. Sci. Adv. 4 (3), eaaq0234.
Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., 2014. Lawsonite metasomatism: a new route for water to the deep Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 393, 275–284. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.001.
Vitale Brovarone, A., Alard, O., Beyssac, O., Martin, L., Picatto, M., 2014. Lawsonite metasomatism and trace element recycling in subduction zones. J. Metamorph. Geol. 32, 489–514. https://doi.org/10.1111/jmg.12074.
Wigley, M., Dubacq, B., Kampman, N., Bickle, M., 2013. Controls of sluggish, CO2-promoted, hematite and K-feldspar dissolution kinetics in sandstones. Earth Planet. Sci. Lett. 362, 76–87. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.045.
Zack, T., John, T., 2007. An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. Chem. Geol. 239, 199–216. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.10.020.

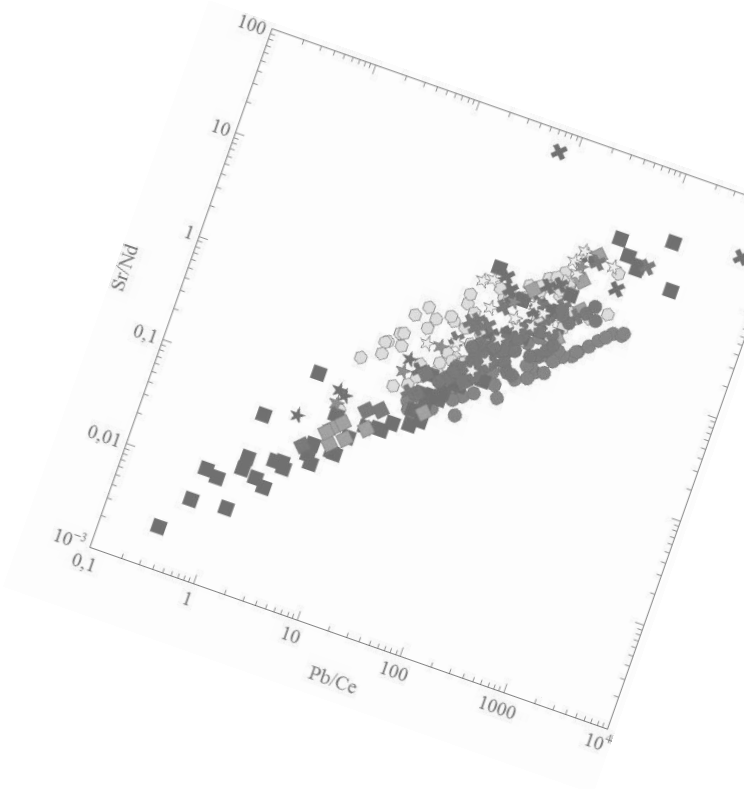
4.3. Conclusions et zones d'ombres

Cette publication permet de clarifier les réactions de formation associées à l'apparition de lawsonite dans les Schistes Lustrés Alpins. Si la formation massive de lawsonite dans les alternances pélitiques n'est pas accompagnée de décarbonatation, elle a cependant d'importantes implications dans les bilans de fluides (production, stockage, redistribution). Les différents types de lawsonites décrits ici représentent d'excellents candidats pour mieux comprendre la nature et la migration des fluides. En effet, les lawsonites des veines semblent être le résultat de la remobilisation des fluides produits dans les parties pélitiques vers les veines, en tout cas pour les LwsC. La nature des fluides impliqués dans la formation des LwsB demeure sous contrainte à l'issue de ce volet de l'étude.

Afin d'étudier plus précisément ces échanges, il nous est apparu important de caractériser les contenus chimiques des différents types de lawsonites. Ces différences peuvent en effet permettre de mieux comprendre les échanges entre la roche et les différents types de veines observés en grande quantité dans les Schistes Lustrés. Une étude géochimique complémentaire est rendue possible grâce à la préservation exceptionnelle des lawsonites observées dans nos échantillons, qui bien souvent subissent de multiples réactions de rétromorphoses sur leur chemin de retour à la surface (voir l'étude sur les pseudomorphes de Sicard-Lochon, 1987), et grâce au cadre structural et textural défini dans ce premier article. La manière dont les nouvelles données géochimiques sur la lawsonite, replacées dans ce cadre, éclaire les interactions fluides/roches et les modes de circulation fluides, fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Caractérisation géochimique des différents types de lawsonites



Chapitre 5.

5.1. Caractérisation des contenus en éléments traces des différents types de lawsonite

Ce chapitre est une contribution scientifique écrite sous la forme d'un article qui sera soumis au journal Contribution to Mineralogy and Petrology. Le cadre textural et le calage des différents types de lawsonites observés sur le terrain qui a été posé dans le chapitre précédent est fondamental pour mieux appréhender les compositions chimiques. Cette partie vise alors à la caractérisation des éléments traces de ces minéraux à l'ICP-MS à ablation laser afin de mieux comprendre les zonations particulières qu'on a brièvement présenté dans le premier papier. La compréhension des zonations permets en effet de remonter à des informations sur des processus de cristallisation et indirectement sur des compositions de fluides. C'est ce que nous nous efforçons de faire ici.

5.2. Article en préparation pour Contribution to Mineralogy and Petrology

Several generations of lawsonite in subducted metasediments: the geochemical signature records increasing scale of mass transfer (Schistes Lustrés, W. Alps)

Benjamin Lefeuvre[1*], Benoît Dubacq[1], Anne Verlaguet1, Clément Herviou[1], Stephanie Walker[2], Ethan Baxter[2], Philippe Agard[1],

[1] Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris, ISTeP UMR 7193, F 75005 Paris, France

[2] Department of Earth and Environmental Sciences, Boston College, 140 Commonwealth Ave, Chestnut Hill, MA02467, USA

*corresponding author: benjamin.lefeuvre@sorbonne-universite.fr

Key words: lawsonite, metasediments, fluid/mass transfer, Schistes Lustrés, REE (LA-ICP-MS)

Highlights:

- Lawsonite from pelitic schists present different geochemical patterns compared to lawsonite observed in quartz-rich veins

- The strongest variations are observed in Ti, Sr, U, Th, Zr, Hf, REE between Lws in schists and in veins

- Different mechanisms control trace element fractionation in lawsonite

- Hourglass zoning in lawsonite from pelitic schist records out of equilibrium trace element incorporation dictated by crystallographic faces in a closed system

1. INTRODUCTION

Sediments undergoing subduction contain large amounts of H_2O (up to 7 wt.% entering the trench in GLOSS, Plank and Langmuir, 1998) and release water through metamorphic reactions all along burial (Schmidt and Poli, 1998; Hacker et al., 2003; Van Keken et al., 2011). At depth, fluids play a major role as their migration induces dramatic changes in both mechanical and chemical properties of rocks (réfs). Amounts of water produced may be estimated (e.g., via thermodynamic modelling as in Hacker and Abers, 2004, amongst many others), but pathways and scales of fluid migration remain hard to assess, especially in sedimentary lithologies where alternating horizons show hugely variable permeabilities, and where connection of vein networks may be transient and hardly recorded. In this context, lawsonite is of particular interest as a H_2O host (~12 wt.%), as a primary constituent of calcschists and as a stable mineral over an extended pressure-temperature range (Schmidt and Poli, 1994). In metasediments, lawsonite is also intimately linked to the carbon cycle as it appears during reactions involving both devolatilization and dissolution / crystallization of carbonates (Nitsch, 1972; Cook-Kollars et al., 2014; Lefeuvre et al., 2020).

The major element composition of lawsonite has been shown remarkably stable around its ideal composition ($CaAl_2Si_2O_7(OH)_2.H_2O$) regardless of pressure-temperature compositions (e.g., Okamoto and Maruyama, 1999). Detailed studies of the minor and trace element composition of lawsonite have been produced in mafic blueschists, eclogites, and metasomatic rocks (Ueno, 1999; Tsujimori et al., 2006; Martin et al., 2011; Fornash et al., 2019; Whitney et al., 2020) but fewer studies have focused on metasedimentary lawsonite (especially on metasomatic rocks; Martin et al., 2014; Vitale Brovarone et al., 2014; Vitale Brovarone and Beyssac, 2014). Reviews of the trace element contents of lawsonite (Fornash et al., 2019; Whitney et al., 2020) show that lawsonite incorporates preferentially Pb, Sr and rare earths (REE), especially light rare earths (LREE), emphasizing the variability of compositions

between and within rock types, with implications for element cycling in shallow to deep parts of subduction zones.

This study investigates the trace element composition of lawsonite in metasediments of the upper unit of the Schistes Lustrés (Western Alps). The Alpine Schistes Lustrés underwent burial in a cold subduction zone (~ 8°C/km, Agard et al., 2001a; Agard, 2020) and make a well-constrained example of a subducted accretionary prism, well suited to the study of the production and behavior of fluids in metasediments. Lawsonite is abundant in these rocks, in a network of high-pressure veins (with carpholite in places) as well as in the surrounding schists (Agard et al., 2001; Vitale-Brovarone et al., 2014; Lefeuvre et al., 2020). Modeling the behavior of the sedimentary pile during metamorphism below the plate interface implies deciphering the origin of the fluids forming the veins. Isotopic data suggest that most of the veins are locally derived (Henry et al., 1996; Bebout et al., 2013; Cook-Kollars et al., 2014; Jaeckel et al., 2018; Epstein et al., 2019) and that the Schistes Lustrés units behaved as closed system: fluids are at isotopic equilibrium with the host rock and did not migrate far from their production site. In light of the different lawsonite types identified in the Schistes Lustrés, and of the very large variability of minor and trace element composition of lawsonite (Lefeuvre et al., 2020), a detailed geochemical study has been undertaken to provide a petrological model refining the crystallization history of lawsonite and shed light over element mobility in these rocks.

In order to characterize the scale of fluid circulation in the Schistes Lustrés during prograde and peak P-T conditions, lawsonite types were measured for major (electron microprobe) and trace (LA-ICP-MS) elements in both schists and high-pressure veins. Bulk rock compositions (major and trace elements) were measured on 8 samples representative of the calcschist types collected all along the studied transect (Fig. 1d), to account for the variability of rock composition.

2. GEOLOGICAL SETTING AND LAWSONITE CLASSIFICATION

2.1 The Schistes Lustrés paleo-accretionary complex in the Alpine orogenic belt

The Western Alps formed as a result of east-dipping, slow and cold subduction (~8°C/km at a maximum 2 cm/year; Agard et al., 2001a; Le Pichon et al., 1988; Lapen et al., 2003) of the Valais and Liguro-Piemontese slow-spreading oceans (Lagabrielle and Cannat, 1990). Oceanic subduction lasted from c. 100 to 40 Ma and was followed by continental subduction and collision of the European plate with Apulia.

The Schistes Lustrés complex belongs to the internal domain of the Alpine orogenic wedge (Fig. 1a; for more details on the overall Alpine structure, see: Coward and Dietrich, 1989; Lagabrielle and Lemoine, 1997; Rosenbaum and Lister, 2005; Handy et al., 2010) and expose a slice-stack of oceanic underplated nappes (Agard et al., 2009; 2018)This domain is mostly made of metasediments of seafloor origin showing alternations of thinly bedded carbonate-rich and pelitic layers. It also contains slivers and blocks of various scales, , of mafic and ultramafic rocks constituting remnants of the Liguro-Piemontese ocean (Fig. 1b; Lagabrielle and Polino, 1985; Lagabrielle et al., 2015). The Schistes Lustrés sediments were deposited from Upper Jurassic (~150 Ma, De Wever and Caby, 1981) to Late Cretaceous (~70-65 Ma, Lemoine et al., 1984) and formed a 100-400 m thick sediment pile (De Wever and Caby, 1981; Michard et al., 1996). During subduction and exhumation, metasediments were intensely folded, leading to an important thickening of the initial sediment pile (Agard et al., 2002). Approximately 30 to 50% of the total sedimentary cover was eventually exhumed, much more than its oceanic basement (<5 %; Agard et al., 2009). Based on lithological differences in the Schistes Lustrés complex, three to four main units have been distinguished (Lagabrielle, 1987; Deville et al., 1992; Fudral, 1996; Agard et al., 2001a; Tricart and Schwartz, 2006; Lagabrielle et al., 2015). Plunder et al. (2012) showed that the upper, median and lower units experienced increasing metamorphic

conditions from low-grade Blueschist-facies to Eclogite-facies. Thermobarometric estimates show an eastward increase from the upper (1.2 GPa – 300°C west of Fraiteve) to the lower units (2.1 GPa – 500°C) as shown on the cross-section in figure 1c (Agard et al., 2001a; Beyssac et al., 2002; Gabalda et al., 2009; Plunder et al., 2012).

2.2 The Cottian Alps transect

This study focusses on the Liguro-Piemontese Upper unit (LPU), and more especially on the Strada del Assietta transect (Figs. 1b, c, d) between Fraiteve and the Assietta pass where deformation stages are well constrained in terms of age and pressure-temperature (P-T) conditions (Agard et al., 2001a, 2002; Tricart and Schwartz, 2006). On this traverse, cropping out metasediments are exposing subtle lithological variations and different types of calcschists have been identified and mapped along this transect, depending on their relative content of carbonate and pelitic in alternating layers (see inset, Fig. 1d).

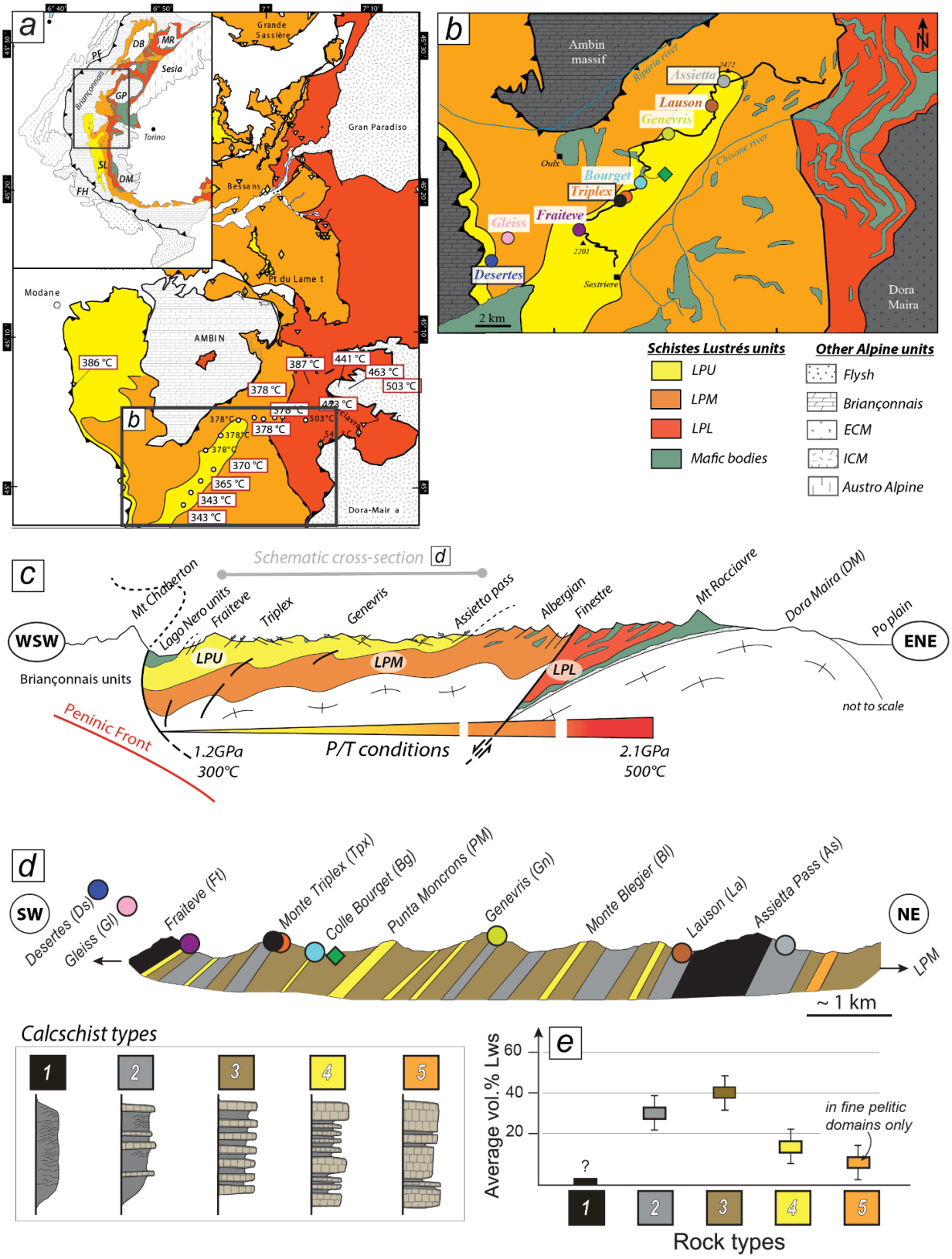


Figure 1. Geolocial settings. (a) Geological map of the Western Alps Schistes Lustrés illustrating the repartition of the different units (yellow : LPU, orange : LPM and red : LPM). Tmax temperature are indicated (Beyssac et al., 2002, Gabalda et al., 2009; Plunder et al., 2012). (b) Zoom on the cottian Alps and localization of the sites of interest. Mafic and ultramafic bodies are in green. (c) simplified cross-section along a SW-NE section in the study area. Associated P-T conditions are reported after Agard et al., 2001. (d) Zoom on the LPU unit (from Fraiteve to the Assietta pass) where different calcschists lithologies are mapped. The calcschist types are illustrated in the box below and are discussed in Lefeuvre et al., 2020. (e) Average lawsonite content observed in the field in the different calcschist types.

2.3. Several generations of lawsonite

Lefeuvre et al. (2020) identified four types of lawsonite in these rocks based on varying textures, microstructural occurrences, and mineral assemblages (Fig.2). This section draws a brief overview, details may be found in the original publication. The four lawsonite types were labelled A to D with no clear chronological order, and interpreted as several generations forming during prograde metamorphism (Fig. 2a). LwsA is the most abundant lawsonite type and occurs as millimetric black prisms closely associated to ankerite crystals, in layers of pelitic schist surrounded by thin carbonate-rich layers (Fig. 2b). The dark colour of LwsA originates from abundant organic matter inclusions. A similar mineral assemblage is found in centimetric tensile veins (as schematized on Fig. 2f), in which cream-coloured LwsC fibres are in textural equilibrium with ankerite and quartz. LwsC-bearing veins are scarce in the field and small, largely deformed and sheared, therefore poorly preserved and easy to miss. Yet, LwsC-bearing veins are only found where LwsA is widespread in the schist. LwsA in the schist and LwsC-bearing veins likely formed early on the prograde path (in conditions possibly as low as 0.4 GPa / 180 °C, Fig.2a; Lefeuvre et al., 2020). The associated reaction requires small-scale Ca transfer from carbonate horizons towards pelitic layers (sketch on Fig. 2a and Fig. 2b).

In the field, veining is abundant and decimetric to metric veins containing quartz and cream-coloured LwsB fibres dominate (Fig. 2c). Rare rectangular white crystals without preferential orientation are found in the vicinity of LwsB-bearing veins and classified as LwsD (Fig. 2d). LwsB fibres are elongated parallel to the vein walls and suggest incremental crystallization in long-lived veins, now showing superimposed ductile and fragile deformation. Locally, LwsB-bearing veins and the surrounding schist were intimately folded and sheared, resulting in hard-to-interpret outcrops in which schistose fragments are embedded in high-pressure veins with abundant quartz (Figs. 2e-g). These are referred to as “multiquartz aggregates”. This veining system contains LwsB (labelled LwsB*; Fig. 2f) apparently crystallizing over multiple generations, and therefore likely recording

incremental growth during ductile deformation (Fig. 2g). Crystals of LwsA type found in the schistose fragments are noted LwsA*. The multiquartz aggregates also show LwsC tensile veins, generally at the interface between pelitic domains and the quartz-LwsB-bearing vein, as schematized on Fig. 2f.

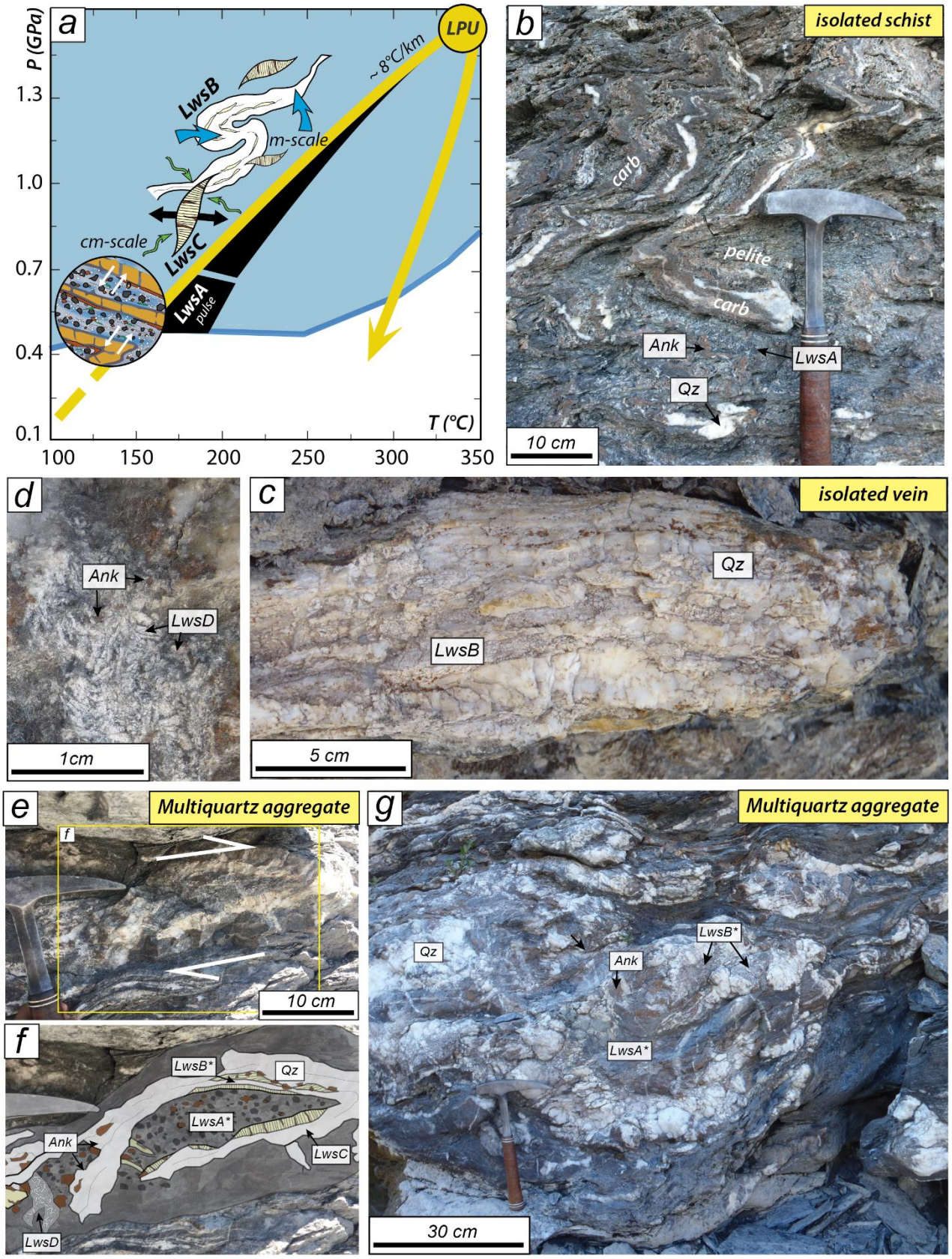


Figure 2. Several generations of lawsonite observed in the field. (a) P-T diagram showing the P-T conditions associated with the several lawsonite types encountered in the field (from Lefeuvre et al., 2020). (b) Typical outcrop of the Schistres Lustrés where pelitic layers and carbonate layers are intensely folded. LwsA is found in the pelitic layers and an ankerite (Ank) enrichment is found at the edges of carbonate layers and within the pelitic layers. Quartz-rich small veins are often encountered too. (c) LwsB-vearing vein associated with quartz (Qz). (d) LwsD crystals found in the pelitic schist directly next to LwsB vein. Note the presence of ankerite. (e) Multiquartz aggregate observed in the field where pelitic schist fragment are locally incorporated to a LwsB-rich vein. (f) Interpretative sketch of (e). (g) Multiquartz aggregate of a bigger scale than (e).

2.4. Selected samples for this study

Out of 30 samples collected along the Stradda del Assietta transect, 9 have been selected for lawsonite trace element analysis. In the Triplex area, 6 samples have been selected for their good preservation of lawsonite, with little or no retrograde minerals (generally phengite and chlorite). Three LwsB-bearing samples (one also bearing Lws-C) have been analyzed east (Assietta) and west (Desertes) of Triplex for comparison.

Sample SL17-08D3 contains large amounts of centimetric LwsA crystals reaching 40 vol.% of the whole rock (Fig. 3a, b). This sample is hereafter referred to as “isolated schist” as it has been collected from pelitic/carbonate-layers alternation (Fig. 2b) without veins at direct proximity (5 meters).

Samples SL17-07A (Triplex), SL17-03B (Triplex) and DS18-02B2 (Desertes) are three LwsB-bearing veins. They are mainly composed of quartz and LwsB elongated parallel to vein walls, as shown on Fig. 3c, d for DS18-02B2 and SL17-07A respectively. LwsB is often fractured (Fig. 3d) and intimately associated with quartz. Preservation of lawsonite crystals has again been prevalent for sample selection before laser ablation, as along the whole transect LwsB is often pseudomorphed into a mixture of phengite and chlorite (Fig. 3d).

Three multiquartz aggregates have been added as potential records of extensive fluid-rock interaction (Figs. 2e-g). Two of them have been collected in the Triplex area (SL16-11E2 and SL17-

01(4)), the other one at the Assietta pass (SL18-11(1&2)). Figure 3e illustrates how lawsonite types and generations are distributed in multiquartz aggregates. The pelitic schist containing LwsA* is often crosscut by quartz-rich LwsB*-bearing vein. Near the pelitic fragments, ankerite is abundant and locally grows into the vein. At the contact between pelitic schist fragments and LwsC-bearing veins in sample SL18-11(1&2), LwsC shows epitaxial growth from LwsA* in the schist (Fig. 3g).

One LwsD-bearing sample (Fig. 2d) from Triplex area has been selected (SL17-07B). This sample is a pelitic schist in which white LwsD prisms are observed, collected 1 meter away from SL17-07A (LwsB-bearing vein presented above).

For bulk rock analyses, 10 samples were selected along the studied transect (Fig. 1d). Nine of them are calcschists, representative of the different calcschist types identified by Lefeuvre et al. (2020), ranging from pelitic horizons to more carbonated horizons (lithologies 1 to 5; Figs. 1d, 4a). Only one pelitic (DS18-02C; type 1) and one carbonate-rich calcschists (GL18-06; type 4) were selected, as lawsonite is scarce in these endmember compositions that lack part of the lawsonite-forming elements (either Al or Ca, respectively). Therefore, most of the selected samples (7) are classified as type 2 and type 3 calcschists (Figs. 1d, 4a) in which lawsonite is widespread, owing to small-scale chemical exchanges between the dm- to cm-scale pelitic and carbonate-rich horizons (Lefeuvre et al., 2020). For comparison, one mafic sample was also analyzed. SL17-09B is a metamorphosed basaltic pillow breccia body (~10 m long) embedded in calcschists and collected at the Bourget site (20 m away from the Bourget calcschist sample). Such mafic bodies are common in the Schistes Lustrés and are referred as prasinites (Lagabrielle et al., 2015).

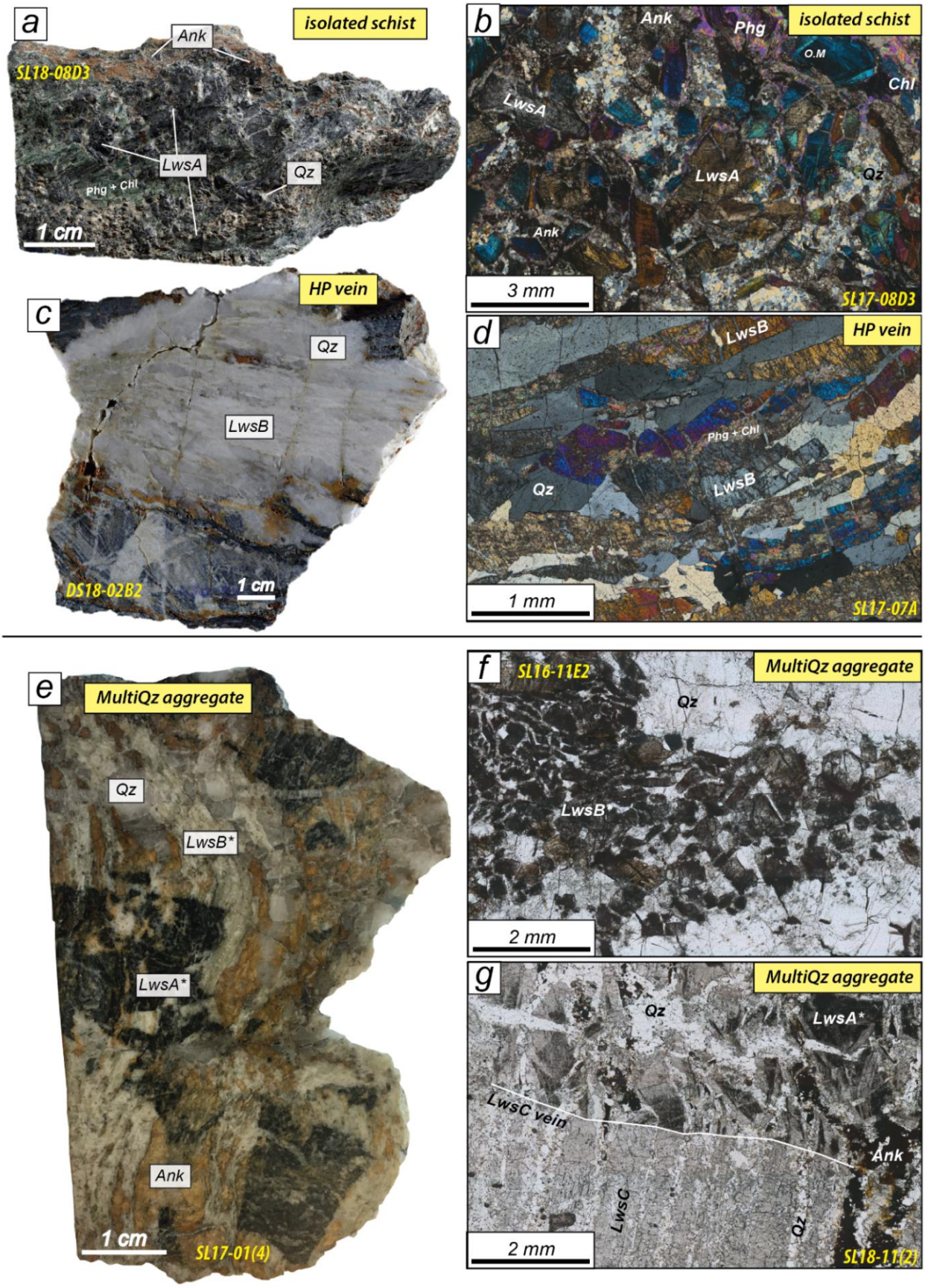


Figure 3. Selected lawsonite-bearing samples. Corresponding sample names are reported for each (a) Isolated schist enriched in LwsA crystals, which are black and associated with ankerite (Ank) and quartz (Qz). Note the peculiar presence of chlorite (greenish mineral observed top left of the sample). (b) Polarized microscopy image of LwsA bearing schist. (c) LwsB-bearing vein where almost no ankerite is observed. (d) Polarized microscopy image of LwsB vein where quartz is associated with LwsB. (e) Multiquartz aggregate hand specimen in which several thick-sections have been made, lawsonite contained in the pelitic fragments are referred as LwsA* and lawsonite contained in the quartz-rich vein is referred as LwsB* to avoid confusion between these minerals and LwsA, LwsB observed elsewhere. (f) LwsB* cumulate in a vein from a multiquartz aggregate. (g) LwsA* observed in the pelitic fragment where a LwsC vein crosscut the schist.

3. ANALYTICAL METHODS

3.1. Bulk-rock geochemistry

Samples were crushed very finely (< 2µm) in an agate mortar. Sample powders were weighed, heated for 1h at 1100°C and weighed again to calculate loss of ignition and to ensure destruction of organic matter. Powders were dissolved at 80°C in closed beakers with HNO_3 and HF overnight. For analysis of major elements, $B(OH)_3$ was introduced quickly after opening to avoid loss of silica. Further dilution was carried out with 2% HNO_3 before analysis. Both major and trace element compositions were analyzed at ALIPP6 (Sorbonne Université) using an ICP-OES spectrometer (Agilent 5100 HVDV) for major elements and an ICP-MS/MS (Agilent 8800) for trace elements. Calibration was made using a set of international and in-house standards (RGM-1, BIR-1, AGV-2, LIP, M77-2, GSN, COS, BHVO-2). To characterize the major element budget of these rocks, 10 oxides were measured (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O and P_2O_5). A total of 37 minor and trace elements were selected for this study (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Ta, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Th and U).

3.2. Major element analysis and chemical mapping of lawsonite

Major element analysis of lawsonite crystals has been carried out at CAMPARIS (Sorbonne Université, Paris) with a CAMECA SX-FIVE electron microprobe and the data reducing method of Pouchou and Pichoir (1991). Analytical conditions were 15 kV-10 nA in WDS mode for analysis of major elements. Conditions were changed to 25 kV-100 nA when measuring minor elements (Sr, Ti, Cr and Ce). Fe_2O_3 (Fe), $MnTiO_3$ (Mn, Ti), diopside (Mg, Si), Cr_2O_3 (Cr), SrSi (Sr), orthoclase (Al, K), anorthite (Ca) and albite (Na) were used as standards for calibration of elements in parentheses. Qualitative element mapping was carried out with a SUPRA-55VP SEM at ISTeP (Sorbonne Université, Paris) in energy-dispersive spectroscopy (EDS) mode at 15 keV acceleration voltage, 30

nA beam current with a dwell time of 256 µs, analyzing each area up to 10 times for increased signal/noise ratio.

3.3. Trace element analysis of lawsonite

Trace element lawsonite contents were measured at ALIPP6 (ISTeP, Sorbonne Université, Paris), using a laser ablation ICP-MS/MS (Teledyne Analyte G2 193 nm ArF excimer laser ablation system coupled to an Agilent 8800 ICP-MS/MS) on polished thick sections (100 µm). Lawsonite crystals were ablated for 60 s (frequency of 8 Hz) in a He atmosphere using a 40 µm beam and a laser fluency of 3.54 J/cm^2. Background was measured 18 s before and after sampling ablation. Standardization was carried out using BCR2-G international glass standard, and ^{27}Al as internal standard obtained from EPMA analyses. Instrument drift and accuracy were controlled with repeated analyses of the international standards ATHO-G and BHVO2-G. Each and every ablation pattern was verified with an in-house Excel spreadsheet to check for absence of impurities and/or inclusions during ablation (89 analyses were discarded out of 400).

4. GEOCHEMICAL RESULTS

4.1. Bulk rock geochemistry

Several calcschists types have been identified along the transect (lithologies 1 to 5; Figs. 1d, 4a) ranging from pelitic horizons to more carbonated horizons. Bulk geochemistry reflects this classification (Table X, Figs. 4a, b). Pelitic horizons (DS18-02C; type 1) contain > 25 wt.% of Al_2O_3 and < 10 wt.% of CaO, whereas carbonate-rich calcschists (GL18-06; type 4) contain up to ~60 wt.% of CaO and ~5 wt.% of Al_2O_3. Type 2 calcschists contain between 15 and 25 wt.% of Al_2O_3 and 10-25 wt.% of CaO, whereas more carbonated type 3 calcschists contain 7 to 15 wt.% of Al_2O_3 and 25 to 50 wt.% of CaO as shown in Fig. 4a. A chemical classification is obtained based on the ACF diagram

(Fig. 4b) where compositions evolve gradually between the two endmembers. These rocks exhibit similar FeO contents around 20% (Fig. 4b), except one sample described below.

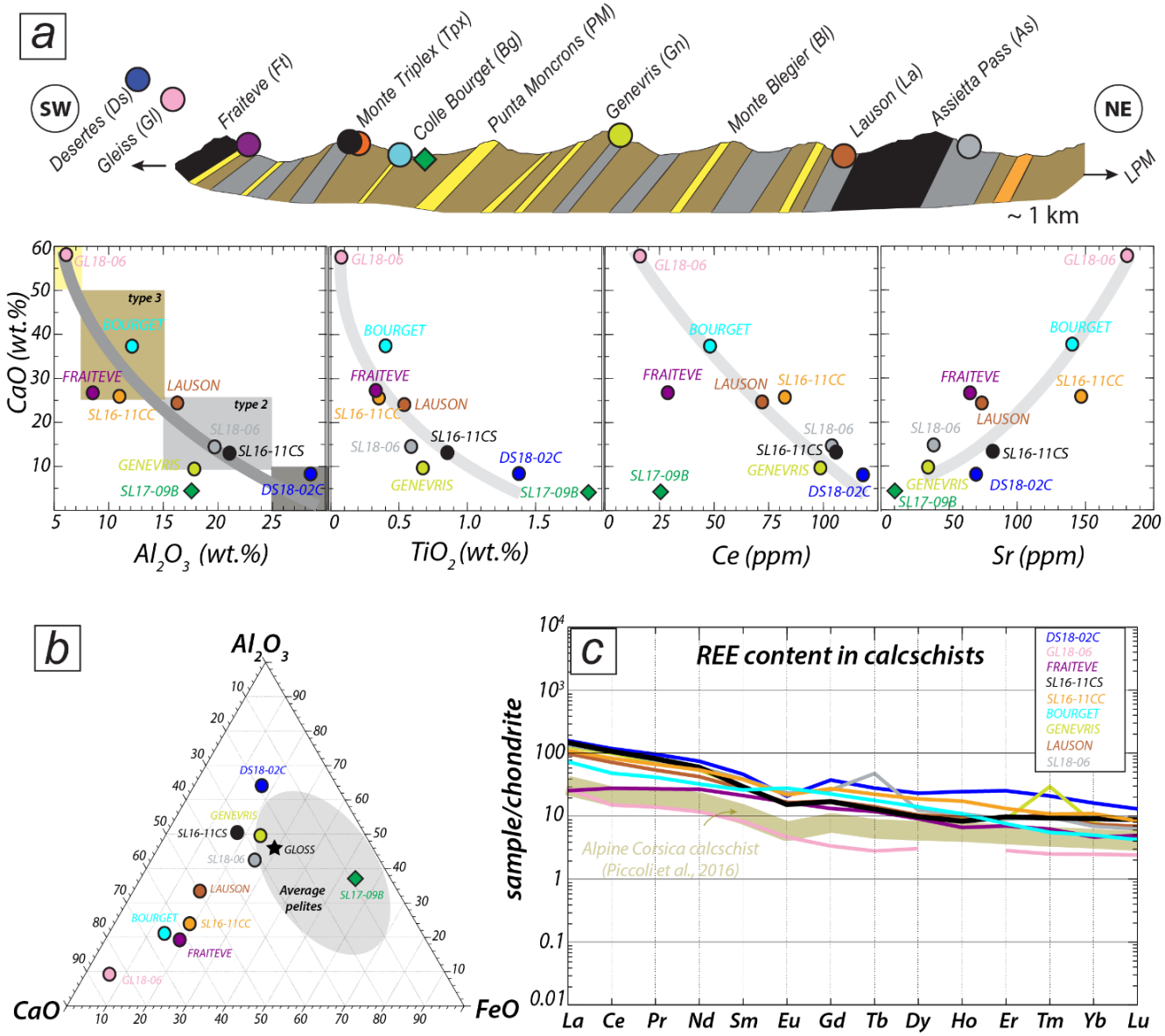


Figure 4. Bulk rock geochemestry. (a) Contents of Al_2O_3 (wt.%), TiO_2 (wt.%), Ce (ppm) and Sr (ppm) versus CaO (wt.%) for the different calcschist types. The cross-section (Fig. 1d) is reported to ease reading. Color code is the same that for the sites of interest presented in Fig. 1b. (b) ACF diagram where the selected bulk rocks mainly plot between CaO and Al_2O_3. (c) Trace element content in lanthanides for each bulk rock. Corsican Schistes Lustrés have been added for comparison (after Piccoli et al., 2016)

At first order, TiO_2 and Ce are anti-correlated to CaO content (as for Al_2O_3) but Sr is positively correlated to CaO content (Fig. 4a). TiO_2 is a major component of these rocks (0.1-1.9 wt.%), and is more concentrated in type 1 pelitic lithologies (> 1 wt.%) than in type 2 (0.5-1 wt.%) or type 3 and 4

(< 0.5 wt.%) more carbonated rocks. Most of the calcschists analyzed here contain less than 100 ppm of Sr (types 1, 2) but Sr reaches 180 ppm in type 4.

The most pelitic type 1 and type 2 calcschists are generally the most concentrated in LREE (Ce > 100 ppm in Fig. 4a) while the lowest concentrations are found in type 4 calcschists (Ce < 25 ppm, Fig. 4a). Chondrite-normalized REE patterns (Fig. 4c) show similar decreasing trends from LREE to HREE for all calcschists with La/Yb ratios around 20 and slightly negative Eu anomalies (except for the Bourget sample). These patterns compare well with that of Corsican calcschists metamorphosed around 500-550 °C and ~ 2.3 GPa reported by Piccoli et al. (2016). However, Al_2O_3-rich calcschists from our study (types 1 to 3) are one order of magnitude richer in REE (Fig. 4c).

Sample SL17-09B (metamorphosed pillow) shows higher FeO (up to 55 wt.%, Fig. 4b) and TiO_2 (~2 wt.%) contents than other calcschists, but lower amounts of CaO (5 wt.%), Ce (25 ppm) and Sr (~10 ppm; Fig. 4a).

4.2. Lawsonite geochemical signature (major and trace elements)

4.2.1. Minor and trace element in lawsonite types

In-situ lawsonite compositions are provided in Table X and presented in Fig. 5 (normalized to C1 chondrite, McDonough and Sun, 1995) for each lawsonite type and each locality.

Dark LwsA crystals in isolated schist from Triplex area (SL17-08D3, Fig. 5a) display high values for U, Th and REE. Large ion lithophile elements (or LILE; K, Cs, Rb, Ba, Pb, Sr) display large variations between samples and have in common that Pb and Sr contents are high (10 to 100 times chondritic values) and other LILE are much lower (down to 10^{-3} chondritic values). The dispersion is much lower for Pb and Sr than for other LILE. High field strength elements (or HFSE; Zr, Ti, Y, Hf) are also hugely variable: Zr content varies over four orders of magnitude, Hf and Y over three, Ti over

two. These lawsonite crystals show peculiar REE patterns, with marked enrichment in LREE content for some, leading to a four order of magnitude dispersion. HREE are also scattered but contained between 10 and 1000 times the chondritic values. Two signatures appear: LREE-enriched LwsA with a negative slope from LREE to HREE (La/Yb ~ 100), and LwsA with flat to curved REE profiles with inflexion point around Gd. Metallic elements (Fe, Mn, Cr and Ni) are generally low with small dispersion.

LwsB in isolated quartz-bearing veins from both Triplex (SL17-07A, Fig. 5b; SL17-03B, Fig. 5f) and Desertes (DS18-02B2, Fig. 5g) shows very similar patterns for most elements. LwsB globally shows less dispersion than LwsA, except for LILE in SL17-07A that compare well with those of LwsA. U and Th values are either comparable to those in Lws A (Figs 5f, g) or lower (between 10 and 200 times chondritic values in SL17-07A). Pb values are comparable to those of LwsA, and Sr is slightly higher in LwsB (up to 1000 times the chondritic values). For HFSE, Zr and Hf values are lower than in LwsA (10^{-1} to 10^{-2} chondritic values) while Ti is similar (1-10, Fig. 5b). However, LwsB from

Desertes show higher contents in LILE and HFSE than those from Triplex (Figs. 5b,f,g). REE patterns show a slightly negative slop from LREE to HREE, as commonly observed in lawsonite (ref Vitale ? Fornash?). These patterns are consistent with part of LwsA patterns in isolated schist (Fig. 5a). A small positive anomaly in Eu is observed in sample SL17-07A only (Fig. 5b). Metallic element contents in LwsB from Triplex are comparable to those in LwsA crystals, although Ni is systematically very low (Figs. 5b, f). All metallic elements are higher in LwsB from Desertes (Fig. 5g).

Lawsonite crystals in multiquartz aggregates (LwsA* and LwsB*) show compositions globally similar to those of LwsA and LwsB, respectively (Figs. 5c, d, e, i). LILE and HFSE contents are globally consistent with similar variability between lawsonite types (LwsA* are comparable to LwsA and LwsB* to LwsB). Yet LwsA* and LwsC from multiquartz aggregate SL17-01(4) (Fig. 5e) show

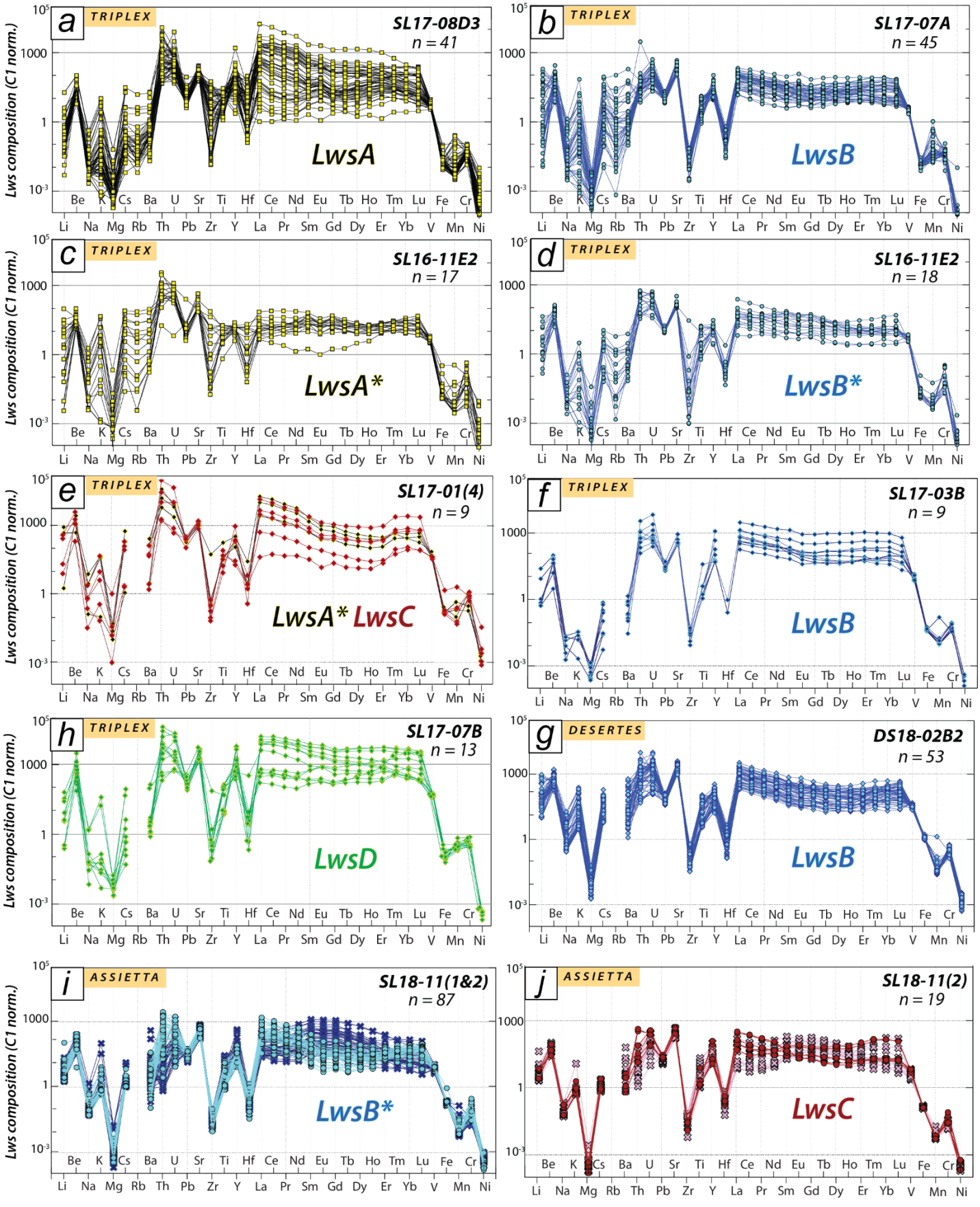


Figure 5. Trace element contents for each lawsonite types. The values are normalized the McDonough and Sun., (1995) chondrite (C1). Sample names and number of analysis performed are given in top right, and location is given in top left of each diagram

higher values of LILE, U, Th an all metallic elements (Cr in particular) than LwsA in isolated schist and other LwsA*. REE patterns are slightly more different. While LwsA* and LwsC from multiquartz aggregate SL17-01(4) (Fig. 5e) show pronounced spoon-shaped REE patterns similar to some of LwsA in isolated schist, LwsA* from sample SL16-11E2 (Fig. 5c) displays flat REE patterns around 10 to 100 times chondritic values, with one crystal showing a spoon-shaped REE pattern. Part of LwsB* crystals show REE patterns consistent with LwsB patterns, i.e., with a slight negative slope and slightly curved. However, other LwsB* crystals rather show a convex shape (i.e., richer in MREE; Figs. 5d, i). In the multiquartz aggregate from the Assieta Pass, LwsC crystals show trace element patterns very close to those of neighboring LwsB*, with both spoon-shaped and convex REE patterns (Fig. 5j).

In sample SL18-11(1) from the Assieta pass, LwsB* crystals in monomineralic veins also have patterns similar to those of LwsB elsewhere, while LwsB growing with ankerite (Fig. 5h) reveal a different geochemical group characterized by convex REE patterns (MREE enriched compared to HREE and LREE).

LwsD crystals (SL17-07B, Fig. 5f) show trace element patterns globally similar to those of LwsA and LwsA*, with somewhat higher Sr and Y values that can reach 2000 times chondritic values. Values for LILE, U, Th and all metallic elements are as high as for LwsA* and LwsC in multiquartz aggregate SL17-01(4) described above. Part of LwsD crystals show relatively flat patterns from LREE to MREE and an enrichment of HREE starting from Ho, resulting in La/Yb ~10^{-2}. These patterns are similar to some of LwsA* and LwsC in multiquartz agregate SL17-01(4). The other half of LwsD crystals are rather comparable with the most REE-enriched LwsA crystals in isolated schist (Fig. 5a).

Overall, two major points appear in light of expected lawsonite composition from the literature: enrichment in some elements (LREE, U, Th, Pb, Sr) stands out in particular in LwsA, LwsA* and LwsD crystals; and the dispersion of analyses is huge, even in a single sample. To provide a petrologic

explanation for these two points, the distribution of trace elements in lawsonite crystals has been mapped at micrometric scale for selected key elements. Results are presented below according to lawsonite type.

4.2.2. Trace element distribution in lawsonite crystals

In these maps, it is noteworthy that detection limits may be close to, or above, trace element contents in domains where these elements are depleted, especially for Ce and La: zoning is confidently identified in parts of the crystals, but in depleted domains, information is restricted to "depletion". Corresponding extended trace element patterns are given for LA-ICP-MS spot analyses next to maps for comparison.

4.2.2.1. Lawsonite composition in isolated schist (LwsA)

Five areas have been analyzed in a pelitic schist (sample SL1708D3, LwsA, Fig. 5a), three of them (referred to as C1, C3 and C4 here) are presented in Figs. 6 and 7 (localization on the thick section in Sup. Mat. 1). These dark LwsA crystals present hourglass zoning, easily recognized on Ti maps (Figs. 6a, b). Crystals may exhibit both sides of the hourglass (Fig. 6b) and only one (Fig. 6a) due to their orientations. In maps of Figs. 6a and 6b, hourglass zoning is observed for Ce and La, with enriched domains similar to Ti (spots 30 to 35 in C1; spots 13, 14, 16 and 18 in C4) whereas Al appears anti-correlated in these domains (C1, Fig. 6a). Ce and La also show enrichment in angular sectors in the center of lawsonite crystals, again anti-correlated to Al (Fig 6a) but not linked to specific Ti enrichments (near spots 37 and 29 in Fig. 6a, and near spot 15 of Fig. 6b), sometimes correlated to Cr enrichment (Fig. 6b).

Ti-rich hourglass domains on Fig. 6a (blue dots 30 to 35; Fig. 6c) show the highest concentrations in Ti, Zr and Hf and the lowest concentrations in Sr, Y and Mn. REE patterns also show

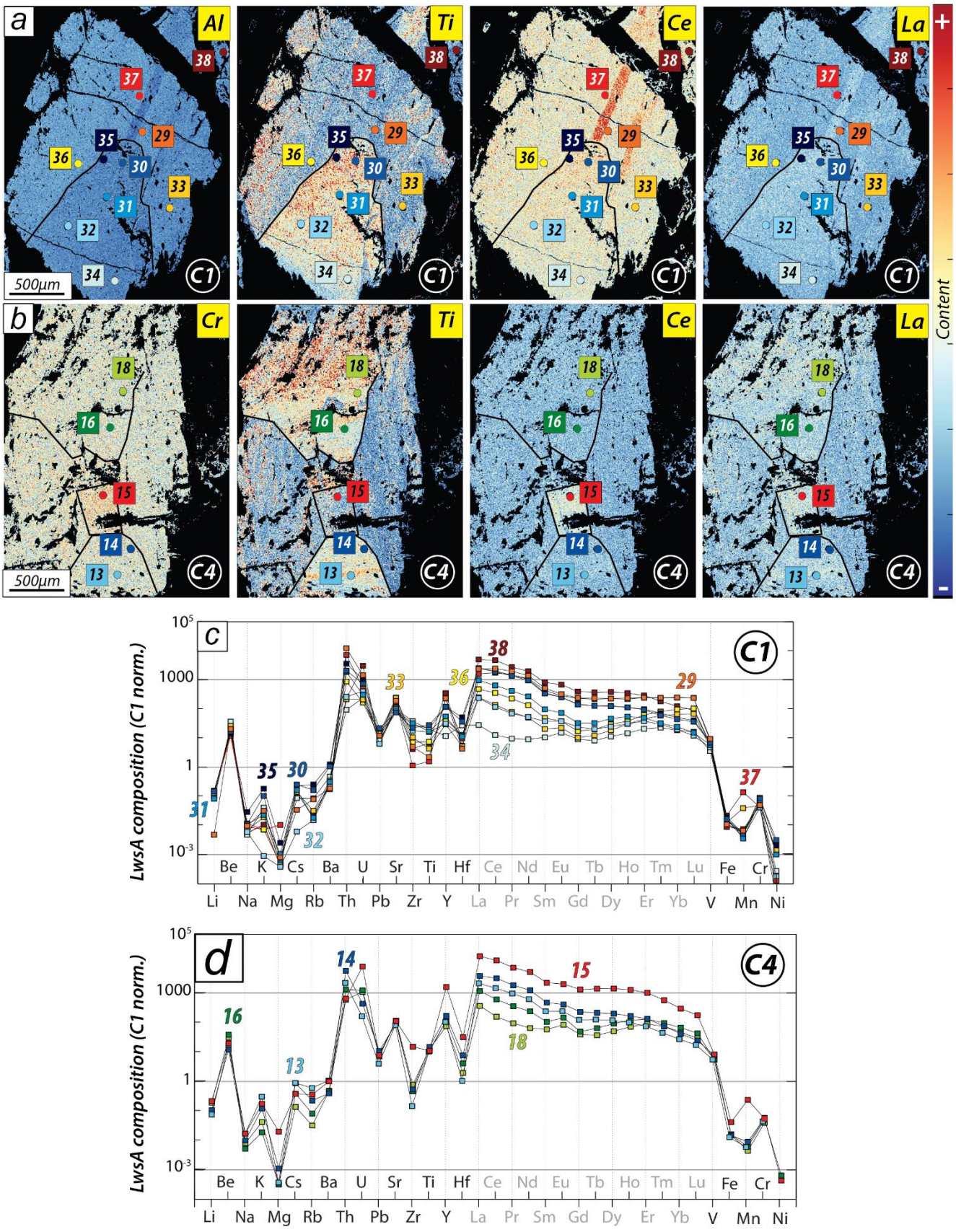


Figure 6. Trace element repartition in LwsA. (a) Element maps for Al, Ti, Ce and La where all the analysis locations are reported in colors (ranging from 30 to 38). This LwsA probably exhibits only one side of an hourglass sector zonation. Relative content colorbar is on the right side. (b) Hourglass sector zoned LwsA seen on the element maps of Cr, Ti, Ce and La. The hourglass sectors are enriched in Ti and maybe in Ce and La, whereas Cr is concentrated in a square shape core in between the hourglass. Analysis are reported in colors (ranging from 13 to 18) (c) and (d) are the corresponding trace element analysis patterns (normalized to C1). See the text for comparison

large variations whether in or out the Ti-enriched domains in terms of slope and absolute value. While barely seen on maps (Figs. 6a,b) due to detection limits, core to rim variations appear superimposed over the hourglass domain, in particular in Ti-rich domains (e.g., blue curves 30 to 35 on Fig. 6c, blue and green curves on Fig. 6d): LREE content decreases from core to rim, while HREE values remain almost constant, which tends to flatten the REE pattern slope and generates spoon-shaped patterns. Ti also tend to decrease from core to rim in Fig. 6a, while in Fig. 6b complex Ti-enriched/depleted bands alternate from core to rim. In crystal core, (spot 15) the Ce-enriched Ti-depleted domain shows the highest U, Zr, Y, Hf, REE, Fe, Mn and Cr contents.

The LwsA crystal investigated in the third area (Fig. 7) shows intricate zoning as tentatively illustrated on Fig. 7b. Overall, Ti and Sr maps (Fig. 7a) show a lawsonite core (spots 1 and 8) overgrown by Ti-enriched lawsonite, itself rimmed by a Ti-poor, Sr-rich lawsonite border (green and blue zones on Fig. 7b, respectively). In the lawsonite core, hourglass zoning is observed with two domains: Ti-enriched (dots 01 and 08) and Sr-enriched (depleted triangle-shaped domain immediately below). Additionally, the Ti-rich domain shows variable Ti content (Fig. 7a), the lowest contents in Zr, Hf and Ni, and low LREE contents (spots 01 and 08, Fig. 7c). The overgrowing lawsonite (spots 2 to 9) is globally Ti-rich and Sr-poor with much dispersion and patchy domains. LA-ICP-MS analyses in this zone (spots 02, 03, 07, 09) show variable amounts of LREE, with almost similar HREE contents, resulting in flattened and curved patterns similar to those observed in Figure 6. Finally, the Sr-rich Ti-poor border (spots 10 and 12) rimming LwsA (Fig. 7b) is enriched in Y and HREE, showing spoon-shape REE patterns as observed in Fig. 6c, d.

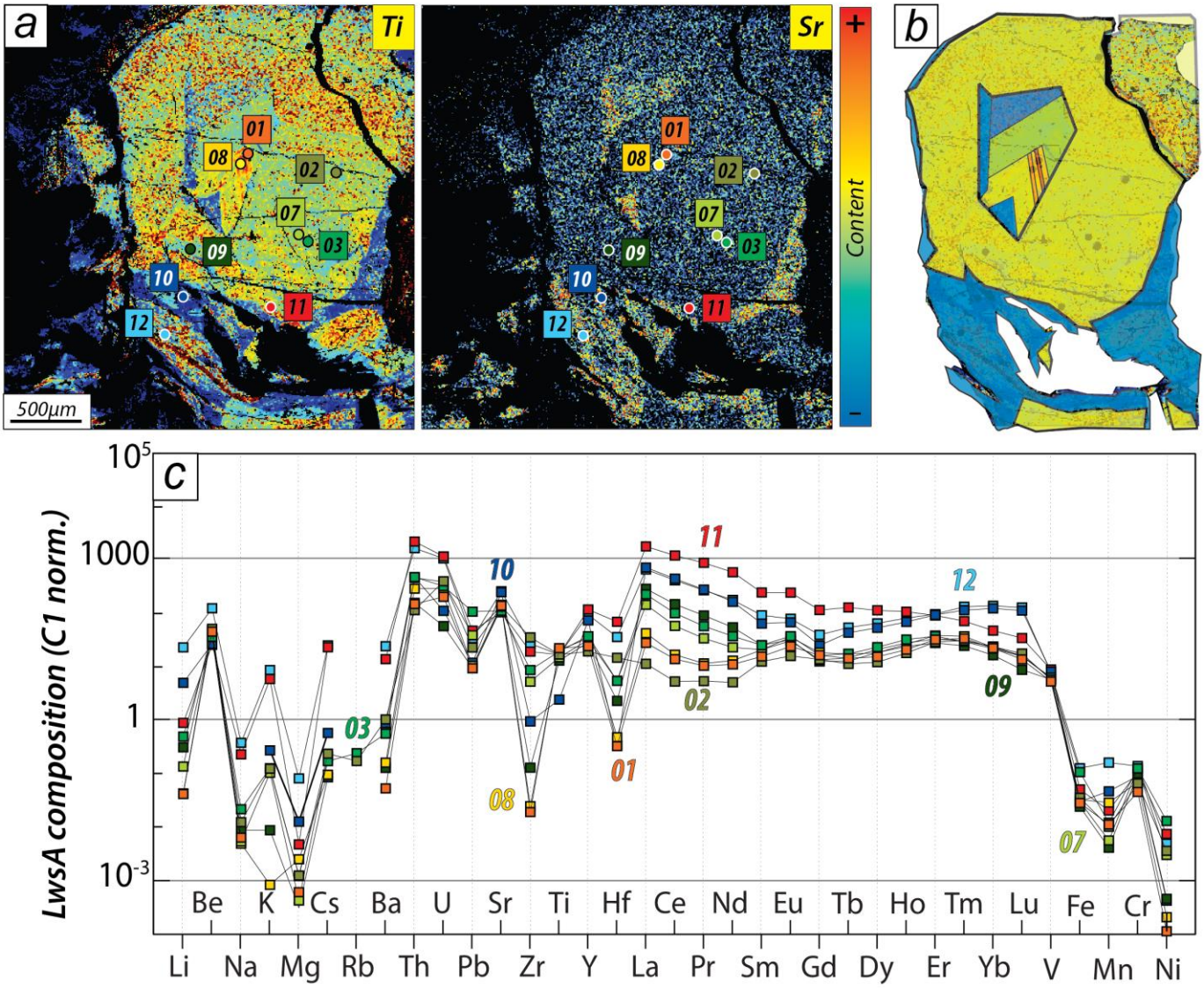


Figure 7. LwsA evidencing complex textural features. (a) Element maps of Ti and Sr, the qualitative content is given on the colorbar on the right. All the analysis spots are reported in colors (ranging from 02 to 12). (b) Interpretative sketch based on the element maps deciphering the complex zonation recorded in this LwsA. (c) Associated trace element contents (normalized to C1)

4.2.2.2. Lawsonite composition in quartz-rich veins (LwsB)

Cream-colored LwsB crystals have more homogeneous composition than LwsA crystals. None of the investigated LwsB crystals (see Sup. Mat. 2) display hourglass zoning. Nevertheless, zoning has been identified in LwsB crystals as presented on figure 8.

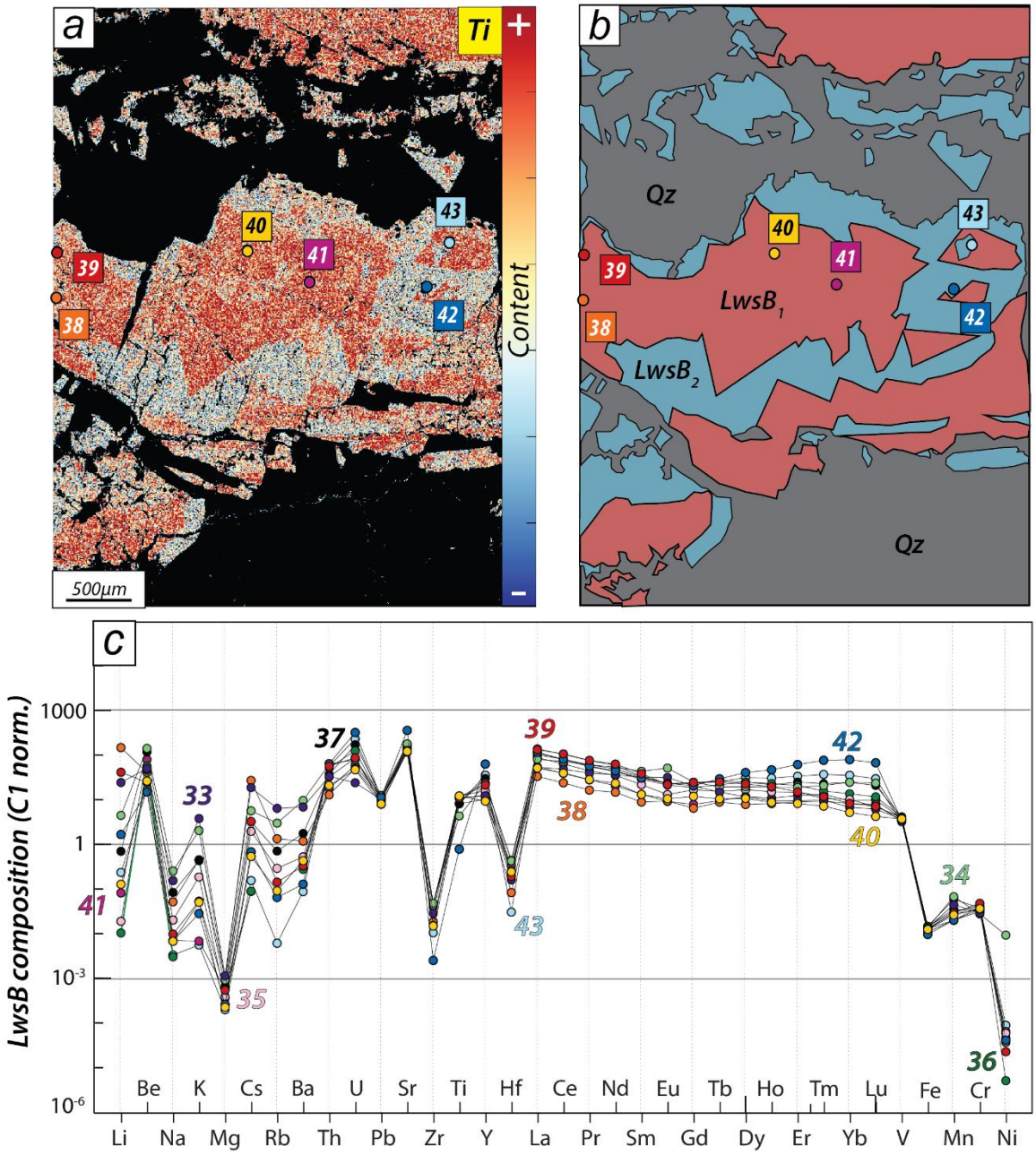


Figure 8. LwsB zoning. (a) Element map of Ti illustrating two distinct LwsB generations. Colorbar on the right. All the corresponding analyses spots are reported in colors. (b) Interpretative sketch of the Ti map. (c) Corresponding trace elements patterns (normalized to C1)

The Ti map (Fig. 8a) features angular Ti-rich domains in crystal cores (LA-ICP-MS spots 38 to 41) surrounded by Ti-depleted rims (dots 42 and 43). These differences are highlighted on Fig. 8b, it is tempting to interpret these as successive generations of lawsonite. The Ti-poor crystals are enriched in U, Sr, Y and HREE compared to the Ti-rich crystals (Fig. 8b).

4.2.2.3. Lawsonite composition in multiquartz aggregates (LwsA & LwsB*)*

Figure 9 shows LwsA* and LwsB* from multiquartz aggregate SL16-11E2 from Triplex. LwsB* shows the same features as LwsB with Ti-rich cores (Fig. 9a) and Ti-depleted borders that correspond to the highest Sr contents (Fig. 9b). Other trace element composition and distribution (Fig. 9b) compare also well to LwsB.

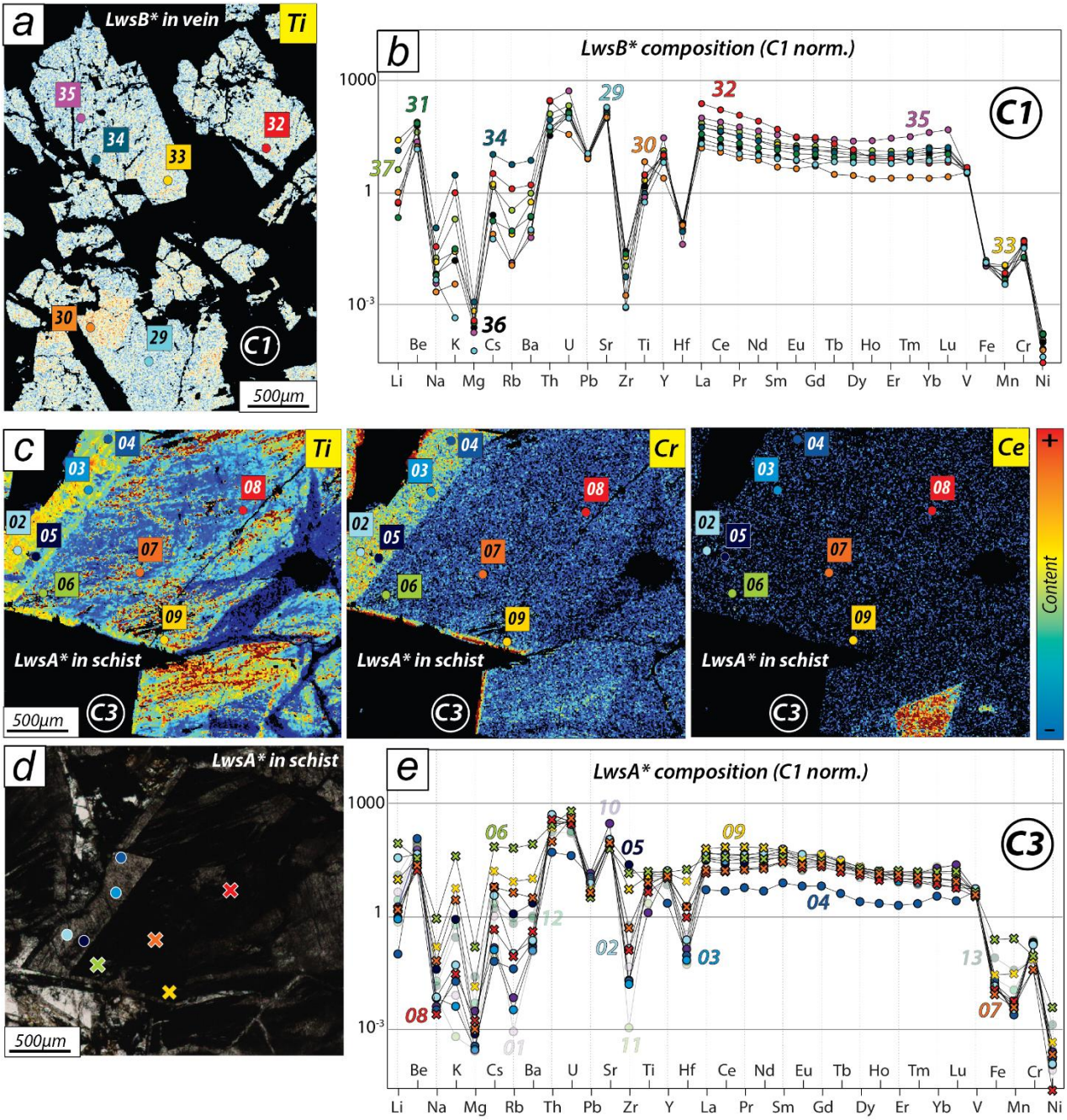


Figure 9. Trace element in lawsonites from a single multiquartz aggregates. (a) Element map of Ti in LwsB*, analyses spots are located. (b) Trace element content of LwsB* (normalized to C1). (c) Elment maps of Ti, Cr and Ce of a LwsA* crystal (d). Qualitative color bar is given on the right. Analyses spots are located on the maps. (e) Trace element contents of LwsA* (normalized to C1)

In the inclusions of pelitic schist (see Sup. Mat. 3), LwsA* crystals are often overgrown by more translucent borders (Fig. 9d) enriched in Ti and Cr (Fig. 9c) but not in Ce (spots 2 to 5, Fig. 9c). LwsA* cores (dots 06 to 09) show heterogeneous and patchy Ti-zoning, and are globally enriched in most LILE (and HSFE to a lower extent) but depleted in Pb and Sr (Fig. 9e). A Ce-rich domain in a crystal core is also observed as for LwsA in figures 6a, b.

5. DISCUSSION AND GEOLOGICAL IMPLICATIONS

5.1. Distribution of trace elements in lawsonite types

Lawsonite is known to easily incorporate trace elements in its structure owing to multiple potential substitutions on Si, Al and Ca sites, the latter being easily deformed (Ueno et al., 1999; Dubacq et Plunder, 2018). Itoigawaïte has been recognized as the Sr equivalent of lawsonite, where Sr occupies the Ca site (Miyajima et al., 1999), suggesting extensive solid solution between the two.

In the following, we identify systematic correlations between elements, allowing identification of mechanisms controlling variations in lawsonite composition. Importantly, none of the observed composition variations appear linked to varying pressure-temperature conditions. Rather, these variations seem linked to competing out-of-equilibrium processes and transient system opening, when not analytical. We choose to emphasize the problem of contamination from white mica, which is probably met by many studying lawsonite.

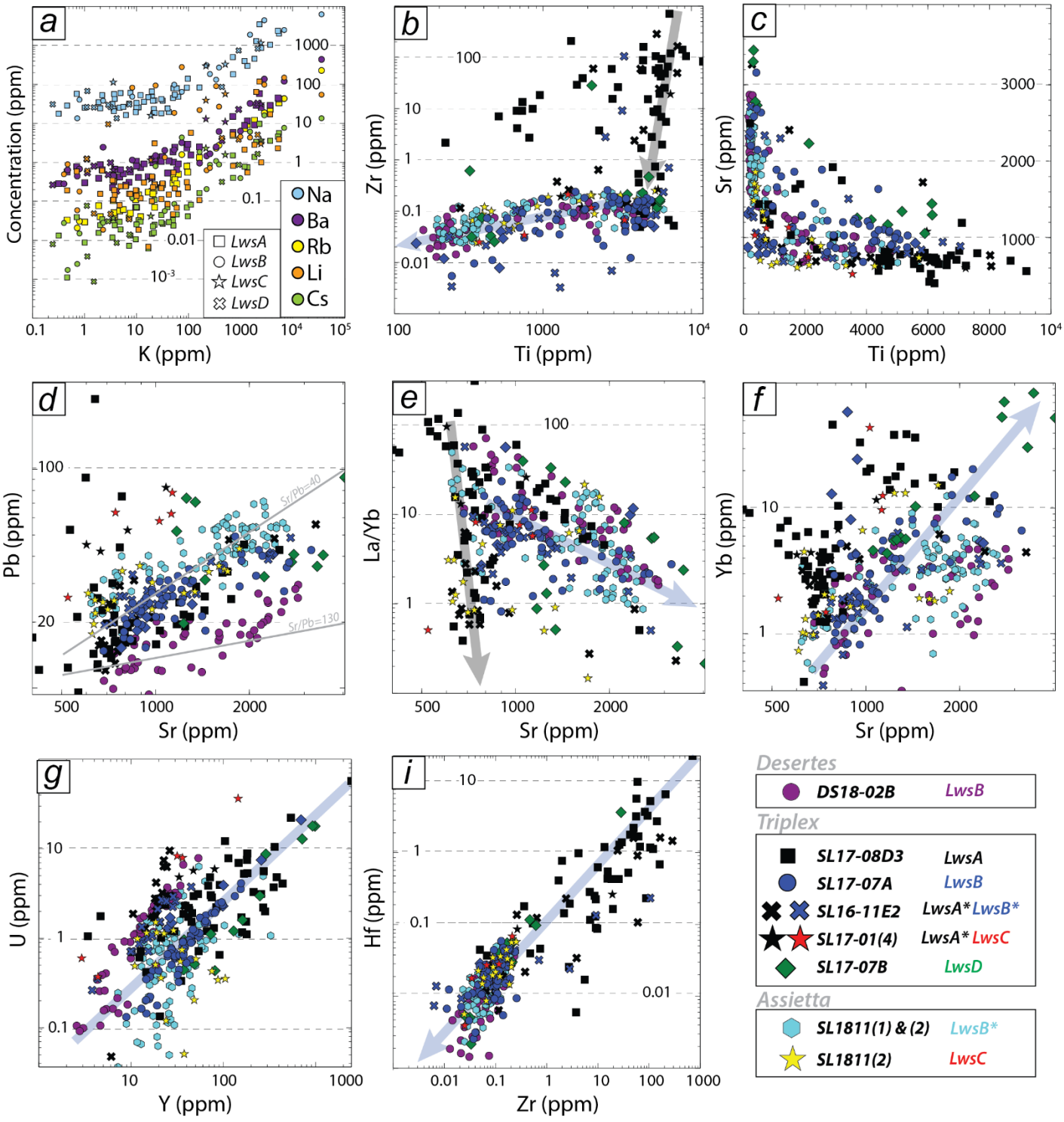


Figure 10. Comparison of the several lawsonite types identified in this contribution.

5.1.1. Univalent cations and white mica contamination

A strongly positive correlation between K content and Na, Ba, Rb and Cs contents is observed (Fig. 10a). These elements are classically enriched in white mica, in substitution of K. As lawsonite is generally devoid of K, these specific enrichments are attributed to white mica contamination (see also Whitney et al., 2020). Even if each lawsonite ablation pattern has been carefully treated to detect contamination (see analytical methods), the optical control on lawsonite crystals remains limited during ablation. Consequently, small mica inclusions may have been ablated with lawsonite, leading to apparent enrichment of Na, Ba, Rb and Cs. Significant white mica contamination appears limited to these elements as no other correlation with K is observed. Therefore, interpretation of analytical results does not incorporate Na, K, Ba, Rb and Cs in the following. Li appears to show a positive correlation with K, yet much weaker than for other univalent ions (Fig. 10a).

5.1.2. Hourglass sector zoning

Hourglass zoning, observed in LwsA only, dramatically affects Ti (Figs. 6a, b, 7a). Ti-rich domains also correspond to high LREE concentrations, as illustrated on Ce and La maps (Figs. 6a, b), and to Zr and Hf enrichments (Fig. 6c). Preferential incorporation of Ti and LREE is commonly observed in metasedimentary lawsonite (Ueno et al., 1999; Martin et al., 2011; Vitale-Brovarone et al., 2014), while Ti and Fe hourglass zoning are reported for lawsonite in mafic rocks (Fornash et al., 2019). Hourglass zoning has first been observed in magmatic clinopyroxene and metamorphic staurolite (Hollister, 1970; Hollister and Gancarz, 1971; Dowty, 1976) and appears restricted to specific mineral groups, including metamorphic tourmaline (Van Hinsberg et al., 2006,). Hourglass zoning is attributed to differential uptake of elements on the faces exposed to fluids (Van Hinsberg et al., 2006). Dowty (1976) showed that this preferential incorporation is controlled by the crystal structure: some elements show a higher affinity with some crystal faces due to electrostatic

interactions, increasing their adsorption during growth. Hourglass zoning has therefore been identified as an out-of-equilibrium feature, linked to rapid crystallization (Vitale-Brovarone et al., 2014).

5.1.3. Concentric growth zoning

In Ti-enriched domains, concentrations of Ti and LREE are not constant. LREE are observed to decrease from core to rim, resulting in flattened REE patterns (Figs. 6c, d). Ti also decreases from core to rim in Fig. 6a. These core-to-rim depletions, also observed in tourmaline by Van Hinsberg et al. (2006), are interpreted as reflecting a reservoir effect potentially taking place in closed-system, as for the classical Mn bell-shaped zoning in prograde garnet sometimes referred to as "garnet fractionation" (Tropper and Recheis, 2003; Kohn, 2005; Dubacq et al., 2019). Here concentric zoning is observed for notoriously immobile elements (large tri and quadrivalent cations) in lawsonite from pelitic parts (with the lowest permeability) after low-temperature crystallization (180 to 300°C), therefore assuming at least transient closed-system behavior is reasonable, and backed by previous studies (Henry et al., 1996; Cook-Kollars et al., 2014; Lefeuvre et al., 2020). The lack of systematics between cores and rims reflects the transient character, with homogenization over small lengthscales in isolated parts of the schist. In other words, LwsA preferentially incorporates mobilized Ti and LREE to its hourglass domains, but these elements may not be distributed homogeneously at the same time in the surrounding schist over tens of centimeters.

This effect is also found for Zr and Hf (Figs. 10b, i), but again only for LwsA in isolated pelitic schists.

The combination of hourglass zoning and of the reservoir effect explains the dramatic variations in La/Yb ratios in LwsA crystals (Fig. 10e). Most of available LREE are incorporated to Ti-enriched domains of LwsA while HREE contents remain globally stable (Figs. 6c, d, 7c).

5.1.4. Interface coupled dissolution-precipitation

A third feature observed on lawsonite chemical maps in the schistose parts (LwsA and LwsA*) relates to patchy zoning, consisting of enriched or depleted domains for some trace elements, cross-cutting homogeneous or differently zoned domains for other elements. This is best seen on the Ti map of LwsA* in Fig. 9c, where thin Ti-depleted domains are found together with hair-like Ti-enriched domains with a vague preferential orientation. Patchy Ti zoning is also observed for LwsA, either in the hourglass domain (Fig. 6b) or in overgrowths (Fig. 7a). Ce, La and Cr also show patchy or angular zoning in LwsA (Figs. 6a, b) and LwsA* (Fig. 9c). This contrast with hourglass zoning and concentric growth zoning in that the domains appear blurry and not linked to crystal axes. The domains cannot be attributed to contamination as depleted and enriched domains alternate (Figs. 6a, 6b, 9c). Interpretation for these patchy domains involves faster crystal growth than homogenization of Ti (or Cr, Ce, La) in the fluid feeding the crystal in grain boundaries. This has been recognized as interface-coupled dissolution-precipitation, a mechanism leading to spectacular zoning in many mineral groups (including carbonates, apatite, chloritoid, clinopyroxene and garnet) in all metamorphic grades (Martin, 2009; De Andrade et al., 2014; Ruiz-Agudo et al., 2014; Ague and Axler, 2016; Renard et al., 2019; Figowy et al., 2020). This mechanism is not observed in LwsB (grown from fluids in veins), where element mobility is likely much higher than in schistose parts and where crystals grow with much more open space as the veins open in mode II (Lefeuvre et al., 2020). Interface-coupled dissolution-precipitation may lead to zoning reflecting the distribution of elements before crystallization of neoblasts, as suggested by Martin (2009). Combined to sensitivity on element mobility, interface-coupled dissolution-precipitation will therefore lead to decoupling of poorly mobile elements from one another (variably affected) and from more mobile elements (unaffected). Here, this translates as adding noise to correlations with Ti (Fig. 10).

5.1.5. Lawsonite overgrowths and system opening

Both LwsA in isolated schist and LwsB and LwsB* in HP veins and multiquartz aggregates respectively show overgrowths with chemical fingerprints (Figs. 7b, 8b, 9a). Overgrowths are Ti-depleted (Figs. 7a, 8a, 9a) but Sr, Y and HREE-enriched (Figs. 7a, c, 8c) whether found in veins or in schist. LREE contents in lawsonite overgrowths are variable but do not show clear systematic differences compared to cores (Figs. 7c, 8c, 9b). Textural relationships in veins show Sr-rich $LwsB_2$ crystallized around Ti-rich $LwsB_1$ cores (Figs. 8a, b, 9a).

Given that Sr is positively correlated to CaO in the bulk rocks and more concentrated in type 4, carbonate-rich calcschists (Fig. 4b), and considering that carbonates are the primary reservoir of Sr in these rocks, Sr-rich overgrowths are interpreted as evidence of opening of the system to carbonates via fluids.

5.2. Evolution of fluid circulation and element mobility lengthscale in the Schistes Lustrés metasediments

Trace element distribution and zoning patterns in the different lawsonite types give insight into the evolution of element mobility lengthscale and fluid distribution in the calcschists along lawsonite prograde crystallization sequence (schematized in Fig. 11).

LwsA (and LwsA*) in isolated schist appears first (Fig. 11a). Hourglass zoning indicates out-of-equilibrium incorporation for some trace elements, including Ti and LREE. Fine zoning in LREE and Ti shows very small-scale mobilization of poorly mobile elements via interface-coupled dissolution-precipitation. LREE core-to-rim depletion suggests progressive depletion in the surrounding fluid. All together, this explains the huge variability of trace element concentrations and the decreasing La/Yb ratios over time, correlating positively with Ti but negatively with Sr (Figs. 5a,

c, e, 10c, e). This is consistent with closed-system behavior and element transfer restricted to µm to mm scale. As LwsA starts crystallizing early in the Schistes Lustrés burial (0.4 GPa, 180°C; Lefeuvre et al., 2020), element mobility was likely restricted by both the small amount of available fluid at grain boundaries and low diffusivity at such low temperature. Sr-rich overgrowths suggest that the latest increments of LwsA crystallized from a fluid equilibrated with carbonates, and thus records system opening with increasing lengthscales of element transfer (Fig. 11b).

As lawsonite essentially occurs in thin pelitic layers alternating with thin carbonate-rich beds, Sr-rich overgrowths suggest that the fluid liberated by dehydration reactions (mostly among the pelitic fraction) was equilibrated at least at the dm-scale. The increase of element mobility lenthscale is likely due to larger fluid amount liberated by dehydration reactions, higher temperature and increasing deformation close to peak conditions (Fig. 11).

The case of LwsC and LwsD cannot be generalized due to a lack of data for these scarce lawsonite types. However, LwsC vein in multiquartz aggregate presents both similar mineral assemblage and similar trace element pattern than the neighboring LwsA* in the schist (Fig. 5e), and LwsD in the schist is very similar to LwsA and LwsA*. Both of them likely formed from the same local fluid transferring elements at small scale only.

The homogeneity of LwsB and LwsB* cores, which lack hourglass or patchy zoning (Figs. 8, 9a), suggest that fluids collected in veins allowed efficient homogenization and redistribution of elements. However, their different core and rim compositions (LwsB1 and LwsB2, Fig. 8b) also suggest an increasing distance of element transfer along LwsB crystallization. While Ti-rich cores record mm-scale transfer from the pelitic layers in which LwsB likely nucleated, Sr-rich rims fingerprint dm- to m-scale homogenization (at least) when LwsB veins extended and penetrated carbonate-rich horizons. This is in agreement with the incremental growth patterns of LwsB fibers in

these mode II opening veins (Lefeuvre et al., 2020). Trace element patterns of LwsB* in multiquartz aggregate recorded even more complex growth increments (Fig. 5i, j).

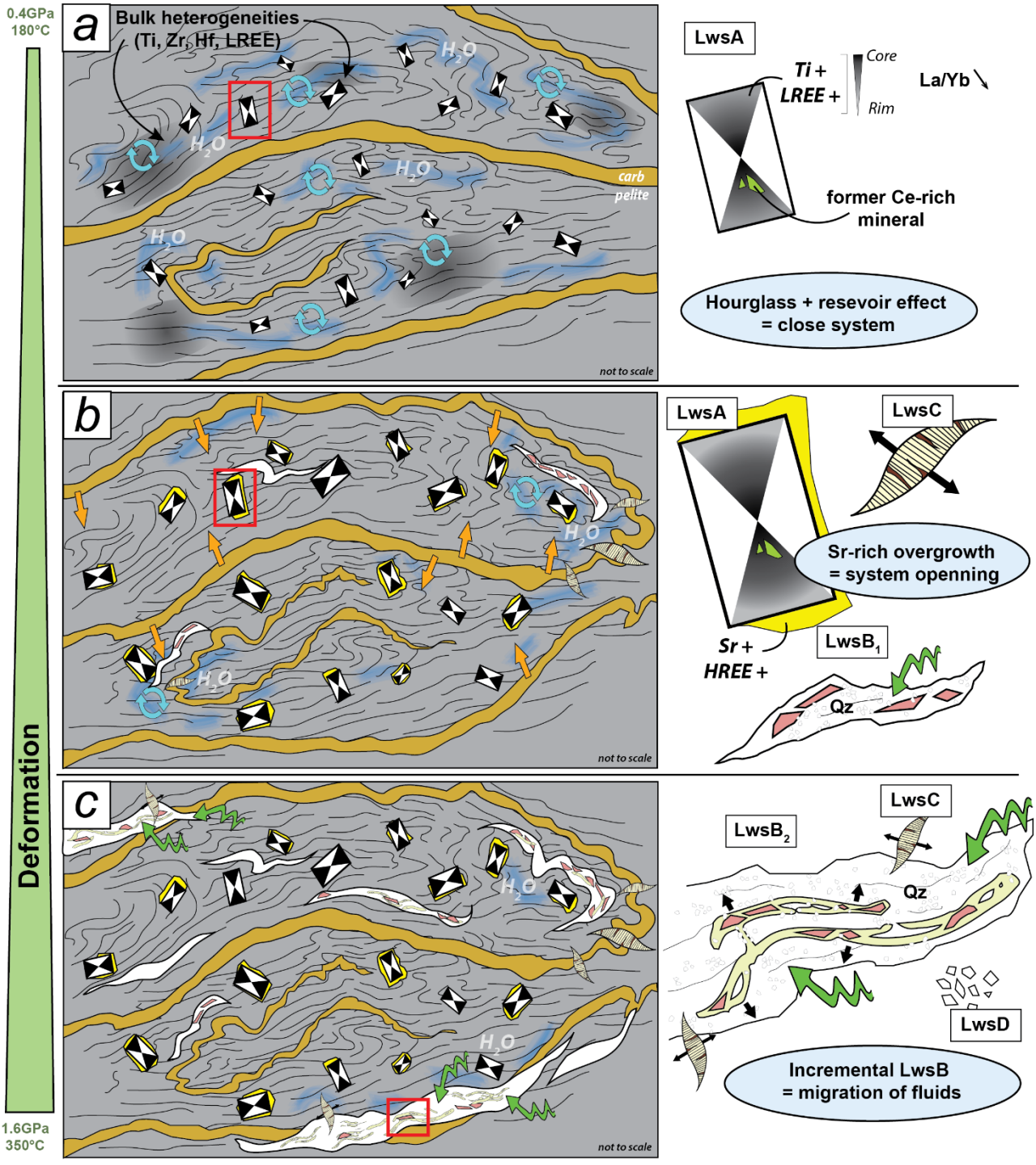


Figure 11. Simplified petrological evolution model replacing the different lawsonite types. (a) Crystallization of LwsA in pelitic schist as the result of interactions between carbonate layers (source of Ca) and pelites (source of Si, Al). Reaction triggering LwsA massive crystallization starts early (0.4GPa, 180°C, Lefeuvre et al., 2020). LwsA develops hourglass sector zoning and probably incorporate some elements following dissolution precipitation at the interface (Cr-rich patchy cores for example). Bulk heterogeneities are represented to explain the different content locally observed. And the shading in the hourglass illustrate the reservoir effect. (b) Development of Sr-rich borders of LwsA occurs when Sr-enriched fluid interact with the pelitic schist, LwsC veins are opened at this stage as early LwsB veins probably. (c) Fluids are mainly located in LwsB veins at this stage, forming several generations of LwsB.

Across the Assieta Pass transect, LwsB and LwsB* crystals do not show significant chemical changes, suggesting that the internally-derived fluids collected in LwsB veins could allow homogenization and element redistribution over distances of hundreds of meters to kilometers (Fig. 11c), via an efficient although probably transient vein network connection. Alternatively, LwsB homogeneity may reflect that similar small-scale processes act synchronously along the transect. This may involve in particular reactions of clay minerals destabilization producing water, and reactions consuming ankerite initially produced during crystallization of LwsA (Lefeuvre et al., 2020). In any case, the vein network is continually evolving with ductile deformation and extending incrementally. However, no chemical evidence for large-scale mass transfer has been found here, thus opening of the system may be restricted to subunits, in line with previous work (Henry et al., 1996; Cook-Kollars et al., 2014, Lefeuvre et al., 2020).

6. CONCLUSIONS

The upper unit of the Schistes Lustrés accretionary prism shows an intricate record of extensive fluid/rock interactions in sediments metamorphosed in blueschist facies conditions. Lawsonite is ubiquitous there, in veins and in the surrounding schists. Lawsonite crystallized from early prograde history up to peak conditions. White mica contamination is found very hard to avoid and hinders interpretations based on content of univalent cations. For other minor and trace elements, this study shows that several processes affected the composition of lawsonite, decoupling elements from one another, mostly based on their mobility. These processes take place at equilibrium and out-of-equilibrium and result in zoning, apparently unrelated to the changing pressure-temperature conditions. At crystal scale, two main types of zonations are observed: hourglass zoning in the schists and growth zoning both in the schist and in the veins. Hourglass zoning affects preferentially Ti and LREE.

Concentric growth zoning is best observed for Ti, REE, Hf and Zr, and probably involves many other elements less dramatically. Combination of these mechanisms results in large variability of trace element contents, especially REE that vary over four orders of magnitude. Over time, the La/Yb ratio decreases strongly (from ~100 to ~1) as La appears much more sensitive than Yb to surface effects leading to hourglass zoning.

Interface-coupled dissolution-precipitation is a third mechanism decoupling elements in the schists, and involves poorly-mobile elements. It is again best observed for Ti, but affects REE and Cr too, with the result that correlations between elements are noisy.

Lastly, overgrowths best observed in Sr content show system opening, limited in the schists but clear in the veins. The overall mineral compositional evolution records progressive and incremental system opening, first limited to tens of centimeters, then to the subunit scale, of the order of hundreds of meters at most. Large-scale mass transfer and fluid influx from external sources are not supported even though the vein network extends over time until peak conditions. This vein network appears fed by internal fluids and enhanced by deformation. In the schists, transfer via fluid advection was limited to mobile elements like Sr during the last growth increments.

Comparison between the composition of lawsonite in veins and in the schist has been found critical for interpretation of varying fluid composition over space and time.

REFERENCES

Agard, P., Jolivet, L., Goffé, B., 2001. Tectonometamorphic evolution of the Schistes Lustrés complex : implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the western Alps. Bulletin de la Société Géologique de France 172, 617–636.

Agard, P., Monié, P., Jolivet, L., Goffé, B., 2002. Exhumation of the Schistes Lustrés complex: in situ laser probe 40Ar/39Ar constraints and implications for the Western Alps. Journal of metamorphic Geology 20, 599–618.

Ague, J.J., Axler, J.A., 2016. Interface coupled dissolution-reprecipitation in garnet from subducted granulites and ultrahigh-pressure rocks revealed by phosphorous, sodium, and titanium zonation. American Mineralogist 101, 1696–1699. https://doi.org/10.2138/am-2016-5707

Bebout, G.E., Agard, P., Kobayashi, K., Moriguti, T., Nakamura, E., 2013. Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP suites. Chemical Geology 342, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.009

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. Journal of metamorphic Geology 20, 859–871.

Cook-Kollars, J., Bebout, G.E., Collins, N.C., Angiboust, S., Agard, P., 2014. Subduction zone metamorphic pathway for deep carbon cycling: I. Evidence from HP/UHP metasedimentary rocks, Italian Alps. Chemical Geology 386, 31–48. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.013

Coward, M., Dietrich, D., 1989. an overview– Alpine tectonics. Geological Society, London, Special Publications 45.

De Andrade, V., Ganne, J., Dubacq, B., Ryan, C.G., Bourdelle, F., Plunder, A., Falkenberg, G., Thieme, J., 2014. Retrieving past geodynamic events by unlocking rock archives with μ-XRF and μ-spectroscopy. J. Phys.: Conf. Ser. 499, 012012. https://doi.org/10.1088/1742-6596/499/1/012012

Deville, E., Fudral, S., Lagabrielle, Y., Marthaler, M., Sartori, M., 1992. From oceanic closure to continental collision: A synthesis of the" Schistes lustrés" metamorphic complex of the Western Alps. Geological Society of America Bulletin 104, 127–139.

Dowty, E., 1976. Crystal structure and crystal growth: II. Sector zoning in minerals. American Mineralogist 61, 460–469.

Dubacq, B., Soret, M., Jewison, E., Agard, P., 2019. Early subduction dynamics recorded by the metamorphic sole of the Mt. Albert ophiolitic complex (Gaspé, Quebec). Lithos 334–335, 161–179. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.019

Epstein, G.S., Bebout, G.E., Angiboust, S., Agard, P., 2019. Scales of Fluid-Rock Interaction and Carbon Mobility in the Deeply Underplated and HP-Metamorphosed Schistes Lustrés, Western Alps. Lithos 105229. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105229

Figowy, S., Dubacq, B., Noël, Y., 2020. Partitioning of chromium between garnet and clinopyroxene: first-principle modelling versus metamorphic assemblages. Eur. J. Mineral. 17.

Fornash, K.F., Whitney, D.L., Seaton, N.C.A., 2019. Lawsonite composition and zoning as an archive of metamorphic processes in subduction zones. Geosphere. https://doi.org/10.1130/GES01455.1

Hacker, B.R., Abers, G.A., 2004. Subduction Factory 3: An Excel worksheet and macro for calculating the densities, seismic wave speeds, and H2O contents of minerals and rocks at pressure and temperature. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 5, n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2003GC000614

Hacker, B.R., Peacock, S.M., Abers, G.A., Holloway, S.D., 2003. Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? Journal of Geophysical Research: Solid Earth 108. https://doi.org/10.1029/2001JB001129

Handy, M.R., M. Schmid, S., Bousquet, R., Kissling, E., Bernoulli, D., 2010. Reconciling plate-tectonic reconstructions of Alpine Tethys with the geological–geophysical record of spreading and subduction in the Alps. Earth-Science Reviews 102, 121–158. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.002

Henry, C., Burkhard, M., Goffé, B., 1996. Evolution of synmetamorphic veins and their wallrocks through a Western Alps transect: no evidence for large-scale fluid flow. Stable isotope, major- and trace-element systematics. Chemical Geology 127, 81–109. https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00106-9

Hollister, L.S., 1970. Origin; mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite. The American mineralogist 55, 742–766.

Hollister, L.S., Gancarz, A.J., 1971. Compositional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce area, Italy. The American mineralogist 56, 959–979.

Jaeckel, K., Bebout, G.E., Angiboust, S., 2018. Deformation-enhanced fluid and mass transfer along Western and Central Alps paleo-subduction interfaces: Significance for carbon cycling models. Geosphere 14, 2355–2375. https://doi.org/10.1130/GES01587.1

Kohn, M.J., 2005. Geochemical zoning in metamorphic minerals. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 229–261.

Lagabrielle, Y., Cannat, M., 1990. Alpine Jurassic ophiolites resemble the modern central Atlantic basement. Geology 18, 319–322.

Lagabrielle, Y., Lemoine, M., 1997. Alpine, Corsican and Apennine ophiolites: the slow-spreading ridge model. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science 325, 909–920.

Lagabrielle, Y., Polino, R., 1985. Origine volcano-détritique de certaines prasinites des Schistes lustrés du Queyras (France) : arguments texturaux et géochimiques. Bulletin de la Société Géologique de France 461–471.

Lapen, T.J., Johnson, C.M., Baumgartner, L.P., Mahlen, N.J., Beard, B.L., Amato, J.M., 2003. Burial rates during prograde metamorphism of an ultra-high-pressure terrane: an example from Lago di Cignana, western Alps, Italy. Earth and Planetary Science Letters 215, 57–72. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00455-2

Le Pichon, X., Bergerat, F., Roulet, M.-J., 1988. Plate kinematics and tectonics leading to the Alpine belt formation; a new analysis. Geological Society of America Special Papers 218, 111–132.

Lefeuvre, B., Agard, P., Verlaguet, A., Dubacq, B., Plunder, A., 2020. Massive formation of lawsonite in subducted sediments from the Schistes Lustrés (W. Alps): Implications for mass transfer and decarbonation in cold subduction zones. Lithos 105629. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105629

Lemoine, M., Bas, T., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Dumont, T., Gidon, M., Bourbon, M., de Graciansky, P.-C., Rudkiewicz, J.-L., Megard-Galli, J., others, 1986. The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. Marine and petroleum geology 3, 179–199.

Martin, A.J., 2009. Sub-millimeter Heterogeneity of Yttrium and Chromium during Growth of Semi-pelitic Garnet 15.

Martin, L.A.J., Hermann, J., Gauthiez-Putallaz, L., Whitney, D.L., Vitale Brovarone, A., Fornash, K.F., Evans, N.J., 2014. Lawsonite geochemistry and stability - implication for trace element and water cycles in subduction zones. Journal of Metamorphic Geology 32, 455–478. https://doi.org/10.1111/jmg.12093

Martin, L.A.J., Wood, B.J., Turner, S., Rushmer, T., 2011. Experimental Measurements of Trace Element Partitioning Between Lawsonite, Zoisite and Fluid and their Implication for the Composition of Arc Magmas. Journal of Petrology 52, 1049–1075. https://doi.org/10.1093/petrology/egr018

McDonough, W.F., Sun, S. -s., 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology 223–253.

Miyajima, H., Matsubara, S., Miyawaki, R., Ito, K., 1999. Itoigawaite, a new mineral, the Sr analogue of lawsonite, in jadeitite from the Itoigawa-Ohmi district, central Japan. Mineralogical Magazine 63, 909–916.

Nitsch, K.-H., 1972. Das P-T-X_{CO2} Stabilitätsfeld von Lawsonit. Contributions to Mineralogy and Petrology 34, 116–134.

Okamoto, K., Maruyama, S., 1999. The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB+ H2O system. American Mineralogist 84, 362–373.

Piccoli, F., Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., Martinez, I., Ague, J.J., Chaduteau, C., 2016. Carbonation by fluid–rock interactions at high-pressure conditions: Implications for carbon cycling in subduction zones. Earth and Planetary Science Letters 445, 146–159. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.045

Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chemical Geology 145, 325–394.

Plunder, A., Agard, P., Dubacq, B., Chopin, C., 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. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2011.00969.x

Renard, F., Røyne, A., Putnis, C.V., 2019. Timescales of interface-coupled dissolution-precipitation reactions on carbonates. Geoscience Frontiers 10, 17–27. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.013

Rosenbaum, G., Lister, G.S., 2005. The Western Alps from the Jurassic to Oligocene: spatio-temporal constraints and evolutionary reconstructions. Earth-Science Reviews 69, 281–306. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2004.10.001

Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A., 2014. Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. Chemical Geology 383, 132–146. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.007

Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. Earth and Planetary Science Letters 163, 361–379. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00142-3

Schmidt, M.W., Poli, S., 1994. The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. Earth and Planetary Science Letters 124, 105–118. https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)00080-8

Tricart, P., Schwartz, S., 2006. A north-south section across the Queyras Schistes lustrés (Piedmont zone, Western Alps): Syn-collision refolding of a subduction wedge. Eclogae Geologicae Helvetiae 99, 429–442. https://doi.org/10.1007/s00015-006-1197-6

Tropper, P., Recheis, A., 2003. Garnet zoning as a window into the metamorphic evolution of a crystalline complex: the northern and central Austroalpine Ötztal-Complex as a polymorphic example. Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft 27–53.

Tsujimori, T., Sisson, V., Liou, J., Harlow, G., Sorensen, S., 2006. Very-low-temperature record of the subduction process: A review of worldwide lawsonite eclogites. Lithos 92, 609–624. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.054

Ueno, T., 1999. REE-bearing sector-zoned lawsonite in the Sanbagawa pelitic schists of the eastern Kii Peninsula, central Japan. European Journal of Mineralogy 11, 993–998.

Van Hinsberg, V.J., 2006. Hourglass sector zoning in metamorphic tourmaline and resultant major and trace-element fractionation. American Mineralogist 91, 717–728. https://doi.org/10.2138/am.2006.1920

Van Keken, P.E., Hacker, B.R., Syracuse, E.M., Abers, G.A., 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H2O from subducting slabs worldwide. Journal of Geophysical Research 116. https://doi.org/10.1029/2010JB007922

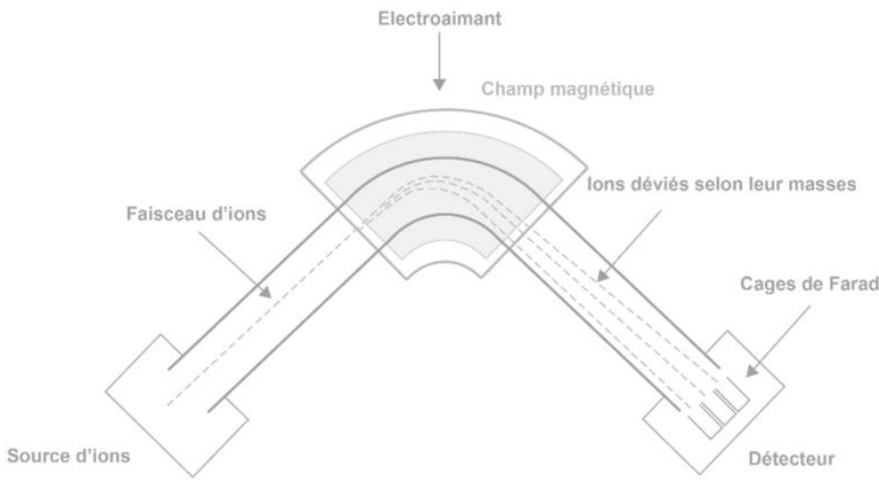
Vitale Brovarone, A., Alard, O., Beyssac, O., Martin, L., Picatto, M., 2014. Lawsonite metasomatism and trace element recycling in subduction zones. Journal of Metamorphic Geology 32, 489–514. https://doi.org/10.1111/jmg.12074

Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., 2014. Lawsonite metasomatism: A new route for water to the deep Earth. Earth and Planetary Science Letters 393, 275–284. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.001

Whitney, D.L., Fornash, K.F., Kang, P., Ghent, E.D., Martin, L., Okay, A.I., Vitale Brovarone, A., 2020. Lawsonite composition and zoning as tracers of subduction processes: A global review. Lithos 370–371, 105636. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105636

Chapitre 6

Etude des inclusions fluides et de l'isotopie du Strontium dans les lawsonites



Chapitre 6.

6.1. Etude des inclusions fluides dans les veines à lawsonite

6.1.1 Identification des différentes familles d'inclusions

Afin de mieux contraindre les salinités et les contenus en gaz des fluides associés à la croissance de lawsonite dans nos échantillons, nous avons analysé un ensemble d'échantillons de veines à LwsB et de veines à LwsC. Les inclusions fluides qui nous intéressent sont celles présentes dans le quartz, identifié comme un produit de co-cristallisation des lawsonites. Le quartz contient communément quantité d'inclusions (solides ou fluides) et les propriétés physiques (minéral translucide) de ce minéral facilite grandement le travail fastidieux de reconnaissance et de repérage des inclusions fluides. Le quartz est également assez résistant et ne présente pas de clivages, susceptibles de fragiliser les inclusions lors de l'étude microthermométrique. De plus, il représente un minéral hôte idéal dans l'optique de caractériser les contenus chimiques des inclusions par ablation laser (LA-ICP-MS). En effet, les éléments traces pouvant venir polluer les signaux des inclusions ne sont pas présents dans le quartz tandis qu'on a vu qu'ils étaient omniprésents dans les lawsonites (cf chapitre 5). Sa composition chimique, relativement simple, n'induira pas non plus de modification dans le signal de l'inclusion (à part peut-être un léger enrichissement en SiO2). Le quartz en association avec les LwsA n'a pas été regardé, car nous cherchons dans un premier temps à contraindre les lawsonites cristallisant dans les veines. De plus, l'origine des grains de quartz dans le schiste peut être diverse et il peut être alors difficile d'identifier avec certitude les grains de quartz en équilibre avec les LwsA. Un set de 10 lames épaisses (100 µm, polies double-face) a été investigué (6 lames associées aux LwsB et 4 aux LwsC). Les inclusions fluides dans ces roches sont particulièrement petites (entre 5 et 15µm), souvent à la limite de la méthode.

Avant de s'intéresser aux inclusions fluides, il a fallu regarder en cathodoluminescence les cristaux de quartz afin de déterminer si ces veines présentent des zones de luminescence différente dans lesquelles l'analyse des inclusions fluides doit être référencée. En effet, des générations différentes observées en cathodoluminescence peuvent témoigner de deux générations de fluides différentes (e.g. Boiron et al., 1992 ; Raimbourg et al., 2015, 2018). Nos échantillons étaient bien homogènes en cathodoluminescence, et le repérage a pu alors être effectué sans distinction de zones.

La première étape a été la caractérisation des générations texturales des inclusions fluides. Nous nous sommes exclusivement intéressés aux inclusions primaires présentes sous forme de clusters isolés (selon les critères de Roedder, 1984 et Van den Kerkhof et Hein, 2001). Dans cette phase d'identification, il est important de faire attention aux rapports apparents entre le volume de la bulle et celui de l'inclusion (ce volume est estimé à l'œil et dépend évident de la morphologie de l'inclusion en 3D, qui peut être parfois complexe). Ces ratios ont permis d'identifier des familles d'inclusions potentiellement héritées des mêmes circulations de fluides. On identifie 4 familles dans les échantillons à LwsB et 2 dans les échantillons à LwsC (**Fig.20**). La majorité des inclusions primaires étudiées ont cependant des ratios bulle/fluide de 1/8 (**Fig.20a**) ; excepté une famille d'inclusions qui montre des rapports de 1/4 avec des inclusions cerclées de noir (**Fig. 20c**), on les rencontre majoritairement dans les veines à LwsC mais on en observe également quelques-unes dans les échantillons à LwsB.

On a référencé 85 inclusions fluides pour les échantillons a LwsB et 32 pour les échantillons à LwsC, toutes représentant des inclusions primaires.

6.1.2. Microthermométrie et salinités

Une fois ce travail de reconnaissance effectué, on peut caractériser les températures d'homogénéisation (Th) et les températures de fusion de la glace (Tm) à l'aide d'une platine microthermométrique Linkam ThMSG600 reliée à un thermocouple (Linkam TMS93) contrôlé par le logiciel LinkSys. Pour ce faire, l'échantillon (sous forme d'esquille de taille mm) est placé sur un plot chauffant au cœur de la platine micrométrique qui va être progressivement monter en température jusqu'à ce que la phase gazeuse soit homogénéisée dans le fluide. Cette dissolution se fait progressivement mais le contrôle précis des paliers de températures et des temps de chauffe permet de voir avec précision la température la température à laquelle la dernière bulle de gaz disparait dans la phase liquide. Cette température est appelée température d'homogénéisation (Th). Une autre température caractéristique des propriétés physico-chimiques du fluide est la température de fusion du dernier cristal de glace (Tm), elle est en effet, directement liée à la salinité du fluide. Pour se faire, on refroidit l'échantillon à – 60°C en prenant bien soin de le laisser dans cet état le temps nécessaire pour que les fluides soient bien gelés. On évite ainsi les effets de métastabilité observés dans les inclusions (on observe les mêmes problèmes pour l'obtention du Th). Puis on amorce des cycles de réchauffement où la température augmente par palier. L'augmentation de la température provoque la fusion de la glace au sein de l'inclusion et la bulle retrouve petit à petit sa mobilité. Le Tm représente la température de fusion du dernier cristal de glace, parfois bien visible, parfois caractérisé par un « tour de piste » de la bulle qui nous signifie qu'il n'y a plus de phase solide dans l'inclusion.

On a alors déterminé les Th et les Tm de toutes les inclusions précédemment repérées. Le NaCl étant le sel le plus courant dans les inclusions fluides, le système H2O-NaCl est le plus couramment utilisé pour estimer les salinités (Bodnar et Vityk, 1994). La valeur de Tm permet, par une loi empirique établie sur des inclusions fluides de synthèse (Bodnar, 1993), de déterminer une salinité en équivalent poids NaCl du fluide contenu dans l'IF :

$$Salinité\ (wt.\%\ éq\ NaCl) = 0.00 + 1{,}78\ Tm - 0{,}0442\ Tm^2 + 0{,}0000557\ Tm^3$$

L'ensemble des salinités obtenues dans nos échantillons est présenté sous forme d'histogrammes en fonction des types de veines à lawsonite (**Figs. 1e, f**). On remarque que les salinités des inclusions fluides associées aux LwsB montre une dispersion Gaussienne centrée sur 4wt.% éq NaCl tandis que les salinités des LwsC ont l'air de se répartir autour de 6wt.% éq NaCl. Cependant, les inclusions fluides associées aux LwsC sont probablement sous échantillonnées et la valeur de salinité doit être précisé par davantage d'analyses.

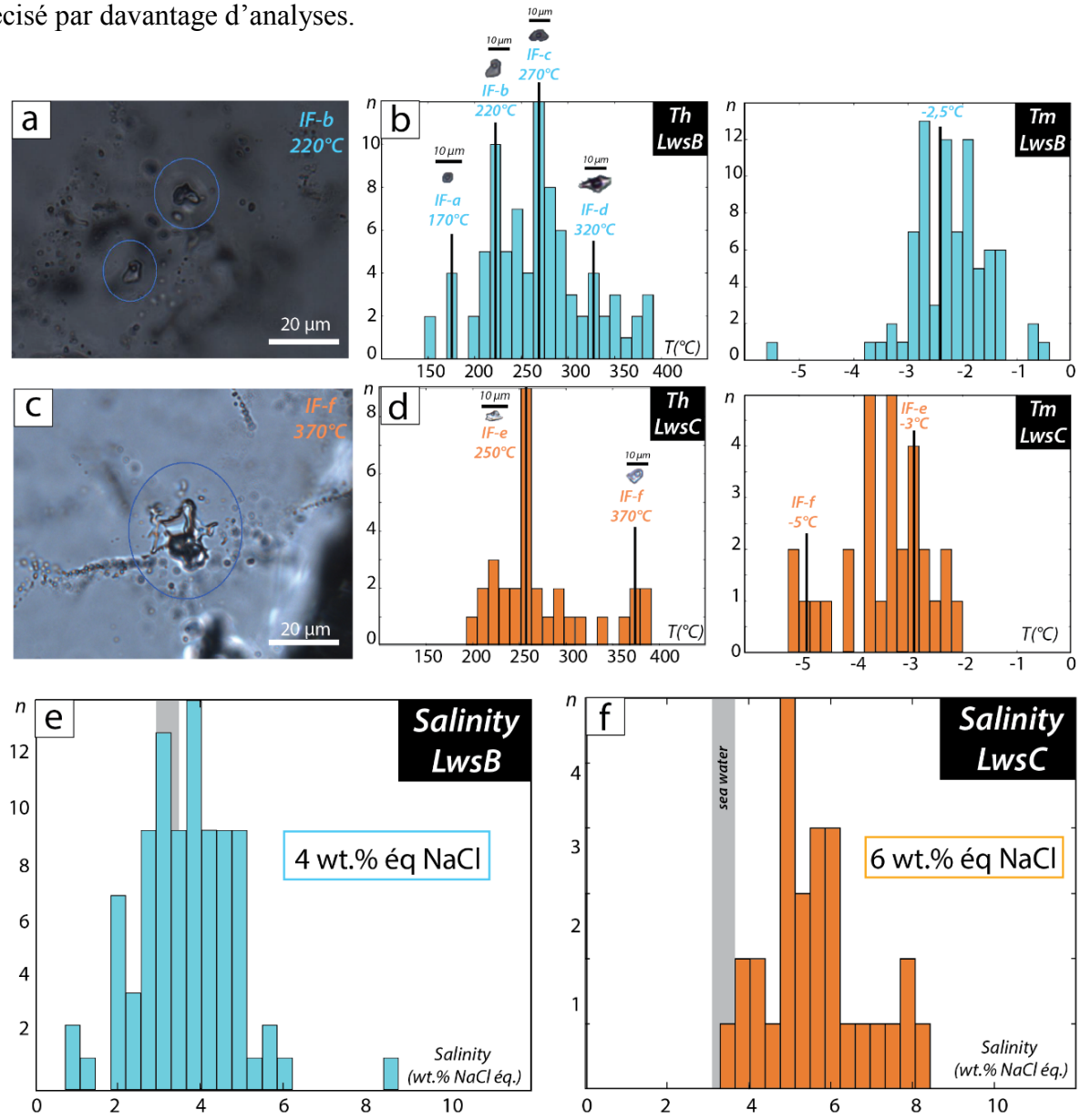


Figure 20. Bilan des analyses microthermométriques sur les inclusions fluides. (a, c) Identification des différentes familles d'inclusions fluides au sein des veines à LwsB et de celles à LwsC. (b, d) Histogrammes présentant les Th et les Tm pour les inclusions fluides LwsB (b) et pour les LwsC (d). On présente aussi les différents types d'inclusions mesurées. (e, f) Salinités calculées à partir des données mesurées sur les Tm en considérant un système H2O – NaCl (calculs d'après Bodnar, 1993)

6.1.3. Identification des gaz en spectroscopie Raman

Les analyses Raman sur inclusions fluides ont été faites au laboratoire GeoRessources (Université de Lorraine, Nancy) à l'aide d'un spectromètre LabRAM (Horiba Jobin-Yvon®) équipé d'un détecteur CCD refroidit à l'azote liquide et d'un réseau de diffraction à 600 traits.mm^{-1}. Le faisceau d'excitation était fourni par un laser Ar^+ (Stabilite 2017, Newport Spectra-Physics) à 514.532 nm et à une puissance de 200 mW, concentré sur l'échantillon à l'aide d'un microscope optique équipé d'un objectif x100. Pour les analyses des gaz, le faisceau est alors focalisé sur la bulle tandis que pour obtenir des salinités on focalise le faisceau sur la phase aqueuse.

Les salinités ont été déterminées grâce à l'application de la méthode décrite par Caumon et al. (2013). En effet, la forme du spectre Raman de l'eau liquide dans le domaine des vibrations d'élongation des OH est fonction de la salinité. Des spectres Raman de l'eau dans nos inclusions fluides ont donc été acquis et la salinité a été estimée à l'aide du rapport d'intensité de deux positions définies (3260 et 3425 cm^{-1}) après soustraction d'une ligne de base linéaire (**Fig. 21a**). La précision de la méthode se situe autour de ± 0.4 wt% Eq. NaCl (Caumon et al., 2013).

- Les gaz ont été identifiés à l'aide des positions des pics principaux des différentes espèces gazeuses compilées par Frezzotti et al. (2012). Le CO_2 est détecté par apparition du doublet de Fermi (**Fig. 21b** ; pics à 1285 et 1388 cm^{-1}, Fermi, 1931) et le CH_4 par apparition du pic majeur à 2917 cm^{-1} (**Fig. 21c**). Pour les mélanges CO_2-CH_4, les aires des pics de gaz ont été calculées après soustraction d'une ligne de base linéaire. Chaque aire a été multipliée par la section efficace du gaz étudié (νCO_2 ou νCH_4). Nous avons choisi d'utiliser les valeurs récentes de section efficace de CO_2 (1.40 ± 0.03 pour le pic à 1388 cm^{-1} et 0.89 ± 0.02 pour le pic à 1285 cm^{-1}) et CH_4 (7.73 ± 0.16 pour le pic majeur à 2917 cm^{-1}) définies par Le et al. (2019, 2020). Pour finir, les proportions molaires de chaque gaz dans le mélange ont été déterminées par le rapport des aires des pics multipliés par les sections efficaces correspondantes.

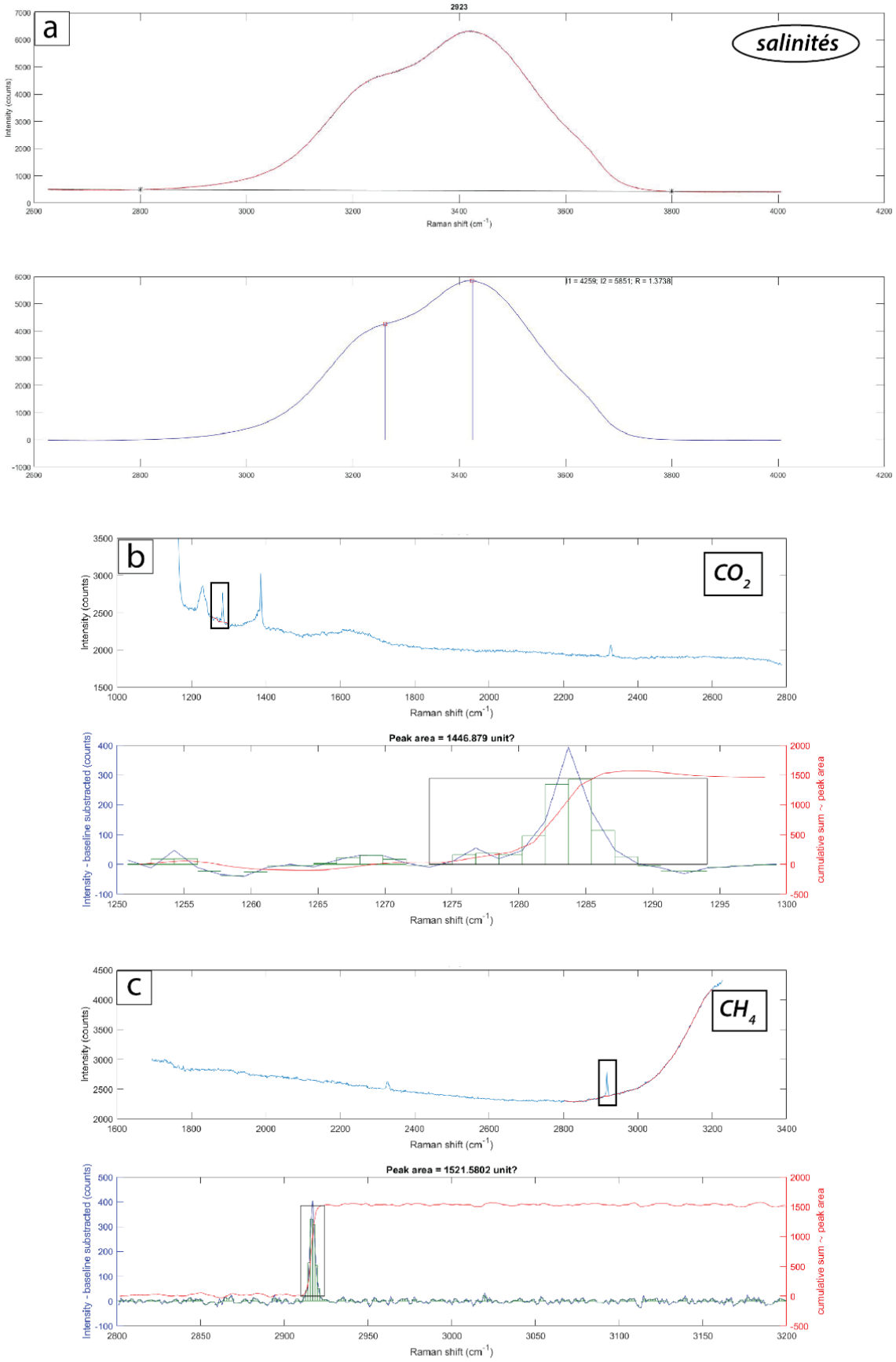


Figure 21. Traitement des données Raman. (a) Détermination des salinités, importance de l'identification de la ligne de base qui contraint la surface à intégrer ainsi que des deux pics nécessaires. (b) Détermination du contenu en CO_2 basé sur le même principe : identification d'une ligne de base et intégration de la surface sous le pic identifié. On note ici qu'en fonction de l'aspect du spectre, on travaille sur l'un ou l'autre pic, ce qui n'a pas d'influence sur le contenu en CO_2 car les sections efficaces appliquées diffèrent. Dans le cas présenté ici, on travaille sur le premier pic car on observe un épaulement à la base du deuxième, probablement dû à la mesure du CO_2 dissous dans la phase aqueuse. (c) Détermination du CH4, suivant le même principe.

Zone	Type Lws	Spectre sur phase aqueuse				Spectre sur phase gazeuse			
		I(3260)	I(3425)	ratio	salinité (wt% NaCl Eq.)	CO2	CH4	CO2%	CH4%
08AC1	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Non	Oui		
08AC7	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1266	Oui 1267	**0,95**	**0,05**
08AC7	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Non	?		
08AC7	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1270	Oui 1271	**0,91**	**0,09**
08AC7	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1272	Oui 1273	**0,94**	**0,06**
08AC7	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui	Non ?		
08AC3	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1278	Oui 1279	**0,87**	**0,13**
08AC3	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1280	Oui 1281	**0,88**	**0,12**
08AC3	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui ?	Non ?		
08AC4	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1284	Oui 1285	**0,92**	**0,08**
08AC7	LwsB	3475	4292	1,24	**0,7**	Oui	Non		
08AC7	LwsB	217	282	1,30	**2,7**	Oui	Non		
07E3A1	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1288	Oui 1289	**0,78**	**0,22**
07E3A2	LwsB	567	716	1,26	**1,6**	Non	Non		
07E3A2	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui ?	Non ?		
07E3A2	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1292	Oui 1293	**0,77**	**0,23**
07E3A2	LwsB	1574	2010	1,28	**2,0**	Non	Non		
07E3A3	LwsB	2165	2713	1,25	**1,3**	Non	Non		
07E3A3	LwsB	x	x	x	x	Oui 2887	Oui 2886	**0,95**	**0,05**
07E3A3	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1294	Oui 1295	**0,89**	**0,11**
07E3A5	LwsB	2848	3695	1,30	**2,6**	Oui	Non ?		
07E3A5	LwsB	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1305	Oui 1306	**0,78**	**0,22**
07E3A6	LwsB	3678	4466	1,21	**0,0**	Oui 2874	Oui 2873	**0,89**	**0,11**
07E3A6	LwsB	1812	2363	1,30	**2,8**	Oui 2878	Oui 2877	**0,75**	**0,25**
07AA2	LwsB	1734	2217	1,28	**2,1**	Non	Non		
07AA2	LwsB	4055	4985	1,23	**0,5**	Non	Non		
07AA2	LwsB	998	1239	1,24	**0,9**	Non	Non		
07AA2	LwsB	666	897	1,35	**4,1**	Non	Non		
07AA3	LwsB	3692	4923	1,33	**3,7**	Oui 2913	Oui 2914	**0,68**	**0,32**
07AA3	LwsB	3148	3982	1,26	**1,6**	Non ?	Oui ?		
07AB1	LwsB	4259	5851	1,37	**4,9**	Oui 2921	Oui 2922	**0,93**	**0,07**
07AB2	LwsB	3568	4489	1,26	**1,4**	Oui 2925	Oui 2926	**0,71**	**0,29**
07AB3	LwsB	815	1106	1,36	**4,4**	Oui	Non		
01 (2) A3	LwsC	x	x	x	x	Oui 2947	Oui 2948	**0,94**	**0,06**
01(2)A7	LwsC	239	311	1,30	**2,8**	Oui 2961	Oui 2960	**0,88**	**0,12**
01(2)A7	LwsC	474	615	1,30	**2,6**	Non	Non		
01(2)A7	LwsC	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1376	Oui 1377	**0,91**	**0,09**
01(2)A8	LwsC	x	x	x	x	Oui 2966	Oui 2967	**0,86**	**0,14**
01 (3) C1	LwsC	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1340	Oui 1341	**0,96**	**0,04**
01 (4) B2	LwsC	x	x	x	*pas mesuré*	Oui 1327	Oui 1328	**0,92**	**0,08**
01 (4) B2	LwsC	x	x	x	*pas mesuré*	Non	Oui		

Tableau 1. Synthèse des résultats Raman sur les inclusions fluides.

Les analyses des inclusions fluides au Raman ont notamment permis de quantifier les contenus en gaz et les proportions relatives de ceux-ci. Les inclusions présentées dans le tableau récapitulatif (tableau 1) montrent que les gaz essentiellement présents dans les phases gazeuses sont le dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4). Les inclusions contiennent en général plus de CO_2 (90/10 % en moyenne), et ce, peu importe le type de veine.

Une grande majorité des analyses n'ont cependant pas permis d'estimer les contenus en gaz, probablement car les bulles étaient trop mobiles et sortaient du champ d'interaction du laser au cours de l'analyse. Ou alors ces inclusions ne contenaient pas de gaz de type CO_2 ou CH4, mais l'observation de dioxyde de carbone dissout dans la phase aqueuse pour la plupart d'entre elles, justifie la première hypothèse du problème analytique.

En conclusion, le set de données des inclusions fluides a besoin d'être étoffé afin de pouvoir tirer des conclusions plus claires entre les deux générations. Même si, au premier ordre, les salinités ont l'air légèrement plus importantes dans les inclusions fluides associées aux LwsC.

6.2. Etude isotopique du strontium (Boston College)

Le Strontium est largement impliqué dans les zonations observés dans les différents types de lawsonite (cf. chapitres 4 et 5). On trouve notamment des surcroissances enrichies en Sr à la fois dans les LwsB des veines mais également, en moindre mesure, dans les LwsA du schiste. L'étude des isotopes du Sr, en particulier dans les lawsonites, a été développée il y a peu et s'avère un puissant traceur des circulation fluides (Hara et al., 2018). Dans le cadre d'excursions sur le terrain, j'ai eu l'occasion d'interagir au sein du groupe de recherche Américain E-FiRE, dans lequel l'opportunité de travailler en collaboration avec E. Baxter et S. Walker s'est présentée, afin de caractériser les contenus isotopiques en Sr des différents types de lawsonites. Ce travail a nécessité une longue phase de préparation et m'a donné l'opportunité de séjourner cinq semaines à Boston College, où j'ai pu poursuivre le protocole retenu et me familiariser avec la méthode. On présente ici les cibles d'études, ainsi que les différents protocoles utilisés. Cependant, même si un jeu conséquent d'échantillons a pu être analysé, les interprétations actuelles de ces résultats sont très préliminaires et mentionnées

seulement brièvement ici. La crise sanitaire a freiné notre progression sur ce point, et ces analyses feront l'objet de développements dans un futur proche.

6.2.1 Sélection des échantillons

Un jeu de 30 échantillons a été sélectionné dans l'optique d'acquérir leurs signatures isotopiques. Nous avons sélectionné 8 roches totales et 22 échantillons des diverses générations de lawsonites décrites précédemment. La majorité des échantillons provient du site de Triplex, l'endroit où nous disposons du maximum de données sur les éléments traces, mais nous avons également étendu la sélection des échantillons sur les sites de Desertes et de l'Assiette afin de caractériser d'éventuelles variations au sein de l'unité supérieure des Schistes Lustrés (**Fig. 22**).

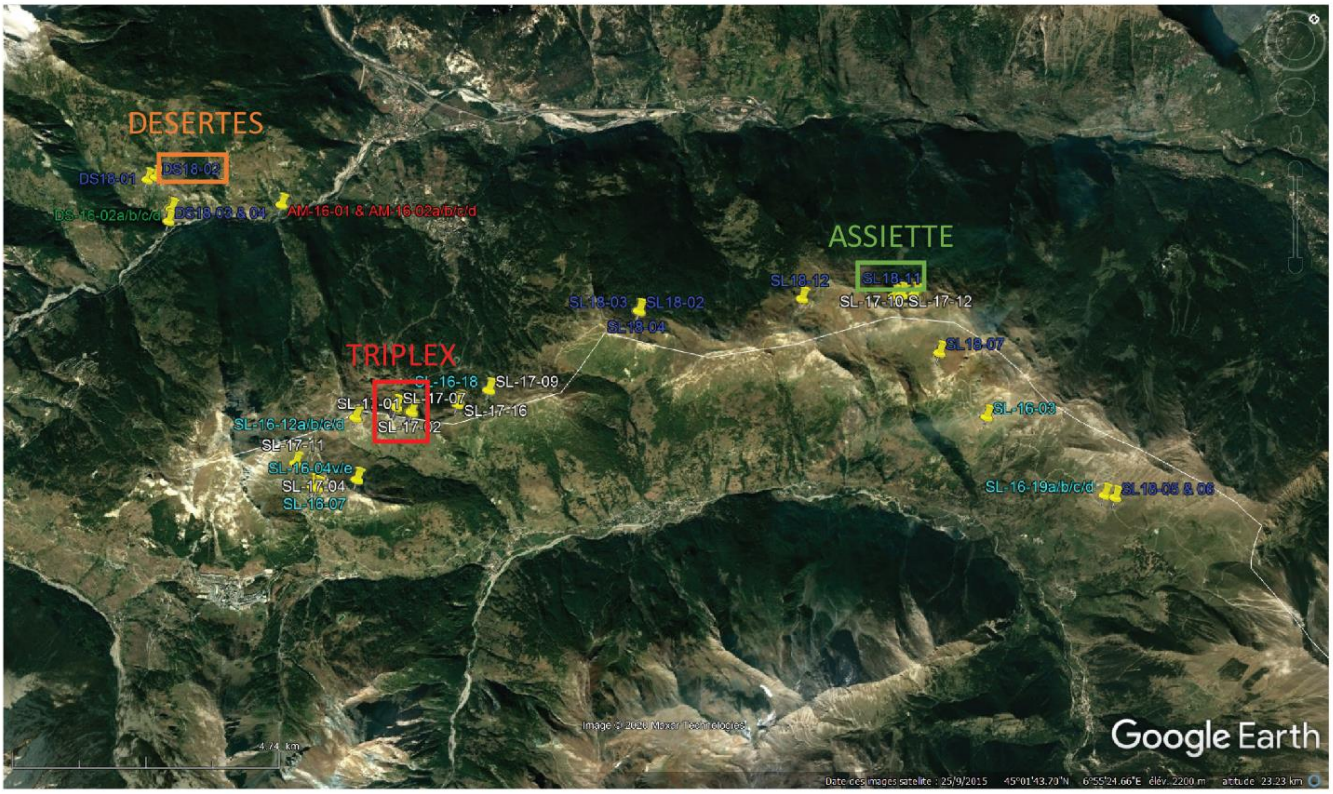


Figure 22. Localisation des échantillons sélectionnés pour l'étude isotopique préliminaire.

6.2.2. Protocole de séparation des lawsonites

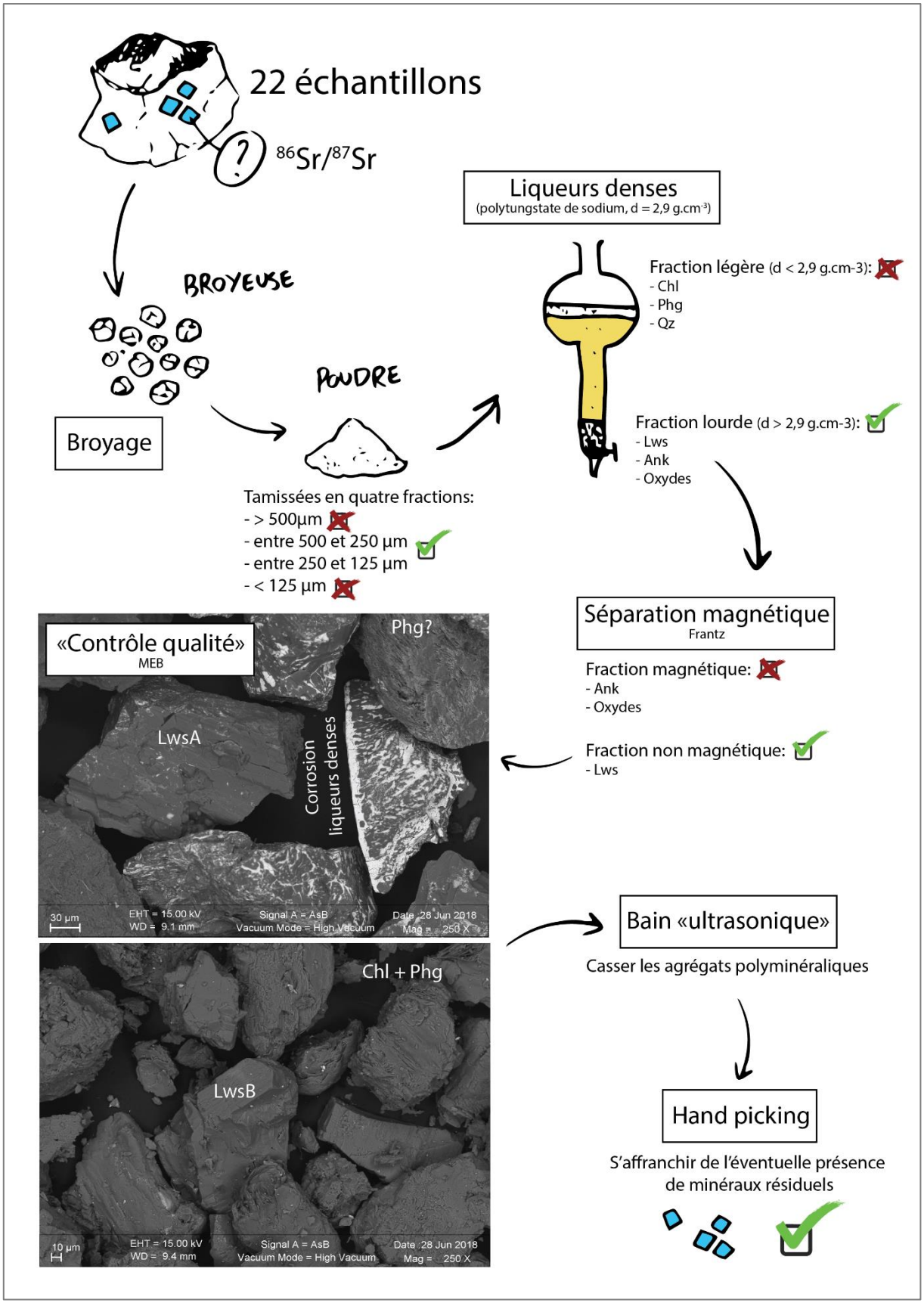


Figure 23. Protocole de séparation des lawsonite

La préparation des échantillons (séparation des lawsonites) a représenté l'étape la plus chronophage. Elle est illustrée en **figure 23**. Les vingt-deux échantillons ont été broyés et séparés entre quatre fractions granulométriques après tamisage, afin d'identifier les fractions les plus adaptées à une séparation efficace. Il s'avère que les fractions 500-250 µm et 250-125 µm semblent les plus adaptées en fonction du type de lawsonite. Les différentes phases minérales ont ensuite été séparées par densité en utilisant une ampoule à décanter remplie de polytungstate de sodium (d=2,9 $g.cm^{-3}$). Cette première étape permet de faire un tri considérable dans la roche en séparant une fraction dense composée de Lws, Ank et de divers oxydes présents dans la roche. Cette fraction est ensuite séparée magnétiquement au Frantz, ce qui permet d'isoler la fraction non magnétique alors composée en grande majorité de lawsonites. A ce stade, un « contrôle qualité » a été effectué par Microscopie Electronique à Balayage pour s'assurer du degré de « pureté » de la fraction lawsonite. Il s'est avéré que les échantillons ne montraient pas les mêmes pourcentages de pureté, après avoir pourtant suivi exactement le même protocole. Les échantillons les moins bien séparés à ce stade sont alors composés à 80% de lawsonite mais de nombreuses autres phases (notamment chlorite et micas) se trouvent étroitement associées aux grains de lawsonite, formant des agrégats polyminéraliques. Pour séparer ces grains, les fractions ont été placées dans un bain d'eau distillée, dans un bécher plongé dans une cuve à ultrasons (pendant environ 10 minutes). Un autre phénomène a été observé pendant l'observation au MEB, certaines lawsonites (plus particulièrement les LwsA) ont interagi avec la liqueur dense et se sont corrodées, formant des enrichissements à la surface des grains. La résolution de ce problème a été assurée par une attaque acide (glacial acétique 20%) dans une cuve à ultrasons. Enfin, après l'obtention des fractions (presque) pures de lawsonite, du picking a été réalisé afin de collecter les 50 mg nécessaires pour lancer les différentes attaques acides dans le but d'isoler le Sr des lawsonites.

6.2.3. Protocole de préparation des échantillons (clean lab Boston)

Une fois séparées, les lawsonites ont été mises en solution en appliquant le protocole d'attaques acides suivant (sur 50mg de matériel) :

(1) Dissolution partielle : pour dissoudre les enrichissements partiels dû à la corrosion de la liqueur dense et les éventuelles phases minérales polluantes (phengite, chlorite), les lawsonite séparées ont été placées dans 2mL d'acide acétique glacial et mis dans une cuve à ultrasons pendant 10min. Après avoir récupérer l'acide à la micropipette, on recommence l'opération une deuxième fois. Les 4mL d'acides résiduels sont collectés et seront analysés en tant que lessivats.

(2) Dissolution totale : Cette deuxième étape est la plus longue du protocole. Elle est composée de trois étapes : (i) La première étape est une dissolution dans 2mL d'HNO_3 + 100 µL de HF sur une plaque chauffante à 120°C pendant une nuit (bouchons fermés). Au cours de cette étape, les échantillons sont placés dans un cuve à ultrasons toutes les 3h environ pour accélérer la digestion. Une fois la digestion des lawsonites effective (plus de résidus solides), on ouvre les bouchons et on attend l'évaporation total des acides. (ii) Remise en solution des résidus dans 2mL d'HNO_3, avec des passages dans la cuve à ultrasons répétés, puis à nouveau une phase d'évaporation. (iii) Mise en solution dans 2mL d'HCl afin de stocker les échantillons avant la séparation du strontium.

(3) Séparation du srontium : Cette dernière étape vis à séparer le Sr de la solution (qui représente alors le Sr total contenu dans l'ensemble des lawsonites dissoutes). Pour ce faire, on utilise des colonnes échangeuse d'ions avec une résine spéciale qui retient le Sr en conditions acides. Après avoir acidifié les colonnes pour les mettre en conditions d'extraction optimales, on passe l'échantillon dans une 2mL de HNO_3. Ainsi l'ensemble du Sr est incorporé à la résine tandis

que le reste est jeté. Puis pour récupérer le Sr et l'extraire de la résine, les colonnes sont rincées à l'eau distillée.

(4) La dernière étape est l'analyse à la TIMS

6.2.4. Résultats préliminaires

Les résultats sont présentés sur la **figure 24**. On remarque tout d'abord que les roches totales présentent des signatures différentes sans distinction avec leur répartition spatiale. La caractérisation des différentes phases et des proportions de ces échantillons est donc nécessaire pour mieux identifier les potentiels minéraux porteurs de l'enrichissement radiogénique observé.

En regardant les signatures des lawsonites, on s'aperçoit tout d'abord qu'en fonction de leur localisation spatiale (Desertes, Triplex ou l'Assietta), les signaux sont très différents. On observe au premier ordre une décroissance depuis les lawsonites les plus à l'est vers celles plus à l'ouest allant de $^{86}Sr/^{87}Sr = 0,714$ jusqu'à $^{86}Sr/^{87}Sr = 0,711$.

- **LwsA :**

  Les LwsA présentent des rapports avoisinant 0,714 à l'Assietta (un échantillon seulement). A Triplex, ces mêmes minéraux présentent des rapports qui se regroupent remarquablement aux alentours de 0,713 (8 échantillons). Seul un échantillon de LwsA semble sortir de la tendance à Triplex (SL13C). A Desertes, les LwsA avoisinent 0,712.

- **LwsB et LwsD :**

  Les LwsB présentent des rapports avoisinant 0,714 à l'Assietta (un échantillon seulement), comparable au signal des LwsA. A Triplex, deux échantillons montrent des signatures aux alentours de 0,714, plus grandes que la majorité des LwsA. Un des deux échantillons de LwsD montrent une signature comparable tandis que l'autre est plus proche des LwsA. A Desertes, les

deux échantillons de LwsB montrent des rapports aux alentours de 0,712, légèrement plus faible que celui des LwsA au même endroit.

- **LwsC :**

  Le seul échantillon de LwsC analysé à Triplex présente une valeur comparable à la majorité des LwsA aux alentours de 0,713.

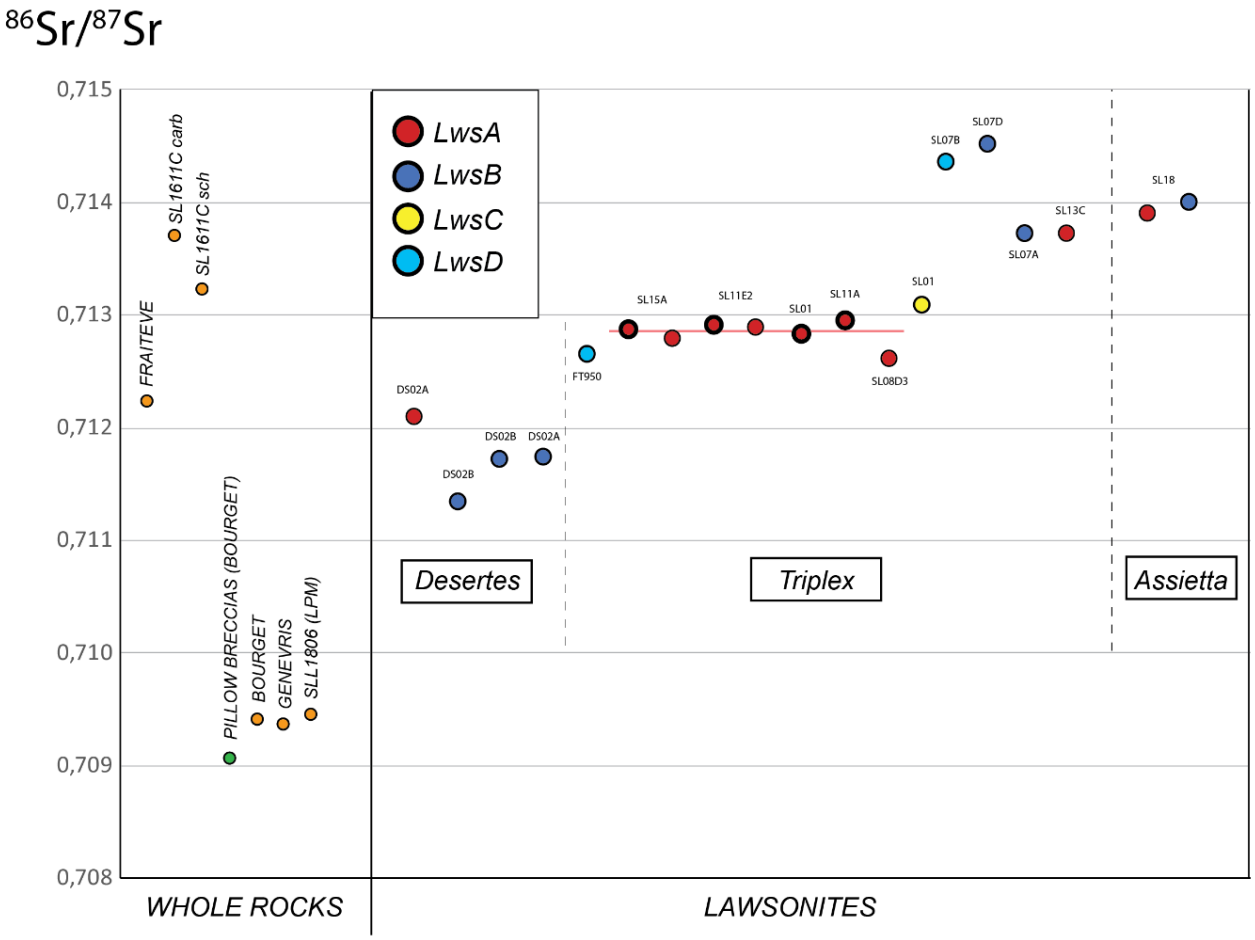
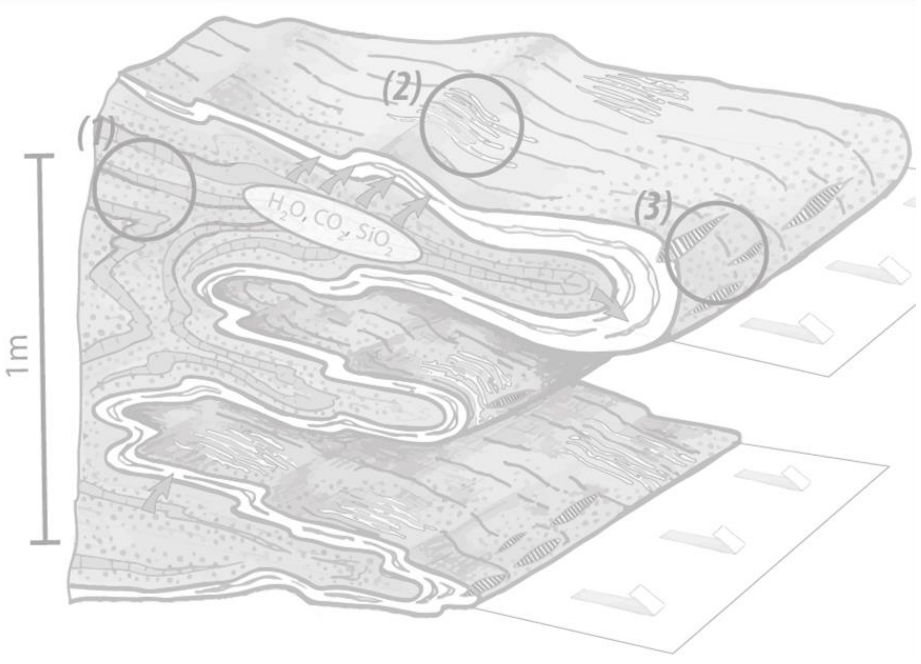


Figure 24. Signatures isotopiques ($^{86}Sr/^{87}Sr$) des différents types de lawsonite. Les données obtenues sur les roches totales sont présentées dans la partie gauche tandis que les données des lawsonite sont présentées dans la partie droite. On sépare les différentes localisations (Desertes, Triplex et Assietta) par des traits en pointillés. Les LwsA cerclées en noir épais représente les parties pélitiques tandis que les LwsA sans cerclage particulier représente les parties carbonatées.

Chapitre 7

Discussion



Chapitre 7.

Dans ce chapitre, nous reprenons l'ensemble des points de discussion des chapitres 4 et 5 dans le but de préciser les réactions de formation des différentes générations de lawsonite. Les résultats des analyses complémentaires réalisées sur les inclusions fluides et sur l'isotopie du strontium (chapitre 6) sont également discutés et incorporés au modèle pétrologique. Une discussion intégrant les observations préliminaires sur la nature physico-chimique des fluides est ainsi développée. Les indices obtenus sur les échelles de circulation des fluides et sur leur nature permettent enfin de discuter du comportement mécanique des Schistes Lustrés enfouis dans la gamme de conditions P/T où différents types de séismes lents sont censés nucléer.

7.1 Identification de plusieurs générations de lawsonite

Dans le but de caractériser les circulations fluides qui ont été indirectement enregistrées dans les métasédiments des Schistes Lustrés lors de leur subduction, nous avons eu recours aux évolutions chimiques des minéraux, et plus particulièrement des éléments mineurs et traces dans les lawsonites. Ces lawsonites sont très abondantes dans les Schistes Lustrés des Alpes Cottiennes (Caron et al., 1974 ; 1977 ; Sicard-Lochon, 1987 ; Agard et al., 2001 ; Vitale-Brovarone et al., 2020), et ont globalement peu été étudiées jusqu'à présent. A partir d'observations de terrain, on identifie clairement différentes générations qui présentent des textures différentes (et parfois atypiques). Dans cette partie, nous passerons rapidement en revue les principaux arguments qui nous ont permis de discriminer les différentes générations et qui sont présentées dans les chapitres 4 et 5 du manuscrit. Nous discuterons également des limites de la classification que nous proposons, qui peut certainement être simplifiée sur quelques points. Trois principaux types de lawsonite ont été identifiés (LwsA, LwsB et LwsC) et sont décrits ci-dessous. Un quatrième type de lawsonite, plus rare, a également été décrit (LwsD) : ce type de lawsonite se rencontre dans le schiste, directement à proximité des veines à LwsB. La lawsonite y forme des prismes de couleur crème, fréquemment en rosette, dépourvus de matière organique.

7.1.1 Les lawsonites A

Sur le terrain, les lawsonites les plus abondantes sont, de loin, celles contenues dans le schiste (LwsA). Par endroits, leur contenu avoisine les 50/60% (**Figs. 25a, c**). Ces lawsonites sont atypiques et ont pu être, par conséquence, sous-estimées dans de précédentes études. Par exemple, le long du transect étudié dans cette thèse, Cook-Kollars et al. (2014) estiment que les métasédiments contiennent moins de 10% de lawsonite, ce qui est en désaccord flagrant avec nos observations. Leur couleur noire, raison possible de leur mauvaise identification, provient des inclusions de matière organique qu'elles contiennent, comme l'avait notamment décrit Caron (1974, 1977, **Fig. 25b**).

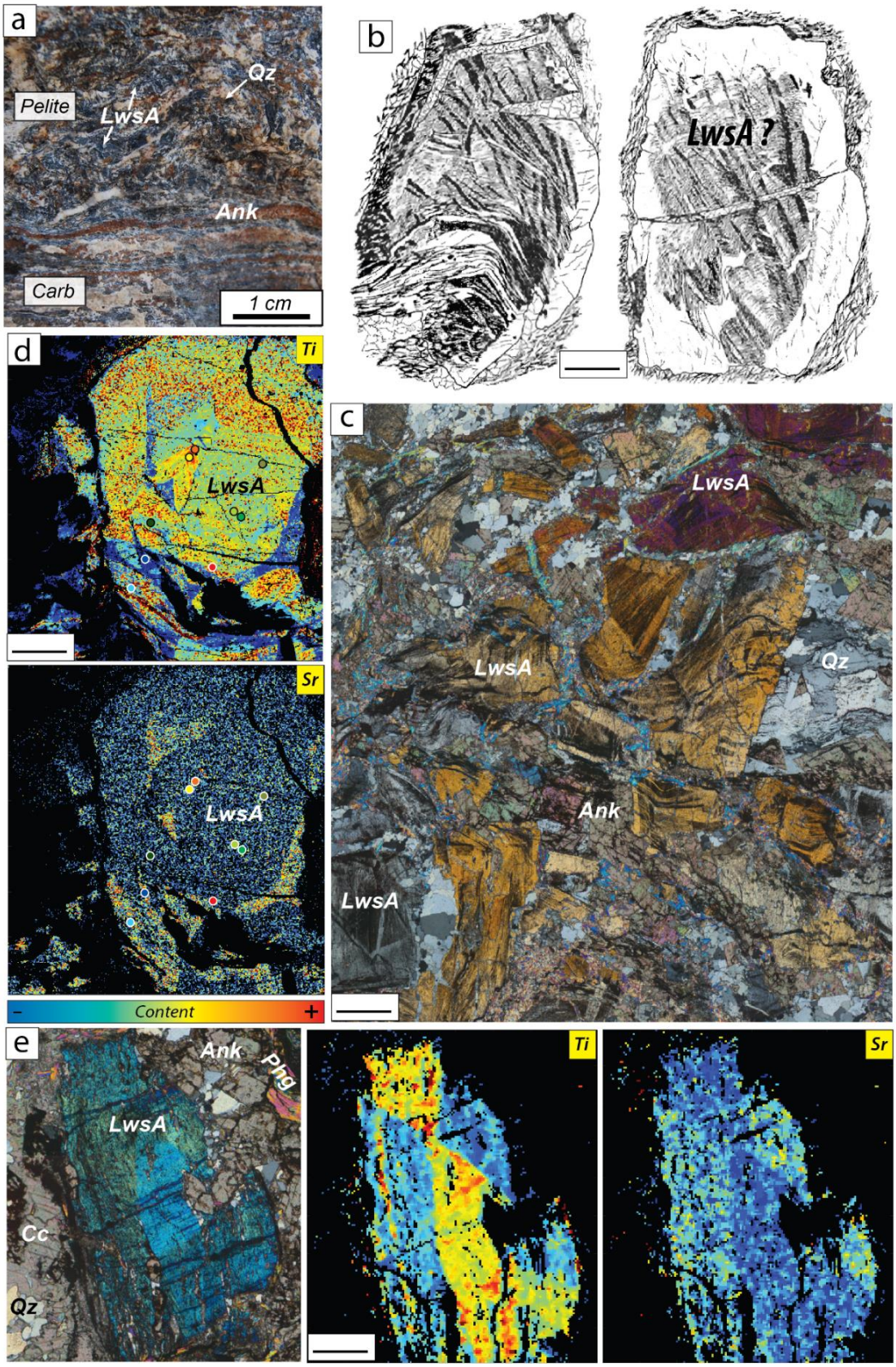


Figure 25. Les lawsonites prépondérantes dans les métasédiments des Schistes Lustrés (LwsA). (a) Observation macroscopique de LwsA présentes en abondance au niveau d'une interface pélite/carbonate. On note la présence systématique d'ankérite à la fois dans le schiste mais au aussi parallèle à l'interface (fronts de réactions). (b) Schémas des Lws observées par Caron, 1974 dans les Alpes Cottiennes. (c) Photographie d'une lame mince en lumière polarisée analysée illustrant les textures caractéristiques des assemblages minéralogiques dans le schiste. (d) Cartographies élémentaires du Ti et du Sr (microsonde électronique) sur un cristal de LwsA. On observe différentes générations (cf. chapitre 5). (e) Photographie en lumière polarisée analysée et cartographies élémentaires (microsonde électronique) en Ti et Sr associées. Ce minéral illustre les zonations en sabliers, un type de zonation courants dans les lawsonites métasédimentaires

Les trails de matière organique présents en inclusions sont intensément déformés et témoignent de la cristallisation de la lawsonite au cours de la déformation. En effet, il est courant d'observer deux LwsA directement à proximité contenant toutes deux des inclusions de MO avec des orientations sensiblement différentes. On peut donc raisonnablement avancer que la cristallisation de ces LwsA se produit de manière incrémentale et est intimement liée aux processus de déformation que subit la roche. Ces lawsonites sont systématiquement associées à des cristaux d'ankérite et de quartz (**Figs. 25a, c, e**).

Dans ses schémas, Caron (1974) représente des excroissances plus ou moins continues dépourvues de matière organique (**Fig. 25b**). Nous observons les mêmes textures dans les LwsA analysées dans cette thèse (**Fig. 25c**), ce qui nous conforte dans l'idée que nous regardons ici les mêmes minéraux que précédemment décrits. L'apport des cartographies élémentaires a permis de caractériser les différences chimiques entre les cœurs riches en inclusions de MO (et très souvent en rutile également) et les bordures cristallines (**Figs. 25d, e**). On observe alors que les cœurs sont enrichis en titane tandis que les bordures sont généralement plus riches en strontium (**Fig. 25d**). On observe également la présence de zonations en sabliers, particulièrement visibles sur les cartographies du titane (**Fig. 25e**). Ce type de zonation est courant dans les lawsonites décrites dans les métasédiments (Ueno et al., 1999 ; Vitale-Brovarone et al., 2014 ; Martin et al., 2014) mais également dans certaines lawsonites mafiques (Fornash et al., 2019). Le développement des zonations en sablier traduit des cristallisations hors équilibre sur lesquelles nous reviendrons dans la suite de cette discussion. Les cartographies et les analyses des éléments traces réalisées par ICP-MS ablation laser ont permis d'identifier plusieurs générations de LwsA (voir discussion chapitre 5), ce qui tend à montrer que les LwsA enregistrent au cours de leur formation l'évolution des compositions de fluides présents lors de leur cristallisation.

7.1.2 Les lawsonites B

Le deuxième type de lawsonite qui a été observé est le groupe des LwsB. Ces lawsonites cristallisent sous forme de fibres de couleur beige et se développent dans des veines décimétriques à métriques, riches en quartz et déformées ductilement (**Fig. 26a**). Si la chimie des éléments majeurs est très homogène (voir analyses chapitre 4 et tableaux complets d'analyses en annexe), l'analyse des éléments traces permet l'identification de plusieurs générations au sein de ces veines (**Fig. 26b**). La cartographie du titane présentée en **figure 26b** (cf. chapitre 5) illustre ici deux générations bien distinctes de LwsB.

7.1.3 Les lawsonites C

Un troisième type de lawsonite (LwsC) a été observé dans des veines centimétriques recoupant le schiste (**Figs. 26c-g**). Les LwsC présentent le même assemblage minéralogique que les Lws A (Lws + Ank + Qz) dans les mêmes rapports stœchiométriques. Ces veines sont en première approximation moins nombreuses sur le terrain, volumétriquement, que les veines à LwsB, cependant il est important de noter qu'elles sont systématiquement observées au sein de schistes comportant de la LwsA, donc plutôt dans les bancs pélitiques. Par conséquent, dans les zones où la LwsA est omniprésente, il est courant de rencontrer davantage de veines à LwsC. Étant de petite taille et ouvertes dans des lithologies peu compétentes, ces veines sont souvent cisaillées comme le montre la photographie de la **figure 26e**. On pense donc qu'une grande partie de ces veines n'est plus visible aujourd'hui, mais probablement transposée dans la schistosité. La quantité observée est ainsi une quantité minimum.

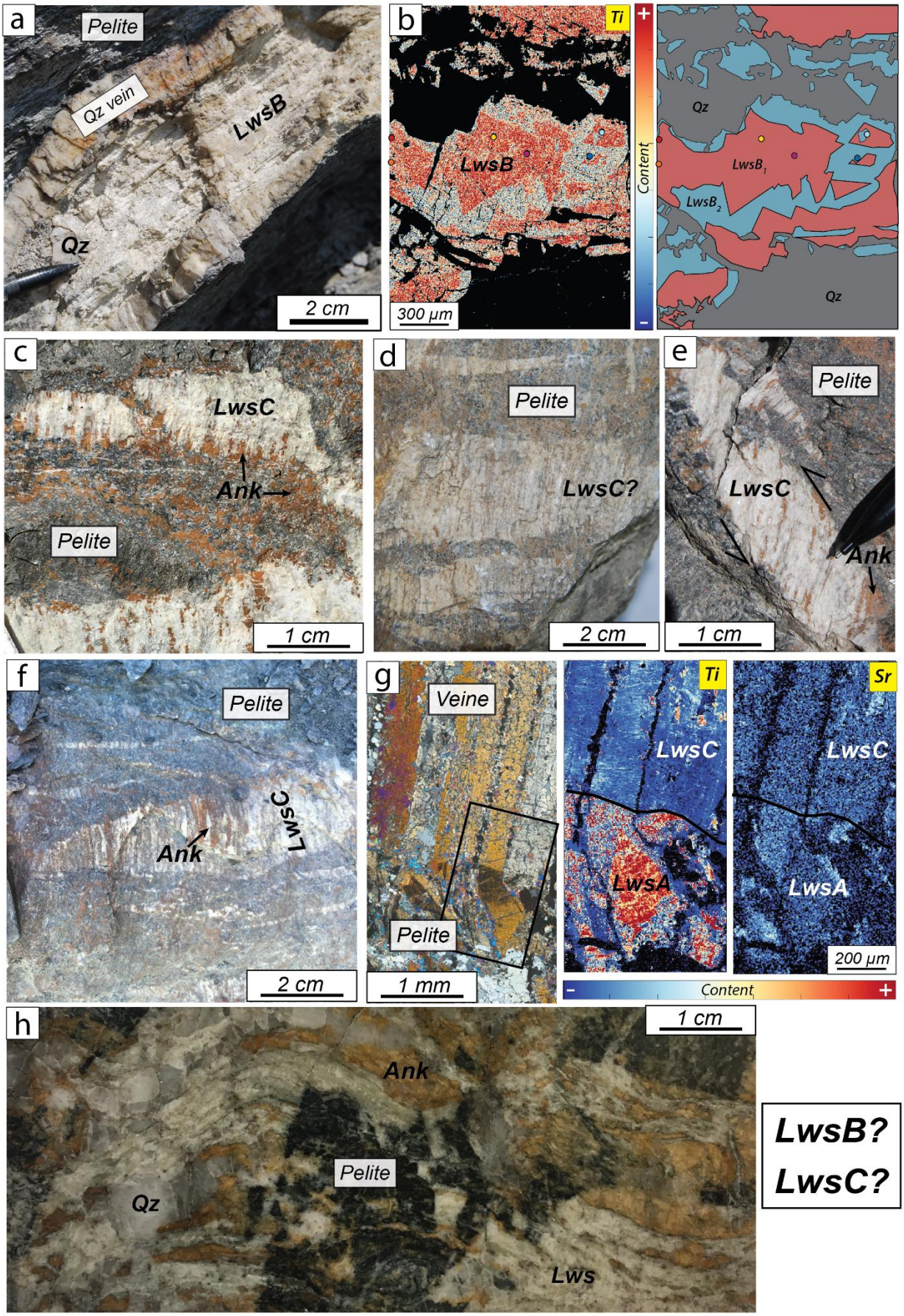


Figure 26. Les lawsonites des veines observées dans les Schistes Lustrés (LwsB & LwsC). (a) Veine caractéristique à Qz + LwsB, où les fibres sont de tailles centimétriques. On note qu'il n'y a pas de cristaux d'ankérite associés à ces veines. (b) Cartographie élémentaire du Ti et schéma interprétatif des deux générations de LwsB identifiées ici. (c, d, e, f) Photographies d'échantillons macroscopiques pris dans la zone de Triplex montrant différentes textures associées aux LwsC. (g) Photographie d'une lame mince observée en microscopie optique centrée sur une éponte de veine à LwsC dans un schiste riche en LwsA. (h) Zoom sur un bloc multiquartzon, limites de notre classification LwsB/LwsC ?

Cette classification, basée sur les textures et les assemblages minéralogiques, a cependant était remise en cause lorsque nous avons décrit des zones métriques concentrant de nombreuses veines qui s'amalgament : les blocs multiquartzons (voir description chapitre 5). On trouve les trois générations de lawsonites décrites précédemment dans ces objets, cependant les assemblages minéralogiques diffèrent quelque peu. Les LwsA sont observées dans des fragments pélitiques, probablement arrachés lors de la formation des veines, elles sont toujours associées aux ankérites et au quartz et présentent les mêmes textures (inclusions de MO, surcroissances enrichies en Sr parfois) qu'ailleurs dans le schiste. Dans les veines, on trouve des lawsonites fibreuses de couleur crème allongées parallèlement aux épontes de la veine, comme c'est le cas pour les LwsB, mais celles-ci sont par endroits étroitement liés aux ankérites... ce qui est plutôt le cas des LwsC. En revanche les rapports stœchiométriques ne sont pas homogènes à l'échelle de la veine. Ainsi, notre classification entre LwsB et LwsC, même si elle reste valable au premier ordre, est certainement plus complexe dans le sens où les textures de cristallisation et la présence ou non d'ankérite apparaissent comme deux paramètres probablement plus indépendants que ce que nous avons décrits précédemment (**Fig. 26g**). Les analyses des éléments traces indiquent que les LwsC semblent être chimiquement cohérentes avec les différents types de lawsonite qui les entourent (signature d'une LwsA lorsque présentes dans le schiste ; signature d'une LwsB lorsque présentes dans une veine). ***Ceci suggère que les veines à LwsC se développent par des processus relativement locaux, avec la composition des lawsonites directement à proximité : le groupe des LwsC apparaît plutôt textural, voire tectonique, que pétrologique. Le mode d'ouverture des veines est donc un élément primordial pour différencier les types de veines, en plus de la minéralogie.***

7.2. Cristallisation de la lawsonite : plusieurs réactions identifiées

7.2.1. Réactions de formation des lawsonites du schiste (LwsA)

L'un des résultats principaux de cette thèse est l'identification d'une réaction de formation prépondérante de la lawsonite dans les métasédiments des Schistes Lustrés. Dans les sédiments subduits, peu de réactions de formation de lawsonite avaient jusqu'alors été décrites dans la littérature. On les rappelle ici :

(1) pyrophyllite + calcite + H_2O = lawsonite + quartz + CO_2 (Nitsch, 1972)

(2) kaolinite + aragonite = lawsonite + CO_2 (Cook-Kollars et al., 2014)

Ces réactions impliquent toutes deux le relargage de CO_2 lorsque la lawsonite se forme car le calcium nécessaire à sa cristallisation implique la consommation des phases carbonatées, présentes en quantités variables dans les sédiments océaniques de type téthysien. A l'inverse, nos observations (cf. chapitre 4) mènent à la réaction suivante :

(3) chlorite + kaolinite + aragonite = lawsonite + ankerite + quartz + H_2O

0.2 Chl + 0.8 Kln + 2 Cc = 1 Lws + 1 Ank + 0.2 Qz + 0.4 H_2O (équilibrée)

Nous avons pu équilibrer cette réaction en faisant l'hypothèse $XMg_{Chl} = XMg_{Ank}$. Les contenus en Fe et Mg des ankérites ne montrent pas de variations et toutes les ankérites observées dans nos échantillons ont pour formule structurale : $(Fe,Mg)Ca(CO_3)_2$. Plusieurs générations de chlorites sont classiquement décrites dans ces métasédiments (Agard et alL, 2001, 2002), ce qui rend difficile l'identification des chlorites « primaires » (i.e. celles impliquées dans la réaction (3)). Les phases d'origine sédimentaire détritique contenant elles aussi un peu de Fe et de Mg (mais moins que les chlorites : micas, argiles), peuvent elles aussi intervenir dans une éventuelle réaction de formation de

la lawsonite du même type que celle identifiée. Cependant, à ces faibles conditions P-T ces phases ne sont par définition pas à l'équilibre entre elles, de plus nous ne disposons que de peu de données thermodynamiques sur les argiles. La réaction (3) est probable dans la roche dès que les phases détritiques sont consommées pour laisser place à un assemblage à chlorite + kaolinite + aragonite, qui n'a pas besoin d'être présent en grand quantité pour que la réaction s'initie et forme les premiers incréments de lawsonite.

Il nous a été possible de modéliser cette réaction avec Perple_X. Cette réaction est prédite à de faibles conditions P-T : 0,4 GPa -180°C, ce qui est en accord avec les conditions P-T déterminées par Nitsch (1972). Les pseudosections suggèrent également que la quantité de lawsonite continue d'augmenter progressivement en faisant notamment jouer les substitutions Tschermack des micas blancs (qui sont omniprésents dans ces roches) suivant une réaction de type :

(4) muscovite + aragonite + quartz + chlorite + H_2O = lawsonite + ankérite + Fe-céladonite + diaspore

Une réaction identique avait déjà été pressentie par Caron et al. (1974). Cependant, les micas sont relativement peu substitués au sein des roches analysées à Triplex (cf. chimie des phengites, chapitre 4), ce qui signifie que même si la réaction (4) participe à la cristallisation continue des lawsonites, c'est de façon mineure. ***Les calculs thermodynamiques suggèrent une cristallisation importante via la réaction (3), générant près de 35% de lawsonite dans les parties pélitiques et aux alentours de 20% dans les parties plus carbonatées. Cette réaction se déroule donc assez tôt dans l'histoire de l'enfouissement des Schistes Lustrés (aux alentours de 13 km de profondeur).***

A ces profondeurs, la déshydratation des argiles est néanmoins importante dans les bilans de libération de fluides (Vidal et Dubacq, 2009) et les phases détritiques contrôlent probablement en partie la formation de la lawsonite dans les Schistes Lustrés, ce dont les pseudosections ne peuvent rendre

compte. Il est important de garder à l'esprit que cette approche numérique est soumise à de nombreuses contraintes. En effet, les pseudosections réalisées sont, par définition, à l'équilibre. Ce qui, dans le cas de nos roches, n'est clairement pas réalisé à l'échelle de la roche totale, comme en attestent les générations observées et les zonations. Une autre conséquence de la difficulté d'atteindre l'équilibre dans ces roches à ces conditions P-T est le potentiel décalage, de la réaction (3) en particulier, vers les plus hautes températures : la cinétique lente des réactions de basse température retarde leur déclenchement (cf. Pattison et al., 2011). Dans nos roches il est probable que ce retard soit limité à quelques dizaines de degrés et qu'il accentue le caractère pulsatile de la cristallisation de lawsonite, comme cela est discuté dans le premier article (chapitre 4). La réaction (3) peut également avoir été retardée par l'apport d'éléments, en particulier l'apport de calcium depuis les bancs carbonatés, les processus de diffusion dans le fluide étant limités à ces basses températures. L'analyse des pseudosections ne peut rendre compte de ces limitations élémentaires, puisque la composition chimique de roche totale considérée (input pour les calculs thermodynamiques) a été analysée sur deux échantillons (banc carbonaté et banc pélitique) directement à proximité l'un de l'autre et qui contenaient 'déjà' de fortes concentrations de lawsonite, donc entre lesquels les échanges élémentaires avaient déjà eu lieu. Par conséquence, l'approche roche totale + pseudosection est limitée mais permet de valider les observations de terrain et de donner des conditions P-T minimales pour ces réactions.

L'équilibration de cette réaction (3) a permis de déterminer les volumes molaires des différentes phases impliquées (à partir des masses molaires déterminées sur les formules structurales et des densités, tableau 2), et donc, *in fine* de calculer un $\Delta V = V_{produits} - V_{réactifs}$ pour cette réaction. Les densités reportées ici sont cependant celles mesurées à pression ambiante et sont certainement légèrement inférieures en profondeur.

	Mnx	*M (g/mol)*	p (g/cm3)	Vm (cm3/mol)	n éq	V (cm3)	
réactifs	Chl	650,42	2,7	240,90	*0,2*	48,18	194,79
	Kln	258,16	2,63	98,16	*0,8*	78,53	
	Cc	100,09	2,94	34,04	*2*	68,09	
produits	Lws	314,24	3,09	101,70	*1*	101,70	177,51
	Ank	200,17	3,11	64,36	*1*	64,36	
	Qz	60,08	2,66	22,59	*0,2*	4,52	
	H2O	18,02	1,04	17,32	*0,4*	6,93	
							ΔV = - 17,29

Tableau 2. Calcul du différentiel de volume (ΔV) associé de la réaction (3). Les masses molaires sont déterminées basé sur les formules structurales idéales des phases impliquées (on fixe le XMg des chlorites à 0,5 afin d'équilibrer la réaction). Les densités sont extraites de webmineral.com, excepté pour celle de l'eau. La densité de l'eau a été calculé d'après Dubacq et al., 2013 pour les conditions P-T suivantes (i.e. celles déterminées par la modélisation thermodynamique) : 0,4GPa, 180°C

On note que cette réaction présente un ΔV = - 17,29 cm³/mole de réaction (soit ΔV = -8 %). Les réactions métamorphiques de déshydratation présentent classiquement des variations de volume total (en incluant le fluide) positives à basse pression et négatives à haute pression (e.g. Nishiyama et al., 1989 ; Widmer et Thomson, 2001). Ceci est dû notamment à la compressibilité des fluides, qui varie en fonction de P et T. Ici la variation de volume des phases solides est de -12 %, illustrant la création de porosité durant la réaction. Cette création de porosité et l'ouverture de veines est de nature à augmenter la perméabilité de la roche et favoriser ainsi la migration des fluides. Cependant, il est important de rappeler ici que l'accommodation de la porosité créée par la réaction (3) dépendra fortement des mécanismes de déformation qui régiront le comportement de la roche.

7.2.2. Relations entre lawsonite et carpholite, minéraux « ennemis » ?

On observe un autre minéral métamorphique clé dans la compréhension du stockage d'eau en profondeur : la carpholite. Cette ferro(magnésio)-carpholite a été décrite en abondance dans les Schistes Lustrés (e.g. Goffé et al., 1973 ; Steen et Bertrand, 1977 ; Goffé et Chopin, 1986 ; Agard et al., 2001 ; Bousquet et al., 2012 ; Plunder et al., 2012), mais n'est presque jamais observée à proximité immédiate des lawsonites (i.e., à l'échelle de la lame mince). Leurs formules structurales et leurs gammes de conditions P-T de stabilité sont pourtant comparables, même si la Fe-Mg-carphoilite apparaît à un peu plus haute pression, vers 0.7-0.8 GPa :

- Carpholite : $(Fe,Mg)Al_2Si_2O_6(OH)_2.H_2O$
- Lawsonite : $CaAl_2Si_2O_6(OH)_2.H_2O$

Nos calculs de pseudosection suggèrent que la carpholite se forme au détriment de la pyrophyllite, comme l'ont suggéré Theye et al. (1992) d'après la réaction :

(5) pyrophyllite + chlorite = carpholite + quartz + H_2O

mais aussi que la carpholite se déstabilise aux alentours de 1.3GPa-330°C pour former de la lawsonite suivant la réaction :

(6) Fe-carpholite + ankérite = lawsonite + sidérite

Le volume d'ankérite étant largement supérieur au volume de carpholite dans ces roches, il apparaît alors possible que la carpholite joue le rôle de réactif limitant dans cette réaction, ce qui pourrait représenter un argument pour discuter du fait que carpholite et lawsonite ne soient presque jamais observées ensemble (un seul exemple relevé, à chaque fois, dans les travaux suivants, dans les Alpes ou en Turquie : Agard, 1999 ; Plunder et al., 2013). L'autre argument majeur semble être la

composition chimique de la roche : dans les lithologies les plus pélitiques, c'est la carpholite qu'on observe (comme dans la vallée de la Haute Ubaye ; Agard, 1999), la formation de lawsonite étant limitée par le faible contenu en calcium. A l'inverse dans les bancs pélitiques alternant avec de fins bancs carbonatés, c'est la lawsonite qui prédomine, le calcium nécessaire à sa formation provenant des carbonates. Ce qui pourrait traduire un effet de compétition entre ces deux minéraux qui sont sensiblement identiques d'un point de vue chimique, en particulier pour l'aluminium.

7.3. Nouvelles données géochimiques dans les métasédiments & processus associés

7.3.1. Peu de données disponibles dans les lawsonites métasédimentaires

Classiquement observée dans les roches d'affinités mafiques, la lawsonite est également présente (et en quantité !) dans les métasédiments comme le démontre cette étude et d'autres travaux antérieurs (e.g. Ueno et al., 1999 ; Spandler et al., 2003 ; Vitale-Brovarone et al., 2014 : Martin et al., 2014 ; Whitney et al., 2020 ; Vitale-Brovarone et al., 2020). Les papiers de reviews de Martin et al. (2014) et de Whitney et al. (2020) synthétisent l'ensemble des données géochimiques disponibles sur les lawsonites obtenues sur différents analogues de terrain dans un panel de lithologies variées (tableau 3). La majorité des données est néanmoins représentative des lithologies mafiques et peu de données sont disponibles pour les lawsonites métasédimentaires.

Rock type	Sr/Pb	$[La/Dy]_N$	$[Dy/Lu]_N$	$[La/Yb]_N$	References
Metabasalts					
Blueschist-facies					
Franciscan (Ring Mt), USA	nd	0.21	0.77	0.15	Mulcahy et al. (2011)
New Caledonia	3063	1.22	3.03	3.49	Spandler et al. (2003)
New Caledonia	166	1.78	5.42	8.42	Spandler et al. (2003)
North Qilian, China	600	0.53	0.45	0.28	Xiao et al. (2013)
North Qilian, China	310	0.72	2.99	1.60	Xiao et al. (2013)
Ligurian Alps, Italy	nd	0.62	nd	0.66	Tribuzio et al. (1996)
Sivrihisar Massif, Turkey	45	12.09	2.57	30.62	Fornash et al. (2019)
Sivrihisar Massif, Turkey	182	2.70	6.10	18.36	Fornash et al. (2019)
Sivrihisar Massif, Turkey	30	2.82	34.43	27.41	Fornash et al. (2019)
Eclogite-facies					
Sivrihisar Massif, Turkey	38	2.58	39.19	11.97	Fornash et al. (2019), Fornash and Whitney (2020)
Sivrihisar Massif, Turkey	43	1.23	12.16	4.57	Fornash et al. (2019), Fornash and Whitney (2020)
S Motagu FZ, Guatemala	49	10.99	27.67	536.97	Hara et al. (2018)
S Motagu FZ, Guatemala	251	1.88	24.70	33.30	Hara et al. (2018)
Garnet Ridge AZ USA	nd	5.69	3.10	16.63	Usui et al. (2006)
Metasediments					
Metaquartzite (eclogite/blueschist facies)					
Sivrihisar Massif, Turkey	7	3.59	5.35	6.63	Martin et al. (2014)
Sivrihisar Massif, Turkey	5	6.46	34.07	106.12	Fornash et al. (2019)
Metachert (eclogite facies)					
S Motagua FZ, Guatemala	16	30.85	34.72	738.92	Hara et al. (2018)
Metapelite (blueschist facies)					
New Caledonia	317	2.74	5.20	11.04	Spandler et al. (2003)
Metasomatic Rocks					
Alpine Corsica, France	46	10.17	6.16	38.48	Vitale Brovarone et al. (2014a)
Alpine Corsica, France	77	12.41	2.55	28.57	Vitale Brovarone et al. (2014a)
Sivrihisar Massif, Turkey	45	1.18	1.91	2.27	Fornash et al. (2019)
Sivrihisar Massif, Turkey	26	0.12	2.07	0.20	Fornash et al. (2019)
Sivrihisar Massif, Turkey	29	0.64	0.83	0.45	Fornash et al. (2019)
Lawsonite-rich veins and layers					
Franciscan, USA	57	0.19	2.22	0.34	Martin et al. (2014)
Sivrihisar Massif, Turkey	41	2.99	26.82	18.17	Fornash et al. (2019), Fornash and Whitney (2020)

nd = not determined

Tableau 3. Différents rapports élémentaires discriminants différents types de lawsonites observées dans de nombreuses roches (Whitney et al., 2020, leur tableau 9)

De plus, la diversité des métasédiments (e.g. métaquartzite, métachert, métapelite, roches métasomatiques) ne permet pas d'identifier un signal géochimique clair dans ces lawsonites.

Les éléments majeurs composant la lawsonite (Ca, Al, Si) montrent très peu de variations et la lawsonite est toujours très proche de sa composition idéale (Okamoto et Maruyama, 1999). Il existe néanmoins un équivalent strontique de ce minéral : l'itoigawaïte, de formule $SrAl_2Si_2O_7(OH)_2.H_2O$ (Miyajima et al., 1999). Même si la solution solide entre ces deux pôles purs n'a pas été décrite dans le milieu naturel, Liebscher et al. (2010) montrent qu'elle peut être recréée en laboratoire. La substitution du Ca par le Sr (de rayon ionique plus petit) modifie la structure interne du minéral qui passe alors d'un système orthorhombique (système cristallin majoritaire des lawsonites) à un système monoclinique (itoigawaïte).

Il apparaît néanmoins que la lawsonite, quelle que soit la nature de la roche dans laquelle on l'observe, est fréquemment enrichie en Ti, Sr, Pb, U, Th et en terres rares (Y, lanthanides ; référées aux REE par la suite). Ces éléments mineurs peuvent être incorporés en substituant, dans une moindre mesure, deux sites cristallographiques : le Ti et les métaux de transitions occupent le site octaédrique alumineux (Ueno et al., 1999) tandis que Sr, Pb, U et les REE se substituent au calcium (**Fig. 27**).

Dans les lawsonites mafiques et dans les celles des roches métasomatisées proches de blocs (ultra)mafiques, on peut également trouver des concentrations élevées en Fe et Cr (e.g. Spandler et al., 2003 ; Martin et al., 2011 ; Vitale-Brovarone et al., 2014). La composition chimique des lawsonites semble alors dépendre, au premier ordre, de la composition chimique de la roche hôte. La lawsonite a tendance à montrer des profils décroissants au sein des REE, avec des concentrations plus importantes en LREE comparées à celles des HREE.

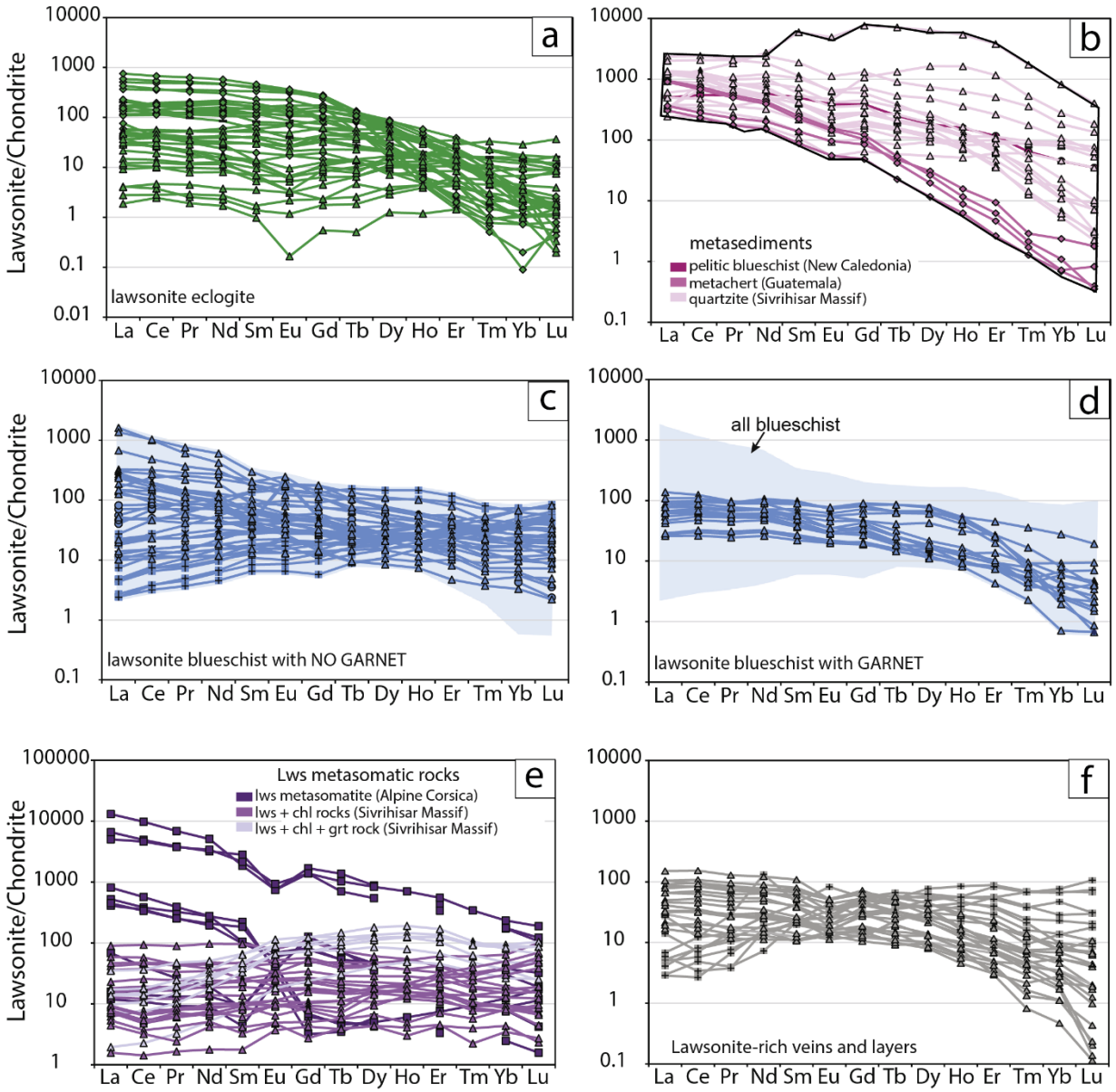


Figure 27. Compilation des patterns des REE observés dans différents types de lawsonite (modifié d'après Whitney et al., 2020). (a) lawsonite dans des éclogites (protolithe mafique). (b) lawsonite dans des métasédiments riches en quartz. (c) lawsonite dans des schistes bleus mafiques sans grenat. (d) lawsonite dans des schistes bleus mafiques avec grenat. (e) lawsonite dans les roches métasomatiques. (f) lawsonite contenues dans des veines et dans certains niveaux (protolithe métasédimentaire)

L'information première dans les compositions mesurées ici est leur extrême variabilité, à la fois en terme de teneurs relatives que d'allures de spectres de REE. Le second article relie ces observations à plusieurs processus de cristallisation, à l'aide d'une cartographie élémentaire détaillée des lawsonites

des Schistes Lustrés. L'interprétation des spectres de terres rares dans ces roches et minéraux nécessite la prise en compte de phénomènes hors-équilibre.

7.3.2. Les signatures chimiques des lawsonites des Schistes Lustrés Alpins

L'observation de différentes générations de lawsonite au sein d'un même ensemble lithologique est d'intérêt majeur pour mieux caractériser les interactions fluides/roche. L'observation de quatre types de lawsonite présentant des textures et des associations minéralogiques différentes au sein des Schistes Lustrés en fait une cible d'étude idéale.

La caractérisation fine menée à l'ICP-MS à ablation laser couplée aux cartographies élémentaires a permis de considérablement défricher les différents signaux et d'identifier plusieurs mécanismes d'incorporation des éléments traces au sein des lawsonites des Schistes Lustrés. On rappellera ici les différences principales observées entre les lawsonites présentes dans le schiste (LwsA) et les divers types de lawsonites des veines (LwsB et LwsC).

- ***LwsA*** : Dans le schiste, les zonations chimiques des LwsA sont particulièrement complexes, et difficiles à décrypter. On observe dans ces minéraux de nombreuses (quasi systématiques) zonations en sablier. Ces zonations sont particulièrement visibles sur les contenus en titane, qui est très clairement incorporé différemment en fonction de l'orientation des différentes faces cristallines. Ce type de zonation a déjà été observé dans différents minéraux et dans différents contextes : clinopyroxènes et staurotides d'origine magmatique (Hollister, 1970 ; Hollister and Gancarz, 1971 ; Dowty, 1976), tourmalines métamorphiques (Van Hinsberg et al., 2006) ou encore dans les lawsonites métasomatiques (Ueno et al., 1999 ; Vitale-Brovarone et al., 2014 ; Martin et al., 2014 ;

Fornash et al., 2019). Les interprétations qui sont faites de ces zonations sont liées à la structure des minéraux considérés. Dans le cas des lawsonites, il semble qu'en fonction des faces et de leurs orientations, les charges électrostatiques des surfaces sont différentes et permettent ainsi une adsorption, puis une incorporation préférentielle dans le cristal, selon le rayon ionique et la charge des éléments. Ces zonations reflètent une cristallisation hors équilibre du cristal, contrôlée par l'incorporation à de très petites échelles (mm à µm) des éléments situés directement à proximité. Vitale-Brovarone et al. (2014) considèrent que ces processus sont le résultat d'une cristallisation rapide qui ne permet pas de produire des cristaux homogènes.

- On observe aussi que le contenu des éléments au sein d'une face cristallographique n'est pas constant, ce qui traduit un effet réservoir contrôlé par la disponibilité des éléments dans la roche directement à proximité.

- Des zones hétérogènes en patch et des zones angulaires riches en Ti et/ou en Ce sont identifiés au sein des LwsA, traduisant des processus de dissolution-précipitation couplés à l'interface, processus rencontrés dans bien des assemblages métamorphiques (Martin, 2009; De Andrade et al., 2014; Ruiz-Agudo et al., 2014; Ague et Axler, 2016; Renard et al., 2019; Figowy et al., 2020, cf. discussion chapitre 5). Ces processus traduisent une croissance du cristal plus rapide que l'homogénéisation de la composition du fluide local.

Ces processus, ainsi que le développement des sabliers et les effets de réservoirs traduisent une incorporation des éléments traces effective à très petite échelle dans les LwsA (µm à mm), et possiblement brève.

- Enfin, les LwsA montrent parfois des excroissances enrichies en Sr et en HREE, interprétées comme reflétant des interactions fluide/roche à des échelles spatiales plus grandes, probablement à l'échelle des interactions lithologiques carbonate/pélite.

- ***LwsB*** : Les zonations observées dans les LwsB sont plus simples. Nous n'avons pas observé de zonations en sablier dans ce type de lawsonite. On observe généralement au moins deux générations. Les relations texturales entre ces deux générations indiquent des processus de surcroissance incrémentale où la deuxième génération vient englober la première. La composition chimique de la première génération semble comparable à celle des LwsA dans le schiste avec des contenus en Ti et en LREE assez importants mais plus homogènes, tandis que la deuxième génération est directement comparable aux surcroissances enrichies en Sr et en HREE observées dans les LwsA. ***La composition chimique de chaque génération est homogène, et ne montre pas d'indice de processus hors équilibre comme observé dans la LwsA, ce qui indique que la croissance des LwsB s'est faite au sein d'un fluide relativement homogène, reflétant une distance d'équilibre fluides-roche plus forte (dm-m au moins).***

- ***LwsC*** : Les veines à LwsC sont rares, et nous n'avons donc pu analyser que peu échantillons à l'ICP-MS (deux échantillons). Certaines LwsC ne montrent pas de zonations particulières. Un échantillon montre la même logique cœur (Ti, LREE +) / bordure (Sr, HREE +) que les LwsB. Les LwsC ont une composition chimique similaire aux différents types de lawsonite qui se trouvent proche d'elles.

- ***LwsD*** : La chimie des LwsD montre très clairement deux générations, avec les mêmes caractéristiques que les LwsB. On note cependant dans ces lawsonites, des

enrichissements en certains éléments (Hf, Zr notamment) comme ceux observés dans les LwsA.

Pour synthétiser, l'étude des diverses générations observées a permis de mettre en évidence différentes signatures dans les contenus en éléments mineurs des lawsonites. Ces différentes signatures résultent des processus (et des échelles d'interactions fluides - roche) suivants:

- ***Zonations en sablier → interactions locales à petite échelle (µm à mm)***
- ***Effet réservoir local → interactions locales à petite échelle (µm à mm)***
- ***Processus de dissolution-précipitation couplés à l'interface → interactions locales à petite échelle (µm à mm)***
- ***Surcroissances → interactions fluides-roches à plus grande échelle (mm à cm)***
- ***Croissance dans des réseaux de veines → interactions fluides-roches à l'échelle des alternances lithologiques au moins (dm à m au moins)***

7.3.3. Comparaison aux données disponibles

Les différences observées dans les rapports Sr/Pb sont interprétées par Whitney et al. (2020) comme pouvant refléter les origines lithologiques des fluides associés à la cristallisation des lawsonites. En effet, les rapports Sr/Pb diffèrent selon les différents protolithes, notamment entre les métasédiments et les métabasaltes (ou métagabbros). En comparant les résultats obtenus dans les diverses générations des lawsonites métasédimentaires que nous avons étudiées, on se rend compte que la classification Sr/Pb proposée ne semble pas adaptée (**Fig.28**).

En effet, la grande majorité de nos points d'analyses se retrouve dans un domaine où les rapports Sr/Pb modérés correspondent aux lawsonites métamafiques de Whitney et al. (2020). Il

apparaît donc important de nuancer cette classification car, dans notre cas d'étude, les LwsA et les LwsC de Triplex co-cristallisent avec des ankérites. Ainsi cette phase carbonatée incorpore préférentiellement le plomb mais pas le strontium, ce qui a pour conséquence d'augmenter les rapports Sr/Pb enregistrés dans les lawsonites. Les assemblages à lawsonite + sulfures observés en Nouvelle Calédonie (Fornash et al., 2019) montrent également les mêmes limites car les sulfures incorporent préférentiellement le Pb.

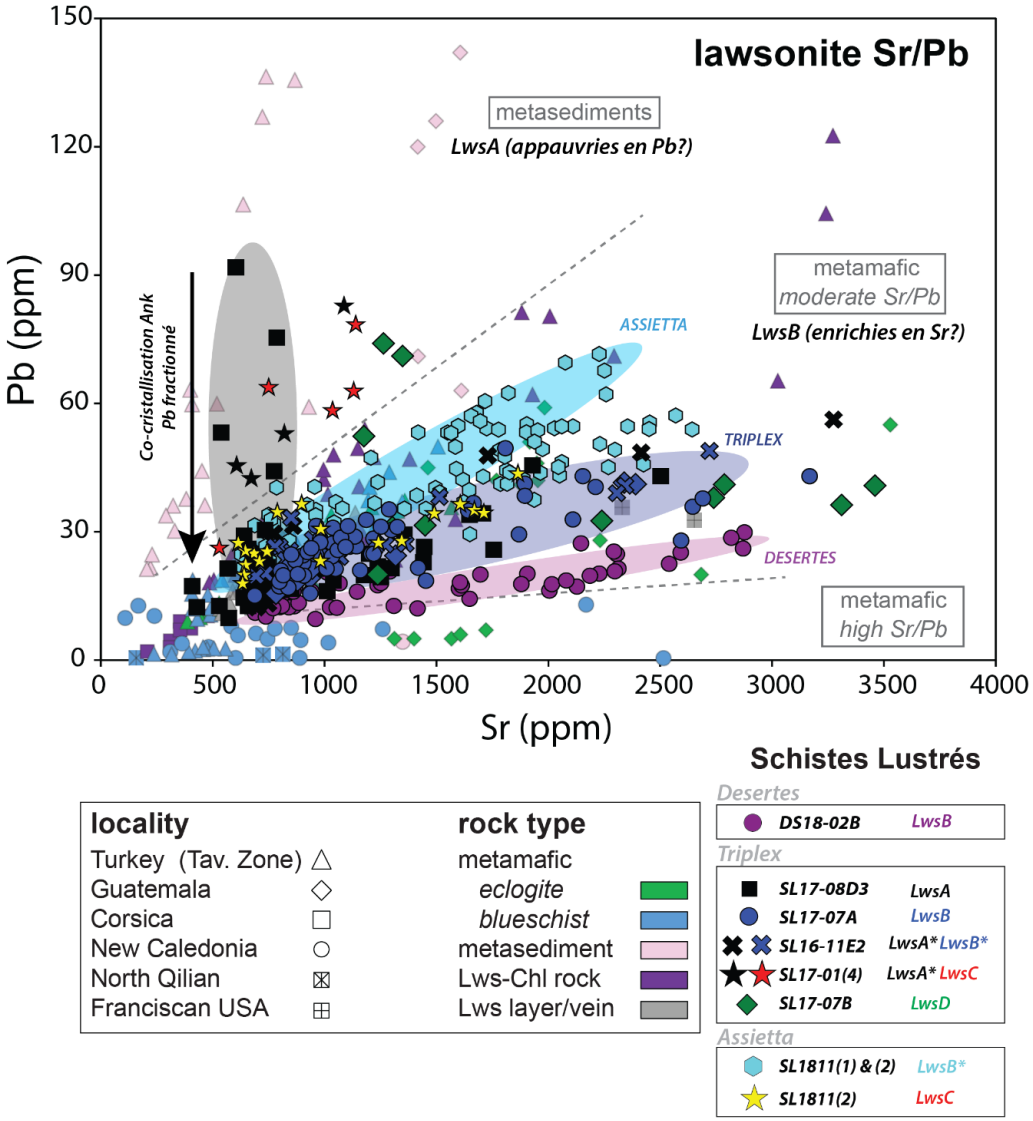


Figure 28. Classification des lawsonites selon leur rapport Sr/Pb (modifié d'après Whitney et al., 2020). L'ensemble des analyses des lawsonites des Schistes Lustrés y est représenté en comparaison

Les profils des lanthanides sont présentés **figure 29** pour l'ensemble des échantillons analysés au cours de cette thèse. En reportant le champ des lawsonites métasédimentaires présenté précédemment (**Fig. 27b**, reporté sur la **Fig. 29a**), on s'aperçoit que nos échantillons présentent des profils différents de ceux observés dans d'autres contextes métasédimentaires. En effet si la tendance décroissante des LREE aux HREE classiquement observée est visible dans la majorité des LwsA, les spectres sont beaucoup plus plats pour les LwsB présentes dans les veines. De plus, les contenus en MREE sont globalement moins importants que dans la littérature. Une anomalie positive en Eu comme celle observée pour l'échantillon SL1707A (LwsB, **Fig. 29b**), et peut-être aussi pour l'échantillon DS1802B2 (LwsB, **Fig. 26h**) n'est pas courante. Martin et al. (2011) montrent un échantillon de lawsonitites métasomatisées de Corse Alpine qui présente le même signal sur les bordures des lawsonites. L'interprétation proposée est celle de la consommation locale de feldspaths plagioclases, qui reste peu probable dans nos calcschistes. Une autre hypothèse est l'influence des conditions oxydo-réductrices des fluides associés aux veines à LwsB car Eu est l'un des seuls lanthanides capables de s'oxyder (Eu^{2+} - Eu^{3+} ; Sverjensky, 1984). La comparaison directe des spectres obtenus ici avec les données de la littérature souligne les besoins de compléter cette approche par la cartographie car l'on a vu que les lawsonites des Schistes Lustrés sont très influencées par les processus hors-équilibre que l'analyse texturale permet de révéler. C'est bien la comparaison entre les signatures chimiques des différentes générations de lawsonites que nous avons identifiées qui nous renseigne sur la nature des interactions fluides-roche.

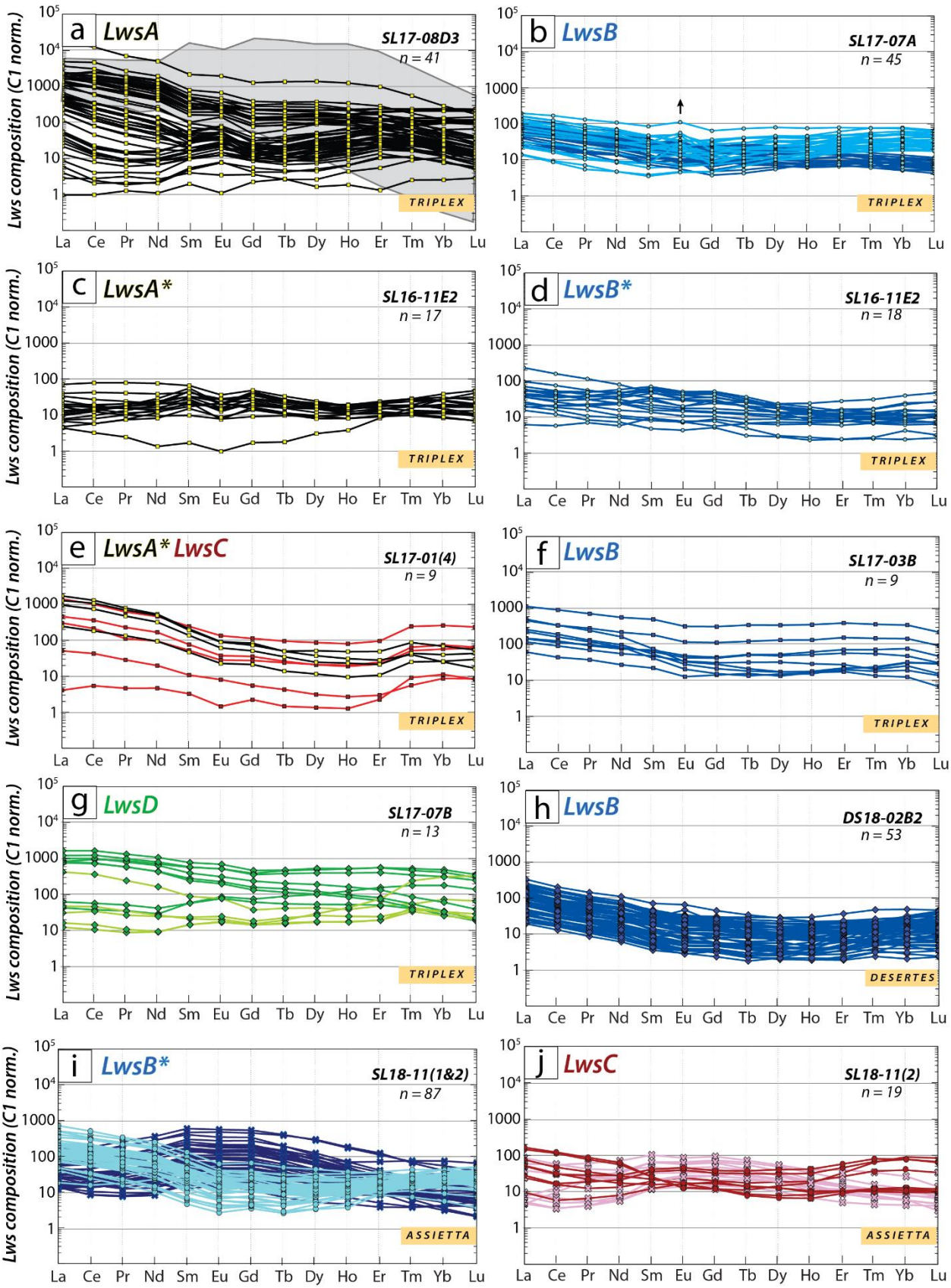


Figure 29. Spectres des terres rares (REE) dans les différentes générations de lawsonite des Schistes Lustrés. Les concentrations sont normalisées aux valeurs de la chondrite C1 (McDonough et Sun, 1995). Le code couleur discrimine les différents types de lawsonite analysées. L'enveloppe grise est celle donnée rapportée par Whitney et al. 2020 comme typique des métasédiments.

7.3.4. Caractérisation au premier ordre des différents fluides identifiés

Les différents processus d'incorporation et les contenus en éléments mineurs dans la lawsonite attestent directement de modes d'interactions fluides-roche très différents entre les différentes générations de lawsonites. ***La majorité des lawsonites décrites ici (LwsA dans le schiste) témoignent d'interactions fluides-roche en système fermé, où les échanges chimiques sont réalisés à très petite échelle, facilités par la présence d'un fluide qui peine à s'homogénéiser, présent peut-être uniquement aux joints de grains. Les LwsC, quant à elles, résultent de la migration de ces fluides internes dans de petits espaces d'accommodation ouverts dans la roche suite à la déformation et au réagencement interne de la porosité induit par la réaction de formation des LwsA. Les LwsB, en revanche, attestent d'une chenalisation de fluides dans des veines plus grandes, et de transferts d'éléments dépassant l'échelle des alternances lithologiques. L'origine de ces fluides n'est cependant pas si claire et reste à préciser.***

Afin de caractériser la nature de ces fluides, nous avons eu recours à l'étude des inclusions fluides (dans le quartz des veines à lawsonite) et des signatures isotopiques du Sr dans les lawsonites (cf. chapitre 6). L'étude des inclusions fluides montre que les fluides présents dans les veines à LwsC et dans celles à LwsB ont des salinités différentes (6% éq NaCl pour les LwsC, 4% éq NaCl pour les LwsB). Les salinités légèrement plus élevées dans les veines à LwsC valident leur caractère plus local que pour les LwsB : les salinités restent proches des salinités du fluide initialement présent dans les pores de la roche et/ou à autre pression (autour de 6-8% NaCl; Agard et al., 2000), et ne sont que peu dilués par les fluides produits petit à petit par les réactions de déshydratation (e.g. Sadofsky et Bebout, 2004). Les salinités des fluides associés aux LwsB montrent quant à elles des salinités plus basses, certainement diluées par l'apport de fluide aqueux issus des réactions métamorphiques plus tardives. Dans les deux cas, les fluides observés dans les inclusions fluides sont majoritairement aqueux et contiennent globalement peu de gaz. Ces gaz sont de deux types : du CO_2 et du CH_4. Nos analyses ne

montrent pas de signal clairement différent entre les LwsB et LwsC. Herviou et al., (en préparation) observent cependant que les veines à LwsC observées dans la vallée du Guil semblent plus concentrées en CH_4 que les fluides associés aux LwsB, qui sont globalement plus riches en CO_2. Ces observations, réalisées dans le même type de roche, et reprenant la classification des lawsonites que nous proposons dans cette thèse, pourraient alors être interprétées comme reflétant deux fluides de nature différente. Le léger enrichissement en CH_4 des LwsC par rapport au CO_2 peut être dû à la présence d'importants amas de matière organique pouvant tamponner un fluide produit localement (fluide plutôt réducteur). Les plus fortes concentrations en CO_2 associées aux veines à LwsB pourrait montrer, au contraire, un fluide plus oxydant, équilibré à minima avec les bancs carbonatés environnants.

L'utilisation du conditionnel dans cette partie de la discussion témoigne de l'avancement de la réflexion, mais le manque d'analyses sur les inclusions fluides dans nos échantillons ne peut corroborer ou invalider un tel scénario.

Si un faisceau d'arguments permet d'identifier un fluide différent associé à la cristallisation des LwsB (enrichi en Sr et en HREE, moins salé, plus riche en CO_2), nous ne savons pas avec certitudes quelle peut-être sa (ou ses) source(s) ? Les deux hypothèses que nous pouvons retenir sont les suivantes :

- Fluide interagissant avec des carbonates (Sr, HREE +) ?
- Fluide interagissant avec des serpentines (Sr, HREE +) ?

Même si un fluide qui interagirait avec des serpentines est peu probable dans notre contexte, car les fragments ultramafiques les plus proches sont situés à des distances supérieures au kilomètre, des enrichissements similaires ont été décrits par Vitale-Brovarone et al. (2014) dans des lawsonites métasomatiques directement à proximité de serpentines. Ainsi, cette hypothèse dans nos échantillons

ne peut pas être écartée — d'autant qu'une fraction détritique ultramafique, mineure, indécelable à l'œil et mélangée au matériel pélitique et carbonaté n'est pas à exclure.

L'isotopie du Sr représente un outil analytique puissant qui permettra sûrement à l'avenir de trancher cette question. Le set d'échantillons analysés à Boston College en collaboration avec Ethan Baxter montre des variations intéressantes. Les résultats préliminaires montrent qu'au premier ordre les LwsB de Triplex présentent des rapports $^{86}Sr/^{87}Sr$ bien plus élevés que ceux mesurés pour les LwsA. Ceci signe la participation de fluides avec une composante plus radiogénique, d'origine crustale, potentiellement compatible avec la migration de fluides sur de plus grandes distances : ceci vient soutenir l'hypothèse de veines LwsB marquant une circulation à plus grande échelle que celle des LwsC et a fortiori des LwsA. Cependant, les données statistiques restent encore fragiles et l'approche « bulk lawsonite » que nous avons adoptée est contrariée par l'identification de plusieurs incréments de composition chimique différente (cf chapitre 6). Un échantillonnage in situ par microdrilling sur lame épaisse semble une meilleure option pour ne pas perdre en résolution.

7.4 Quels sont les impacts sur le cycle du carbone (C) ?

Les sédiments entrant en subduction représentent l'un des principaux réservoirs de C (environ un tiers du C subduit est dérivé des métasédiments, Bebout et al., 2007), majoritairement contenu dans les phases carbonatées (C_{min}), mais également sous forme de matière organique (C_{org}) dérivée des organismes vivants (animaux ou végétaux). Les zones de subduction représentent des zones où le C est activement recyclé par le volcanisme observé à l'aplomb de la plaque plongeante et par un potentiel stockage dans le manteau profond. Cependant, pour estimer l'impact des zones de subduction sur le cycle global du C, il faut prendre en compte de nombreux paramètres difficilement contraignables : notamment la quantité de C contenue dans la lithosphère plongeante et la quantité mesurée au sortir des systèmes volcaniques. La différence entre « ce qui entre » et « ce qui sort » permet alors d'estimer la quantité de C stocké en profondeur. Les bilans proposés actuellement sont soumis à de grandes incertitudes et proposent des modèles qui sont parfois contradictoires comme le montrent ces deux « end-members » (1) Kelemen et Manning (2015) proposent que le C de la lithosphère subduite est majoritairement redistribué dans le coin mantellique via les réactions de décarbonatation et transporté par les fluides, avant d'être réincorporé progressivement dans la plaque supérieure (diapirisme) ou dans l'atmosphère (volcanisme). Le bilan de masse au niveau des zones de subduction serait alors à l'équilibre et le recyclage du C dans le manteau profond quasiment nul. (2) Gorman et al., (2006), au contraire, montre que d'importantes quantités de C peuvent être recyclés dans le manteau profond. D'après ses calculs, malgré une décarbonatation effective aux alentours de 70 km de profondeur, associée à un relargage d'eau de manière distribuée, une majorité du C n'est pas affecté et est recyclé dans le manteau profond. Le régime thermique des zones de subduction apparaît comme un paramètre important à prendre en compte car les zones de subduction froides recyclent davantage de C dans le manteau profond que les zones de subduction chaudes.

Les contradictions entre les différents modèles sont probablement liées au manque d'informations sur les processus associés à la décarbonatation dans les roches (réactions métamorphiques, nature des fluides, modes de circulation). Pour combler ce manque, les observations pétrologiques faites sur les zones de subduction fossiles sont d'un intérêt majeur.

Les Schistes Lustrés sont des sédiments océaniques de type Téthysien dans lesquels une forte fraction carbonatée est observée, comparable à celle des sédiments actuels de l'Atlantique ou de la Sonde (Epstein et al., 2019). Les différentes successions lithologiques relevées dans ces roches (e.g. Tricart et Lemoine, 1986 ; Lagabrielle, 1987 ; Tricart et Schwartz, 2006) attestent de la présence d'importantes quantités de carbonates (et donc de C) avant leur entrée en subduction. On observe également de nombreuses passées plus pélitiques dans lesquelles le C_{org} est prédominant, comme en témoignent les importantes quantités de matière organique dans les échantillons des Schistes Lustrés (e.g. cette étude ; Caron, 1974 ; Vitale-Brovarone et al., 2020). Il a été montré que les Schistes Lustrés n'ont pas enregistré de perte importante de C lors de leur subduction en regardant les contenus isotopiques ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) de ces roches et en comparant les signatures isotopiques des carbonates des veines et de leurs encaissants (e.g. Henry et al., 1996 ; Bebout et al., 2013 ; Cook-Kollars et al., 2014 ; Jaeckel et al., 2018). Ces diverses études concluent que 80 à 90% du C est retenu dans ces métasédiments, les réactions de décarbonatation étant donc très limitées. Cook-Kollars et al. (2014) considérant la réaction de formation de la lawsonite comme une réaction de décarbonatation, ils ont alors estimé à 10 - 20% la quantité maximale de lawsonite pouvant se former dans les Schistes Lustrés. Cependant, cette quantité de lawsonite est largement sous-estimée, comme le montre le premier article publié dans le cadre de cette thèse (cf. chapitre 4 ; 50-60% de lawsonite localement observés). Ces zones d'intenses concentrations de lawsonite peuvent alors avoir de lourdes conséquences sur le cycle du C et les questions suivantes se sont donc posées : ***est-ce que la cristallisation massive de lawsonite dans ces roches a provoqué une intense décarbonatation ? Ou existe-t-il d'autres réactions non***

identifiées qui permettraient d'expliquer les fortes concentrations de lawsonite tout en étant en cohérence avec la rétention du C observée au travers des études isotopiques ?

La réaction identifiée dans nos échantillons et discutée précédemment (réaction (3) §7.2.1) atteste de la remobilisation du C_{min} depuis l'aragonite vers l'ankerite pendant la formation de la lawsonite (LwsA). Ainsi la formation massive des lawsonites n'est pas associée à une décarbonatation des roches. De plus, le comportement en système fermé illustré par l'étude des éléments traces au sein des différents types de lawsonite ne permet pas une décarbonatation effective. Si nos observations suggèrent une ouverture progressive via des transferts de matières limités aux veines à LwsB, il n'est pas exclu d'envisager une mobilisation du CO2 dans ces fluides (qui est d'ailleurs présent dans les gaz contenus dans les inclusions fluides). Néanmoins, la présence de lawsonite dans ces fluides atteste de faible concentration de CO2 car celui-ci déstabilise la lawsonite et stabilise les phases carbonatées lorsqu'il est présent en abondance (Nitsch, 1972). De plus, les fluides contenus dans l'ensemble des inclusions fluides analysées sont en grande majorité aqueux et les gaz n'y sont présents qu'en faibles proportions.

Si c'est bien l'ankérite qui incorpore le C_{min} et qui empêche une décarbonatation efficace, il faut être en mesure d'estimer ses conditions de stabilité pour savoir ce qu'il adviendra de ce C_{min} remobilisé. Les travaux de Li et al. (2014) sur les éclogites du Tianshan attestent de la présence d'une phase carbonatée présente en inclusions dans les grenats (**Figs. 30c, d**). Il s'agit d'une dolomite enrichie en fer, qui correspond chimiquement à ce que nous avons déterminé comme étant des ankérites dans notre étude.

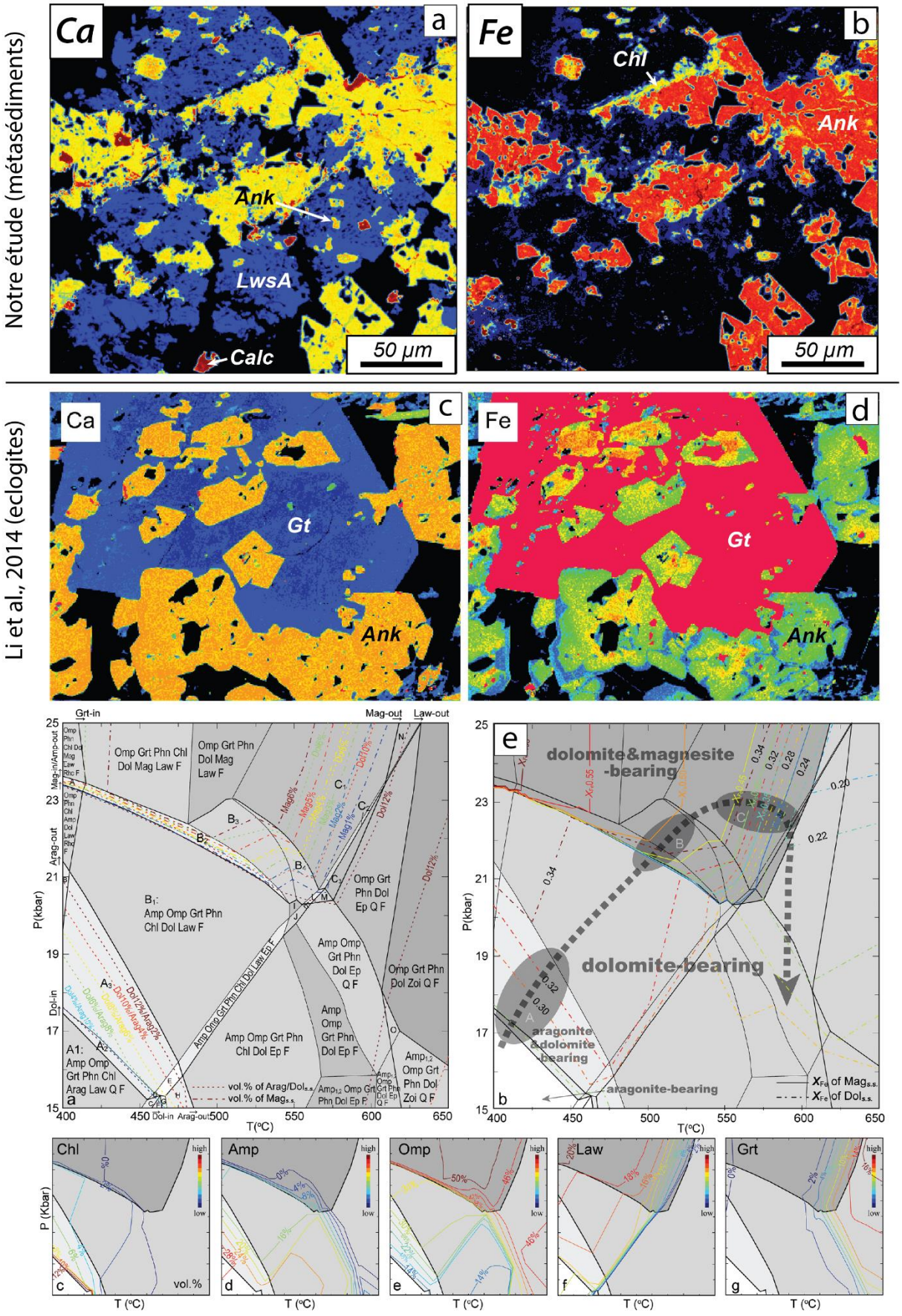


Figure 30. Co-cristallisations associées aux ankérites. (a) et (b) Cartographies élémentaires en Ca et Fe illustrant les textures entre lawsonite + ankérite observées dans cette étude : métasédiments au faciès schiste bleu (c) et (d) Cartographies élémentaires en Ca et Fe illustrant les textures entre grenat + ankérite observées modifiées d'après Li et al., 2014. (e) Pseudosections illustrant les isoplètes des minéraux rencontrés dans les éclogites rencontrées par Li et al., 2014

Les textures qu'ils observent ne sont pas sans rappeler les textures de co-cristallisation Lws + Ank décrites dans le chapitre 4 (**Figs. 30a-d**). Ainsi, l'ankérite (ou Fe-dolomite ici) est susceptible de stocker le C sur de grandes gammes de conditions P-T. Les pseudosections qu'ils présentent suggèrent que l'ankérite est stable jusqu'à 2.5 GPa-600°C (**Fig. 30e**). Il serait alors intéressant de regarder si les unités médiane et inférieure des Schistes Lustrés contiennent de l'ankérite, et si oui, en quelles quantités et avec quelles associations minérales.

L'ankérite semble alors être importante à considérer dans la compréhension de la dynamique du C et de son recyclage en profondeur. Chose que Saliot (1978) avait semble-t-il déjà relevé : « il faut noter que dans ces roches les pseudomorphoses d'ankérite sont abondantes et que le rôle de ce carbonate a sans doute été important dans des phases métamorphiques précoces »

En ce qui concerne le C_{org}, on peut raisonnablement penser qu'au vu de la proportion d'inclusions piégées au cœur des LwsA, celui-ci semble peu remobilisé. Cependant, les bilans peuvent être localement plus complexes : plusieurs études récentes ont souligné la possibilité de mise en solution du C_{org} (i.e. qui dépend directement du type de C_{org} et du degré d'organisation cristalline, Vitale-Brovarone et al., 2020) ou sa formation suite à la réduction des carbonates (Galvez et al., 2013).

7.5. Ouverture progressive du système via un réseau de veines & implications mécaniques sur la déformation des Schistes Lustrés

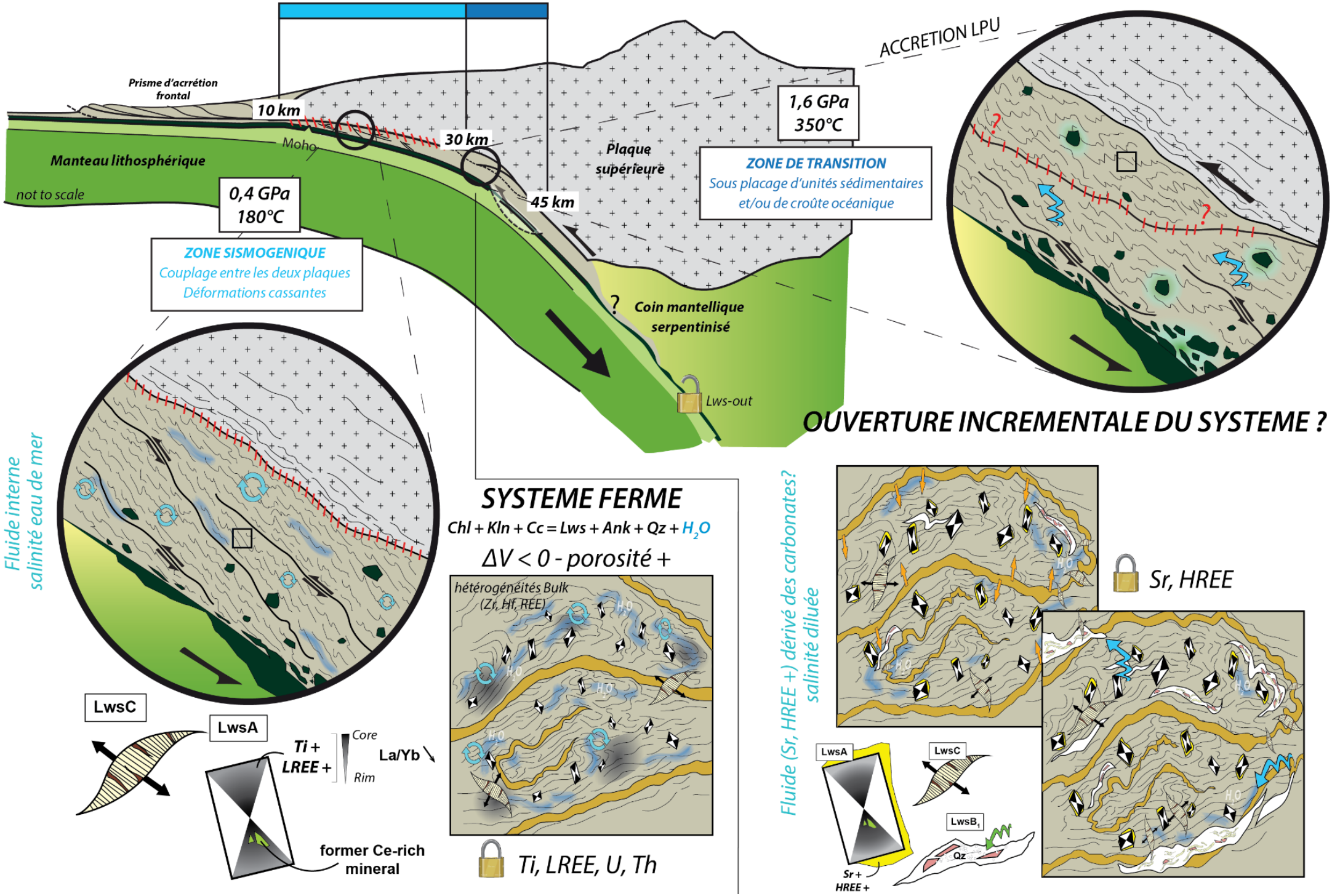
La cristallisation massive des LwsA est supportée par nombres d'arguments témoignant d'interactions fluides-roches en système fermé, où les transferts de matière sont spatialement limités à des échelles micro- à millimétriques. Ces très faibles distances de transfert peuvent être dues à la faible quantité de fluide présent au début du chemin prograde (peut être uniquement présent aux joints de grains), et à la faible diffusivité des éléments aux basses températures auxquelles s'initie la réaction de formation de la LwsA (180°C, réaction (3)). L'observation de nombreuses veines de haute pression (contenant de la lawsonite) témoigne à l'inverse d'un transfert éléments plus efficace via des fluides circulant à différentes échelles.

On compte de nombreuses veines de tailles centimétriques (ouvertes en mode I) dans lesquelles la lawsonite (LwsC) est en étroite association avec l'ankérite et le quartz, et dans les mêmes proportions stœchiométriques que dans les associations LwsA + Ank + Qz observées dans les parties pélitiques, proportions correspondant à celles calculées pour la réaction (3) (cf. chapitre 4). L'appréciation de ces rapports est néanmoins rendue difficile par les rétromorphoses fréquentes (chlorite, phengite, calcite) observées dans les LwsC (Sicard-Lochon, 1987). Ces veines sont systématiquement observées dans les parties pélitiques contenant des LwsA, et contiennent les mêmes produits de réaction : les veines à LwsC semblent donc synchrones de la formation de LwsA dans le schiste, ou se sont du moins ouvertes dans la même gamme de conditions P-T. La cristallisation massive de LwsA, associée à une libération de H_2O et un $\Delta V < 0$ (cf. 7.2.1), a permis la création et le réagencement de porosité dans la roche, ouvrant des espaces limités dans lesquels le fluide a percolé, permettant la cristallisation des produits de la réaction. La morphologie fibreuse de tous les minéraux (fibres orientées perpendiculairement aux épontes, parfois de biais, **Fig. 26e**) et l'absence de cristallisation automorphe indiquent que l'ouverture de ces veines s'est faite progressivement et que

l'espace d'accommodation était limité (Bons, 2000 ; Fisher et Brantley, 2014 ; Oliver et Bons, 2001 ; Verlaguet et al., 2011). Ces veines témoignent de migrations limitées de fluides produits localement par les réactions de déshydratation synchrones, et de transferts d'éléments à petite échelle depuis le schiste encaissant. Les quantités de veines à LwsC sont probablement sous estimées sur le terrain.

Les veines à LwsB, en revanche, présentent des textures très différentes. Ces veines riches en quartz sont en général d'échelle décimétrique à métrique, souvent déformées et transposées dans la schistosité des calcschistes encaissants. Les LwsB sont elles aussi fibreuses mais les fibres sont allongées parallèlement au bord de veine, et ne sont généralement pas associées aux ankérites. Les arguments texturaux suggèrent que la croissance de ces fibres (parfois longues de 20 cm) est localement incrémentale, et les cartographies élémentaires montrent au moins deux générations successives (mais probablement davantage en réalité). Ces variations de composition traduisent une évolution de la composition du fluide, et une ouverture progressive du système permettant l'augmentation de l'échelle du transfert de matière au cours de la cristallisation de LwsB. Les échelles spatiales de migrations des fluides dans ces veines ne sont pas bien contraintes mais sont, à minima, métriques à pluri-métriques. Ces veines peuvent alors représenter des infiltrations de fluides plus ou moins externes (la composition chimique ne nous permet pas de trancher directement), répétées dans le temps et selon les mêmes chemins, au gré de la connexion du réseau de fracture, certainement transitoire du fait de la déformation. Nos observations faites à petite échelle sont alors en accord avec les conclusions principales des études isotopiques qui décrivent que les Schistes Lustrés évoluent en système fermé et n'enregistrent pas la signature de fluides externes aux métasédiments (Henry et al., 1996 ; Bebout et al., 2007 ; Cook-Kollars et al., 2014 ; Jaeckel et al., 2018 ; Epstein et al., 2019). Cependant, la caractérisation fine des différents types de lawsonite et l'observation de différentes générations au sein de la majorité de ces types de lawsonite apporte des contraintes nouvelles sur les processus de circulation fluides.

On tente de synthétiser l'ensemble des éléments décrits dans cette thèse dans un modèle pétrologique simplifié présenté en figure 31.


Prisme d'acrétion frontal
10 km
30 km
45 km
Moho
Manteau lithosphérique
not to scale
0,4 GPa
180°C
1,6 GPa
350°C
Plaque supérieure
ZONE SISMOGENIQUE
Couplage entre les deux plaques
Déformations cassantes
ZONE DE TRANSITION
Sous placage d'unités sédimentaires
et/ou de croûte océanique
? Coin mantellique serpentinisé
Lws-out
ACCRETION LPU
OUVERTURE INCREMENTALE DU SYSTEME ?
Fluide interne
salinité eau de mer
SYSTEME FERME
Chl + Kln + Cc = Lws + Ank + Qz + H2O
ΔV < 0 - porosité +
hétérogénéités Bulk
(Zr, Hf, REE)
Ti, LREE, U, Th
LwsC
LwsA
Ti +
LREE +
Core
Rim
La/Yb
former Ce-rich
mineral
Fluide (Sr, HREE +) dérivé des carbonates?
salinité diluée
Sr, HREE
LwsA
LwsC
LwsB1
Qz
Sr +
HREE +

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

Chapitre 8.

8.1. Conclusions générales

Les métasédiments constitutifs des Schistes Lustrés ont subi d'importantes interactions fluides-roche en profondeur lors de leur enfouissement, comme en témoignent les nombreuses veines métamorphiques contenant lawsonite ou carpholite. Les conditions P-T du pic métamorphique de l'unité supérieure de ce complexe métasédimentaire indiquent un enfouissement jusqu'aux profondeurs critiques de 30-40 km, profondeurs auxquelles l'unité a dû être détachée et accrétée en base de croûte (de la plaque supérieure). Ainsi, ces roches représentent d'excellents analogues de terrain pour mieux contraindre les modes de circulations des fluides, leurs échelles de migration et les liens que ces fluides ont avec la déformation des roches.

Cette thèse met en évidence plusieurs conclusions majeures :

Qu'apprend-on des lawsonites ?

- Plusieurs types de lawsonite ont été identifiés. Ces différents types présentent des textures et des associations minéralogiques différents. Un continuum de cristallisation prograde entre les LwsA du schiste et les LwsB dans des veines riches en quartz est proposé.
- Les variations de teneur en éléments traces de la lawsonite, notamment dans les LwsA révèlent différents mécanismes d'incorporation des éléments traces, soulignant l'absence d'équilibre dans les schistes pour nombre d'éléments dont les terres rares, et l'ouverture partielle du système lors de la mise en place des veines.
- L'interprétation des variations chimiques de la lawsonite en termes d'évolution de composition des fluides et/ou d'échelles de transfert d'éléments nécessite au préalable d'identifier

précisément les différents mécanismes d'incorporation des éléments traces, en intégrant analyses chimiques et étude texturale fine. Les processus d'incorporation hors-équilibre, révélés ici par la cartographie élémentaire, doivent en particulier être pris en compte lors de l'interprétation d'analyses in-situ comme au LA-ICP-MS.

- Les indices pétrologiques ont permis d'identifier une réaction majeure de formation de la lawsonite, mobilisant le calcium sans export net de carbone: Chl + Kln + Cc = Lws + Ank + Qz + H_2O. Cette réaction semble valide pour la majorité des lawsonites observées dans les Alpes Cottiennes (LwsA et LwsC, vérifiée également plus au Sud dans la vallée du Queyras).

D'où viennent ces fluides ?

- Les contenus en éléments traces des lawsonites et l'analyse des inclusions fluides suggèrent que les fluides présents lors de la cristallisation des LwsA et LwsC sont dérivés des réactions locales de déshydratation. La déstabilisation des phases argileuses apporte de l'eau dans un premier temps, puis le système s'auto-entretient lors de la formation de la LwsA suivant une réaction qui produit également de l'eau.
- Un fluide plus riche en Sr et en HREE est identifié de manière plus tardive, principalement dans les veines à LwsB. Ce fluide témoigne de l'ouverture progressive du système et a permis des transferts d'éléments à plus grande échelle. Ces zonations enrichies en Sr peuvent témoigner de l'infiltration d'un fluide ayant interagi avec les carbonates, ou de fluides encore plus externes, comme le suggèrent les résultats préliminaires de l'isotopie du strontium.

Comment les fluides circulent-ils ?

- Les interprétations qui sont faites des différences chimiques entre les différentes générations de lawsonite montrent deux modes de circulation de fluides différents.

- Les LwsA cristallisent tôt sur le chemin prograde, en système fermé en étroite interaction avec un fluide présent aux joint de grains, qui peine à s'homogénéiser en éléments traces peu mobiles tels que les terres rares, et limite les transferts de matière à l'échelle micro- à millimétrique seulement ; des transferts aussi limités peuvent être imputés à la très faible perméabilité des schistes combinée à l'absence de déformation distribuée à ce stade de l'enfouissement des Schistes Lustrés et/ou aux faibles températures qui prévalent.
- L'ouverture des veines à LwsC au sein du schiste, synchrones des LwsA, atteste de la remobilisation du fluide produit localement sur des distances centimétriques. La mobilité de ce fluide interne accompagne visiblement les déformations que subissent les roches mais traduit peut-être également l'augmentation de la porosité liée à la réaction de formation des LwsA.
- Les veines à LwsB attestent de circulations de fluides à plus grande échelle et à plus long terme, avec un fluide plus homogène ; il est possible que sa composition évolue avec l'ouverture du système, au gré des connexions intermittentes du réseau de veines probablement.

Quand circulent-ils ?

- La modélisation thermodynamique a permis de contraindre l'initiation de la réaction de formation de la LwsA assez tôt sur le chemin prograde, dès 0.4 GPa-180°C, ce qui place la réaction aux alentours de 13 km de profondeur.
- La formation des autres générations de lawsonite est moins bien contrainte. Les LwsC sont à priori contemporaines des LwsA. Les LwsB en revanche peuvent apparaître plus tard dans l'enfouissement. Les indices de déformation observés sur le terrain attestent cependant qu'elles cristallisent sur le chemin prograde, où sur le début du chemin rétrograde. La mise en place des veines à LwsB se fait de manière incrémentale, probablement sur des durées plus longues, individuellement, que les veines de type LwsC.

L’ensemble de ces conclusions montre que la lawsonite représente un minéral d’intérêt majeur dans la compréhension des circulations de fluides en profondeur, bien que de nombreux mécanismes puissent venir compliquer leur signal géochimique. On montre une ouverture progressive (incrémentale) du système à l’échelle de l’unité supérieure des Schistes Lustrés. Cette ouverture est particulièrement intéressante dans ces gammes de conditions P-T.

8.2. Perspectives

Les perspectives de cette thèse sont multiples. Bien qu'apparemment monotones, les Schistes Lustrés représentent une véritable fenêtre pour mieux contraindre les rôles mécaniques des métasédiments en zone de subduction et des interactions fluides/déformations. On ne développera que celles directement en continuité du travail déjà effectué et présenté dans ce manuscrit. Les zones d’ombres résiduelles dans le modèle d’évolution pétrologique que nous proposons concernent les sources des fluides qui ne sont pas encore clairement identifiées et la chronologie des différentes générations de lawsonite.

- **Analyses isotopiques complémentaires**

- L’analyse des contenus isotopiques $^{86}Sr/^{87}Sr$ des roches ou minéraux représente un bon moyen de caractériser les sources des fluides. Les premiers résultats montrent en effet des variations intéressantes entre les diverses générations de lawsonites, mais le set d’échantillons manque encore de validité statistique, pour des raisons techniques. Les lithologies plus calcaires de l’unité moyenne pourront également être mesurés. Il faudrait également rajouter quelques échantillons de blocs mafiques à la liste des échantillons à analyser pour vérifier si ces fragments de croûte océanique emballés localement dans les calcschistes ne peuvent pas représenter des sources de fluides éventuelles.

- Une potentielle future collaboration avec G. Bebout a été discutée afin de caractériser les signatures isotopiques ($\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$) des échantillons analysés dans cette thèse. Ces données pourraient être directement comparées au set de données déjà disponible sur ce proxy géochimique dans lequel nous n'avons pas trouvé de mentions des veines à lawsonite (LwsB) notamment. Un set de 30 échantillons devrait être envoyé sous peu à Leighigh.

- **Caractérisation du potentiel RedOx du (ou des) fluide(s)**

L'observation de CO_2 et de CH_4 en proportions variables dans les inclusions fluides pourrait être un indice des changements du potentiel RedOx du fluide. Les lames minces observées suggèrent qu'une étude détaillée des relations de cristallisation entre ankérite, hématite et quartz contenant ces inclusions fluides pourrait s'avérer intéressante.

- **Géochronologie**

- Des datations préliminaires sur des lawsonites en utilisant le système Sr/Rb ont été effectuées. Les premiers âges sont de 65.8 Ma (+/- 1.5) pour les LwsA et de 49.5 Ma (+/- 2.4) pour les LwsB échantillonnées sur un même site. Ces résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit de thèse faute de temps et car leur validité, en particulier la construction d'isochrones à partir de différentes fractions des échantillons, n'est pas encore bien assurée. Cependant, ces premiers âges semblent être en accord avec le modèle pétrologique et la chronologie identifiée. La gamme d'âges trouvée est également compatible avec les âges recensés jusque-là pour les Schistes Lustrés, entre 65 et 38 Ma. Cette piste semble donc prometteuse et pourrait permettre de dater avec précision les différentes générations de lawsonite — et apporter des contraintes au niveau régional.

- Les ankérites représentent également un minéral sur lequel il peut être potentiellement intéressant de se pencher davantage. Les rajouter au jeu de données isotopiques semble intéressant, en particulier, pour mieux contraindre les isochrones des LwsA (elles contiennent peu de Sr et co-cristallisent avec

les LwsA). Des datations U/Pb in situ peuvent également être envisagées pour vérifier les concordances d'âges avec les LwsA. Les tests effectués sur calcite n'ont malheureusement pas été couronnées de succès car les concentrations en U des cristaux se sont révélées trop faibles.

- **Compréhension des mécanismes de déformation**

A l'issue de ce travail, il s'avère encore difficile de contraindre les mécanismes et circulations de fluides à une échelle qui se rapproche de celle des séismes lents présentés en introduction. Ces menues observations, minutieuses, fournissent néanmoins une base d'observation. Elles nécessitent désormais d'être généralisées sur une échelle spatiale plus conséquente, par exemple à l'échelle de l'unité supérieure des Schistes Lustrés. On pourrait ainsi conduire en parallèle une cartographie détaillée des densités de lawsonite, des zones de déformation intenses et une caractérisation des éléments trace (voire de l'isotopie du Sr) des LwsB des différents secteurs des Schistes Lustrés : ceci permettrait d'évaluer le degré d'homogénéité de composition des fluides à travers cette unité, et de faire des hypothèses sur la connectivité à grande échelle (hm-km) de cette circulation de fluides.

Enfin, une étude des processus de déformation enregistrés par les lawsonites serait également la bienvenue. Il serait notamment intéressant de voir comment la roche accommode la création de porosité générée par la réaction (3) identifié dans cette thèse. La caractérisation par EBSD des orientations cristallines préférentielles des lawsonites pourrait apporter des premiers éléments de réponses.

Bibliographie

Abers, G. A., P. E. Van Keken, et C. R. Wilson. « Deep Decoupling in Subduction Zones: Observations and Temperature Limits ». *Geosphere*, 2020. https://doi.org/10.1130/GES02278.1.

Abers, G.A., P. E. Van Keken, E. A. Kneller, A. Ferris, et J. C. Stachnik. « The Thermal Structure of Subduction Zones Constrained by Seismic Imaging: Implications for Slab Dehydration and Wedge Flow ». *Earth and Planetary Science Letters* 241, n° 3-4 (2006): 387-97. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.055.

Agard, P. « Evolution métamorphique et structurale des métapelites océaniques dans l'orogène alpin: l'exemple des schistes lustrés des Alpes occidentales (Alpes Cottiennes) ». Thèse, Université Paris 6, 1999.

Agard, P., B. Goffé, J. L. R. Touret, et O. Vidal. « Retrograde Mineral and Fluid Evolution in High-Pressure Metapelites (Schistes Lustrés Unit, Western Alps) ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140 (2000): 296-315.

Agard, P., L. Jolivet, et B. Goffé. « Tectonometamorphic Evolution of the Schistes Lustres Complex; Implications for the Exhumation of HP and UHP Rocks in the Western Alps ». *Bulletin de La Société Géologique de France* 172, n° 5 (2001): 617-36. https://doi.org/10.2113/172.5.617.

Agard, P., P. Monie, L. Jolivet, et B. Goffe. « Exhumation of the Schistes Lustres Complex: In Situ Laser Probe 40Ar/39Ar Constraints and Implications for the Western Alps ». *Journal of Metamorphic Geology* 20, n° 6 (2002): 599-618. https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00391.x.

Agard, P., A. Plunder, S. Angiboust, G. Bonnet, et J. Ruh. « The Subduction Plate Interface: Rock Record and Mechanical Coupling (from Long to Short Timescales) ». *Lithos* 320-321 (2018): 537-66. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.09.029.

Agard, P., P. Yamato, L. Jolivet, et E. Burov. « Exhumation of Oceanic Blueschists and Eclogites in Subduction Zones: Timing and Mechanisms ». *Earth-Science Reviews* 92, n° 1-2 (2009): 53-79. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.11.002.

Agard, P. "Oceanic subduction in the Alps", (2021), in press

Ague, J. J., et J. A. Axler. « Interface Coupled Dissolution-Reprecipitation in Garnet from Subducted Granulites and Ultrahigh-Pressure Rocks Revealed by Phosphorous, Sodium, and Titanium Zonation ». *American Mineralogist* 101, n° 7 (2016): 1696-99. https://doi.org/10.2138/am-2016-5707.

Angiboust, S., J. Glodny, O. Oncken, et C. Chopin. « In Search of Transient Subduction Interfaces in the Dent Blanche–Sesia Tectonic System (W. Alps) ». *Lithos* 205 (2014): 298-321.

Audet, P., et R. Bürgmann. « Possible Control of Subduction Zone Slow-Earthquake Periodicity by Silica Enrichment ». *Nature* 510, n° 7505 (2014): 389-92. https://doi.org/10.1038/nature13391.

Bachmann, R., O. Oncken, J. Glodny, W. Seifert, V. Georgieva, et M. Sudo. « Exposed Plate Interface in the European Alps Reveals Fabric Styles and Gradients Related to an Ancient Seismogenic Coupling Zone ». *Journal of Geophysical Research* 114 (2009): B05402. https://doi.org/10.1029/2008JB005927.

Ballèvre, M., et O. Merle. « The Combin Fault : Compressional Reactivation of a Late Cretaceous-Early Tertiary Detachment Fault in the Western Alps ». Text/html,application/pdf. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen* 73 (1993): 205-27. https://doi.org/10.5169/SEALS-55570.

Ballèvre, M., Lagabrielle, Y., & Merle, O. Tertiary ductile normal faulting as a consequence of lithospheric stacking in the western Alps. Mémoires de la Société géologique de France (1833), 156, (1990), 227-236.

Barnes, J. D., S. C. Penniston-Dorland, G. E. Bebout, W. Hoover, G. M. Beaudoin, et P. Agard. « Chlorine and Lithium Behavior in Metasedimentary Rocks during Prograde Metamorphism: A Comparative Study of Exhumed Subduction Complexes (Catalina Schist and Schistes Lustrés) ». *Lithos* 336-337 (2019): 40-53. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.028.

Bearth, P. "Uber Eklogite, Glaukophanschiefer und metamorphe Pillowlaven." Schweiz. mineral. petrogr. Mitt 39 (1959): 267-286.

Bebout, G. E. « Metamorphic Chemical Geodynamics of Subduction Zones ». *Earth and Planetary Science Letters* 260, nº 3-4 (2007): 373-93. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.050.

Bebout, G. E., P. Agard, K. Kobayashi, T. Moriguti, et E. Nakamura. « Devolatilization History and Trace Element Mobility in Deeply Subducted Sedimentary Rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP Suites ». *Chemical Geology* 342 (2013): 1-20. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.009.

Bebout, G. E., A. E. Bebout, et C. M. Graham. « Cycling of B, Li, and LILE (K, Cs, Rb, Ba, Sr) into Subduction Zones: SIMS Evidence from Micas in High-P/T Metasedimentary Rocks ». *Chemical Geology* 239, nº 3-4 (2007): 284-304. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.10.016.

Behr, Whitney, et Roland Bürgmann. « Whats down There? The Structures, Materials and Environment of Deep-Seated Tremor and Slip », 2020. https://doi.org/10.31223/OSF.IO/TYZB9.

Beltrando, M., G. Manatschal, G. Mohn, G. V. Dal Piaz, A. Vitale Brovarone, et E. Masini. « Recognizing Remnants of Magma-Poor Rifted Margins in High-Pressure Orogenic Belts: The Alpine Case Study ». *Earth-Science Reviews* 131 (2014): 88-115. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.01.001.

Benioff, H. « Seismic evidence for the fault origin of oceanic deeps ». *Bulletin of the geological society of america* 60 (1949): 1837-66.

Berger, A., et R. Bousquet. « Subduction-Related Metamorphism in the Alps: Review of Isotopic Ages Based on Petrology and Their Geodynamic Consequences ». *Geological Society* 298, nº 1 (2008): 117-44. https://doi.org/10.1144/SP298.7.

Beyssac, O., B. Goffé, C. Chopin, et J. N. Rouzaud. « Raman Spectra of Carbonaceous Material in Metasediments: A New Geothermometer: RAMAN SPECTROSCOPY OF CARBONACEOUS MATERIAL ». *Journal of Metamorphic Geology* 20, nº 9 (2002): 859-71. https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x.

Bodnar, R. J, et M. O Vityk. « Interpretation of microthermometric data for H2O-NaCl fluid inclusions ». *Virginia Polytechnic Institute*, 1994, 117-30.

Bodnar, R.J. « Revised Equation and Table for Determining the Freezing Point Depression of H2O-Nacl Solutions ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, nº 3 (1993): 683-84. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-A.

Boiron, M.C., S. Essarraj, E. Sellier, M. Cathelineau, M. Lespinasse, et B. Poty. « Identification of Fluid Inclusions in Relation to Their Host Microstructural Domains in Quartz by Cathodoluminescence ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, nº 1 (1992): 175-85. https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90125-3.

Bons, Paul D. « The Formation of Veins and Their Microstructures ». *Journal of the Virtual Explorer* 02 (2000). https://doi.org/10.3809/jvirtex.2000.00007.

Boudier, F., et A. Nicolas. « Nature of the Moho Transition Zone in the Oman Ophiolite ». *Journal of Petrology* 36, nº 3 (1995): 777-96. https://doi.org/10.1093/petrology/36.3.777.

Bousquet, R., Schmid, S. M., Zeilinger, G., Oberhänsli, R., Rosenberg, C., Molli, G. & Rossi, P. (2012). Tectonic framework of the Alps = Carte tectonique des Alpes. University_of_Basel.

Busigny, V., P. Cartigny, P. Philippot, M. Ader, et M. Javoy. « Massive Recycling of Nitrogen and Other Fluid-Mobile Elements (K, Rb, Cs, H) in a Cold Slab Environment: Evidence from HP to UHP Oceanic Metasediments of the Schistes Lustrés Nappe (Western Alps, Europe) ». *Earth and Planetary Science Letters* 215, nº 1-2 (2003): 27-42. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00453-9.

Caby, R. "Paleogeodynamique d'une marge passive et d'une marge active au Precambrien superieur; leur collision dans la chaine pan-africaine du Mali." Bulletin de la Société Géologique de France 7.6 (1978): 857-861.

Caron, J. M. « Rapports entre diverses "générations" de lawsonite et les déformations dans les Schistes lustrés des Alpes cottiennes septentrionales (France et Italie) ». *Bulletin de la Société Géologique de France*, nº 3 (1974): 255-63.

Caron, J.M. « Lithostratigraphie et tectonique des schistes lustrés dans les Alpes cottiennes septentrionales et en Corse orientale ». Thèse, Université Louis Pasteur, 1977.

Caumon, M-C, J. Dubessy, P. Robert, et A. Tarantola. « Fused-Silica Capillary Capsules (FSCCs) as Reference Synthetic Aqueous Fluid Inclusions to Determine Chlorinity by Raman Spectroscopy ». *European Journal of Mineralogy* 25, nº 5 (2014): 755-63. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2280.

Chopin, C. « De la Vanoise au Massif du Grand Paradis: une approche pétrographique et radiochronologique de la signification géodynamique du métamorphisme de haute pression ». Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1979.

Chopin, C. « Mise en évidence d'une discontinuité du métamorphisme alpin entre le massif du Grand Paradis et sa couverture allochtone (Alpes occidentales françaises) ». *Bulletin de la Société Géologique de France* XXIII, nº 3 (1981): 297-301.

Collins, N. C., G. E. Bebout, S. Angiboust, P. Agard, M. Scambelluri, L. Crispini, et T. John. « Subduction Zone Metamorphic Pathway for Deep Carbon Cycling: II. Evidence from HP/UHP Metabasaltic Rocks and Ophicarbonates ». *Chemical Geology* 412 (2015): 132-50. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.012.

Cook-Kollars, J., G. E. Bebout, N. C. Collins, S. Angiboust, et P. Agard. « Subduction Zone Metamorphic Pathway for Deep Carbon Cycling: I. Evidence from HP/UHP Metasedimentary Rocks, Italian Alps ». *Chemical Geology* 386 (2014): 31-48. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.013.

Dal Piaz, G. V. "Le metamorphisme de haute pression et basse temperature dans l'evolution structurale du bassin ophiolitique alpino-apenninique; 1 ere partie; Considerations paleogeographiques." Bollettino della Societa Geologica Italiana 93.2 (1974): 437-467.

De Andrade, V, J Ganne, B Dubacq, C G Ryan, F Bourdelle, A Plunder, G Falkenberg, et J Thieme. « Retrieving Past Geodynamic Events by Unlocking Rock Archives with µ-XRF and µ-Spectroscopy ». *Journal of Physics: Conference Series* 499 (2014): 012012. https://doi.org/10.1088/1742-6596/499/1/012012.

De Wever, P. « Precision sur les datations de la base de Schistes Lustres postophiolitiques dans les Alpes Cottiennes ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 305 (1987): 487-91.

Debelmas, J., et M. Lemoine. « The Western Alps: Palaeogeography and Structure ». *Earth-Science Reviews* 6, nº 4 (1970): 221-56. https://doi.org/10.1016/0012-8252(70)90079-6.

Debret, B. « Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction: exemple dans les Alpes occidentales ». Thèse, Université Blaise Pascal, 2013.

Dercourt, J., L.P. Zonenshain, L.-E. Ricou, V.G. Kazmin, X. Le Pichon, A.L. Knipper, C. Grandjacquet, et al. « Geological Evolution of the Tethys Belt from the Atlantic to the Pamirs since the LIAS ». *Tectonophysics* 123, nº 1-4 (1986): 241-315. https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90199-X.

Deville, E. « Étude géologique en Vanoise oriental <Alpes occidentales françaises, Savoie>: de la naissance a la structuration d'un secteur de la paleomarge europeenne et de l'ocean tethysien ; aspects stratigraphiques, petrographiques et tectoniques: [Mit engl. Zsfassung] ». Thèse, Université de Savoie, 1987.

Deville, E., S. Fudral, Y. Lagabrielle, M. Marthaler, et M. Sartori. « From oceanic closure to continental collision: A synthesis of the" Schistes lustrés" metamorphic complex of the Western Alps ». *Geological Society of America Bulletin* 104, nº 2 (1992): 127–139.

Dewey, J. F., M. L. Helman, S. D. Knott, E. Turco, et D. H. W. Hutton. « Kinematics of the Western Mediterranean ». *Geological Society, London, Special Publications* 45, nº 1 (1989): 265-83. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.045.01.15.

Dietz, R.S. « Continent and ocean basin evolution by spreading of the sea floor ». *Nature* 190 (1961): 854-57.

Dowty, E. « Crystal structure and crystal growth: II. Sector zoning in minerals ». *American Mineralogist* 61, nº 5-6 (1976): 460–469.

Dubacq, B., M. J. Bickle, et K. A. Evans. « An Activity Model for Phase Equilibria in the H2O–CO2–NaCl System ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 110 (2013): 229-52. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.008.

Dubacq, B., et A. Plunder. « Controls on Trace Element Distribution in Oxides and Silicates ». *Journal of Petrology* 59, nº 2 (2018): 233-56. https://doi.org/10.1093/petrology/egy027.

Dubacq, B., M. Soret, E. Jewison, et P. Agard. « Early Subduction Dynamics Recorded by the Metamorphic Sole of the Mt. Albert Ophiolitic Complex (Gaspé, Quebec) ». *Lithos* 334-335 (2019): 161-79. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.019.

Dumitru, Trevor A., et al. "Early Cretaceous transition from nonaccretionary behavior to strongly accretionary behavior within the Franciscan subduction complex." Tectonics 29.5 (2010).

Dumont, T., M. Lemoine, and P. Tricart. "Pérennité de la sédimentation pélagique du Jurassique supérieur jusque dans le crétacé supérieur au-dessus de la croûte océanique téthysienne ligure: la série supra-ophiolitique du lac des Cordes (zone piémontaise des Alpes occidentales au SE de Briançon)." Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre 299.15 (1984): 1069-1072.

Epstein, G. S., G. E. Bebout, S. Angiboust, et P. Agard. « Scales of Fluid-Rock Interaction and Carbon Mobility in the Deeply Underplated and HP-Metamorphosed Schistes Lustrés, Western Alps ». *Lithos* 354-355 (2020): 105229. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105229.

Ernst, W. G. « Metamorphic Zonations on Presumably Subducted Lithospheric Plates from Japan, California and the Alps ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 34, nº 1 (1971): 43-59. https://doi.org/10.1007/BF00376030.

Fermi, E. « Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds ». *Zeitschrift für Physik* 71, nº 3-4 (1931): 250-59.

Figowy, S., B. Dubacq, Y. Noël, et P. d'Arco. « Partitioning of Chromium between Garnet and Clinopyroxene: First-Principle Modelling versus Metamorphic Assemblages ». *European Journal of Mineralogy* 32, nº 4 (2020): 387-403. https://doi.org/10.5194/ejm-32-387-2020.

Fisher, D. M., et Susan L. Brantley. « The Role of Silica Redistribution in the Evolution of Slip Instabilities along Subduction Interfaces: Constraints from the Kodiak Accretionary Complex, Alaska ». *Journal of Structural Geology* 69 (2014): 395-414. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.03.010.

Fornash, K. F., et D. L. Whitney. « Lawsonite-Rich Layers as Records of Fluid and Element Mobility in Subducted Crust (Sivrihisar Massif, Turkey) ». *Chemical Geology* 533 (2020): 119356. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119356.

Fornash, K.F., D. L. Whitney, et N. C. A. Seaton. « Lawsonite Composition and Zoning as an Archive of Metamorphic Processes in Subduction Zones ». *Geosphere* 15, nº 1 (2019): 24-46. https://doi.org/10.1130/GES01455.1.

Frezzotti, M. L., F. Tecce, et A. Casagli. « Raman Spectroscopy for Fluid Inclusion Analysis ». *Journal of Geochemical Exploration* 112 (2012): 1-20. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009.

Froitzheim, N., et G. Manatschal. « Kinematics of Jurassic Rifting, Mantle Exhumation, and Passive-Margin Formation in the Austroalpine and Penninic Nappes (Eastern Switzerland) ». *Geological Society of America Bulletin*, 1996, 14.

Fudral, S. « Etude géologique de la suture tethysienne dans les Alpes franco-italiennes Nord-Occidentales de la Doire Ripaire (Italie) à la région de Bourg Saint-Maurice .(France) ». Thèse, Université Joseph Fourier, 1996.

Fudral, S., E. Deville, and M. Marthaler. "Distinction de trois ensembles d'unités dans les «Schistes lustrés» compris entre la Vanoise et le Val de Suse (Alpes franco-italiennes septentrionales): aspects lithostratigraphiques, paléogéographiques et géodynamiques." Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre 305.6 (1987): 467-472.

Gabalda, S., O. Beyssac, L. Jolivet, P. Agard, et C. Chopin. « Thermal Structure of a Fossil Subduction Wedge in the Western Alps ». *Terra Nova* 21, nº 1 (2009): 28-34. https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2008.00849.x.

Gao, X., et K. Wang. « Rheological Separation of the Megathrust Seismogenic Zone and Episodic Tremor and Slip ». *Nature* 543, nº 7645 (2017): 416-19. https://doi.org/10.1038/nature21389.

Gerya, T. V., B. Stöckhert, et A. L. Perchuk. « Exhumation of High-Pressure Metamorphic Rocks in a Subduction Channel: A Numerical Simulation: Exhumation of High-Pressure Rocks ». *Tectonics* 21, nº 6 (2002): 6-1-6-19. https://doi.org/10.1029/2002TC001406.

Goffé, B., et C. Chopin. « High-Pressure Metamorphism in the Western Alps : Zoneography of Metapelites, Chronology and Consequences ». Text/html,application/pdf. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen* 66 (1986): 41-52. https://doi.org/10.5169/SEALS-50880.

Goffé, *B., G. Goffé-Urbano, and P. Saliot. "Sur la présence d'une variété magnésienne de la ferrocarpholite en Vanoise (Alpes françaises): sa signification probable dans le métamorphisme alpin." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris 277 (1973): 1965-1968.*

Gorman, P. J., D. M. Kerrick, et J. A. D. Connolly. « Modeling Open System Metamorphic Decarbonation of Subducting Slabs: Metamorphic Decarbonation ». *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, nº 4 (2006). https://doi.org/10.1029/2005GC001125.

Green, T. H., et J. Adam. « Experimentally-Determined Trace Element Characteristics of Aqueous Fluid from Partially Dehydrated Mafic Oceanic Crust at 3.0 GPa, 650-700C ». *European Journal of Mineralogy* 15, nº 5 (2003): 815-30. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0815.

Hacker, B. R., S. M. Peacock, G. A. Abers, et S. D. Holloway. « Subduction Factory 2. Are Intermediate-Depth Earthquakes in Subducting Slabs Linked to Metamorphic Dehydration Reactions?: Subduction Zone Earthquakes and Dehydration ». *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 108, nº B1 (2003). https://doi.org/10.1029/2001JB001129.

Handy, M. R., S. M. Schmid, R. Bousquet, E. Kissling, et D. Bernoulli. « Reconciling Plate-Tectonic Reconstructions of Alpine Tethys with the Geological–Geophysical Record of Spreading and Subduction in the Alps ». *Earth-Science Reviews* 102, nº 3-4 (2010): 121-58. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.002.

Hara, T., T. Tsujimori, Q. Chang, et J-I Kimura. « In-Situ Sr-Pb Isotope Geochemistry of Lawsonite: A New Method to Investigate Slab-Fluids ». *Lithos* 320-321 (2018): 93-104. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.09.001.

Hara, T., T. Tsujimori, K.E. Flores, et J-I Kimura. « Sr–Pb Isotope Compositions of Lawsonites in a Pacheco Pass Metagraywacke, Franciscan Complex, California ». *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 114, nº 6 (2019): 296-301. https://doi.org/10.2465/jmps.190727.

Henry, C., M. Burkhard, et B. Goffé. « Evolution of Synmetamorphic Veins and Their Wallrocks through a Western Alps Transect: No Evidence for Large-Scale Fluid Flow. Stable Isotope, Major- and Trace-Element Systematics ». *Chemical Geology* 127, nº 1-3 (1996): 81-109. https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00106-9.

Herviou, C., Verlaguet A., Agard P. « Composition of fluids released along a subduction interface with increasing depth: insights form fluid inclusions analysis on the Queyras Schistes Lustrés – Monviso transect (W. Alps) ». in preparation

Hollande, Dieudonné. Les nappes de la région orientale de la Corse. No. 445-448. C. Piaggi, 1922.

Hollister, L.S. « Origin, mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite ». *The American mineralogist* 55 (1970): 742-66.

Hollister, L.S, et A J. Gancarz. « Compotional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce area, Italy ». *The American mineralogist* 56 (1971): 959-79.

Hyndman, R. D., M. Yamano, et D. A. Oleskevich. « The Seismogenic Zone of Subduction Thrust Faults ». *The Island Arc* 6, nº 3 (1997): 244-60. https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.1997.tb00175.x.

Jaeckel, K., G. E. Bebout, et S. Angiboust. « Deformation-Enhanced Fluid and Mass Transfer along Western and Central Alps Paleo-Subduction Interfaces: Significance for Carbon Cycling Models ». *Geosphere* 14, nº 6 (2018): 2355-75. https://doi.org/10.1130/GES01587.1.

Jarrard, R.D. « Subduction Fluxes of Water, Carbon Dioxide, Chlorine, and Potassium: Subduction Fluxes of Water ». *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4, nº 5 (2003). https://doi.org/10.1029/2002GC000392.

Kelemen, P. B., et C. E. Manning. « Reevaluating Carbon Fluxes in Subduction Zones, What Goes down, Mostly Comes Up ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, nº 30 (28 juillet 2015): E3997-4006. https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112.

Kienast, J. R. "Sur l'existence de deux series differentes au sein de l'ensemble schistes lustres-ophiolites du val d'aoste; quelques arguments fondés sur l'etude des roches metamorphiques." (1973).

Lagabrielle, Y. « Les ophiolites: marqueurs de l'histoire tectonique des domaines océaniques: le cas des Alpes franco-italiennes (Queyras, Piémont): comparaison avec les ophiolites d'Antalya (Turquie) et du Coast Range de Californie ». Thèse, Université de Bretagne occidentale, 1987.

Lagabrielle, Y., et R. Polino. « Origine volcano-détritique de certaines prasinites des Schistes lustrés du Queyras (France) : arguments texturaux et géochimiques ». *Bulletin de la Société Géologique de France*, nº 4 (1985): 461-71.

Lagabrielle, Y., A. Vitale Brovarone, et B. Ildefonse. « Fossil Oceanic Core Complexes Recognized in the Blueschist Metaophiolites of Western Alps and Corsica ». *Earth-Science Reviews* 141 (2015): 1-26. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.004.

Lallemand, S., A. Heuret, et D. Boutelier. « On the Relationships between Slab Dip, Back-Arc Stress, Upper Plate Absolute Motion, and Crustal Nature in Subduction Zones: subduction zone dynamics ». *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6, nº 9 (2005). https://doi.org/10.1029/2005GC000917.

Lanteaume, M., and D. Haccard. "Mise au point sur la stratigraphie du Flysch à Helmintoïdes des Alpes-maritimesfranco-italiennes. Considérations sur les Flyschs à Helmintoïdes alpins." CR Acad. Sci., Paris 251 (1960): 2733-2735.

Lapen, T. J., C. M. Johnson, L. P. Baumgartner, N. J. Mahlen, B. L. Beard, et J. M. Amato. « Burial Rates during Prograde Metamorphism of an Ultra-High-Pressure Terrane: An Example from Lago Di Cignana, Western Alps, Italy ». *Earth and Planetary Science Letters* 215, nº 1-2 (2003): 57-72. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00455-2.

Le Bayon, B., P. Pitra, M. Ballevre, et M. Bohn. « Reconstructing P-T Paths during Continental Collision Using Multi-Stage Garnet (Gran Paradiso Nappe, Western Alps) ». *Journal of Metamorphic Geology* 24, nº 6 (2006): 477-96. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2006.00649.x.

Le Pichon, X. « Sea-Floor Spreading and Continental Drift ». *Journal of Geophysical Research* 73, nº 12 (1968): 3661-97. https://doi.org/10.1029/JB073i012p03661.

Le, V-H, M-C Caumon, A. Tarantola, A. Randi, P. Robert, et J. Mullis. « Calibration Data for Simultaneous Determination of P-V-X Properties of Binary and Ternary CO2 - CH4 - N2 Gas Mixtures by Raman Spectroscopy over 5–600 Bar: Application to Natural Fluid Inclusions ». *Chemical Geology* 552 (2020): 119783. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119783.

Le, V-H, M-H Caumon, A. Tarantola, A. Randi, P. Robert, et J. Mullis. « Quantitative Measurements of Composition, Pressure, and Density of Microvolumes of CO2–N2 Gas Mixtures by Raman Spectroscopy ». *Analytical Chemistry* 91, nº 22 (2019): 14359-67. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02803.

Lefeuvre, B., Agard, P., Verlaguet, A., Dubacq, B., & Plunder, A. Massive formation of lawsonite in subducted sediments from the Schistes Lustrés (W. Alps): Implications for mass transfer and decarbonation in cold subduction zones. (2020) Lithos, 370, 105629.

Lemoine, M., T. Bas, A. Arnaud-Vanneau, H. Arnaud, T. Dumont, Maurice Gidon, Maurice Bourbon, et al. « The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps ». *Marine and petroleum geology* 3, nº 3 (1986): 179–199.

Lemoine, M., D. Steen, and M. Vuagnat. "Sur le probleme stratigraphique des ophiolites piemontaises et de roches sddimentaires associees: observations dans le massif de Chabriire en Haute-Ubaye (Basses-Alpes, France), CR Sot. Sci. Nat." GenGve 5 (1970): 44-59.

Lemoine, M., et al. "Découverte de foraminifères planctoniques du Crétacé supérieur dans les schistes lustrés du Queyras (Alpes occidentales). Conséquences paléogéographiques et tectoniques." Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre 299.11 (1984): 727-732.

Li, J.-L., R. Klemd, J. Gao, et M. Meyer. « Compositional Zoning in Dolomite from Lawsonite-Bearing Eclogite (SW Tianshan, China): Evidence for Prograde Metamorphism during Subduction of Oceanic Crust ». *American Mineralogist* 99, nº 1 (2014): 206-17. https://doi.org/10.2138/am.2014.4507.

Liebscher, A. « Aqueous Fluids at Elevated Pressure and Temperature: Aqueous Fluids at Elevated Pressure and Temperature ». *Geofluids* 10, nº 1-2 (2010): 3-19. https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00293.x.

Long, M. D., et P. G. Silver. « The Subduction Zone Flow Field from Seismic Anisotropy: A Global View ». *Science* 319, nº 5861 (2008): 315-18. https://doi.org/10.1126/science.1150809.

Magee, M. E, et M. D Zoback. « Evidence for a weak interplate thrust fault along the northern Japn subduction zone and implications for the mechanics of thrust faulting and fluid expulsion ». *Geology* 21 (1993): 809-12.

Manivit, H, et A Prud'homme. « Biostratigraphie du Flysh à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes. Nannofossiles de l'unité de San Remo-Monte Saccarello. Comparaisons avec les Flyschs à Helminthoïdes des Apennins ». *Bulletin de la Société Géologique de France* 8, nº 1 (1990): 95-104.

Manzotti, P., M. Ballèvre, M. Zucali, M. Robyr, et M. Engi. « The Tectonometamorphic Evolution of the Sesia–Dent Blanche Nappes (Internal Western Alps): Review and Synthesis ». *Swiss Journal of Geosciences* 107, nº 2-3 (2014): 309-36. https://doi.org/10.1007/s00015-014-0172-x.

Marschall, H. R., et J. C. Schumacher. « Arc Magmas Sourced from Mélange Diapirs in Subduction Zones ». *Nature Geoscience* 5, n° 12 (2012): 862-67. https://doi.org/10.1038/ngeo1634.

Martin, A. J. « Sub-Millimeter Heterogeneity of Yttrium and Chromium during Growth of Semi-Pelitic Garnet ». *Journal of Petrology* 50, n° 9 (2009): 1713-27. https://doi.org/10.1093/petrology/egp050.

Martin, L. A. J., J. Hermann, L. Gauthiez-Putallaz, D. L. Whitney, A. Vitale Brovarone, K. F. Fornash, et N. J. Evans. « Lawsonite Geochemistry and Stability - Implication for Trace Element and Water Cycles in Subduction Zones ». *Journal of Metamorphic Geology* 32, n° 5 (2014): 455-78. https://doi.org/10.1111/jmg.12093.

Martin, L. A., D. Rubatto, A. Vitale Brovarone, et Jörg Hermann. « Late Eocene Lawsonite-Eclogite Facies Metasomatism of a Granulite Sliver Associated to Ophiolites in Alpine Corsica ». *Lithos* 125, n° 1-2 (2011): 620-40. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.03.015.

McKenzie, D P. « The North Pacific · an Example of Tectonics on a Sphere ». *Nature* 216 (1967): 1276-80.

Menant, A., S. Angiboust, T. Gerya, R. Lacassin, M. Simoes, et R. Grandin. « Transient Stripping of Subducting Slabs Controls Periodic Forearc Uplift ». *Nature Communications* 11, n° 1 (2020): 1823. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15580-7.

Michard, A, B. Goffe, C. Chopin, et C. Henry. « Did the Western Alps develop through an Oman-type stage ? The geotectonic setting of high pressure metamorphism in two constraining Thetyan transects ». *Eclogae Geologicae Helvetiae* 89 (1996): 43-80.

Miyajima, H, S Matsubara, R Miyawaki, et K Ito. « Itoigawaite, a New Mineral, the Sr Analogue of Lawsonite, in Jadeitite from the Itoigawa-Ohmi District, Central Japan ». *Mineralogical Magazine*, 1999, 8.

Mulcahy, S. R., R. L. King, et J. D. Vervoort. « Lawsonite Lu-Hf geochronology: A new geochronometer for subduction zone processes ». *Geology* 37, n° 11 (2009): 987–990.

Nagel, T. J. « Tertiary Subduction, Collision and Exhumation Recorded in the Adula Nappe, Central Alps ». *Geological Society* 298, n° 1 (2008): 365-92. https://doi.org/10.1144/SP298.17.

Nicolas, A., et N. I. Christensen. « Formation of Anisotropy in Upper Mantle Peridotites: A Review ». In *Geodynamics Series*, édité par K. Fuchs et C. Froidevaux, 16:111-23. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 1987. https://doi.org/10.1029/GD016p0111.

Nishiyama, T. « Kinetics of Hydrofracturing and Metamorphic Veining ». *Geology* 17 (1989): 1068-71.

Nitsch, KAIL-Hwnz. « Das P-T-XCO2 Stabilitiitsfeld yon Lawsonit », 1972, 19.

Obara, K. « Nonvolcanic Deep Tremor Associated with Subduction in Southwest Japan ». *Science* 296, n° 5573 (2002): 1679-81. https://doi.org/10.1126/science.1070378.

Okamoto, K., et S. Maruyama. « The High-Pressure Synthesis of Lawsonite in the MORB+H2O System ». *American Mineralogist* 84, n° 3 (1999): 362-73. https://doi.org/10.2138/am-1999-0320.

Oliver, N. H., et P. D. Bons. « Mechanisms of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction in Fossil Metamorphic Hydrothermal Systems Inferred from Vein-Wallrock Patterns, Geometry and Microstructure ». *Geofluids* 1, n° 2 (2001): 137-62. https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2001.00013.x.

Pattison, D. R. M., C. De Capitani, et F. Gaidies. « Petrological Consequences of Variations in Metamorphic Reaction Affinity: Petrological Consequences on Variations in Metamorphic Reaction Affinity ». *Journal of Metamorphic Geology* 29, n° 9 (2011): 953-77. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2011.00950.x.

Pawley, A. R., et J. R. Holloway. « Water Sources for Subduction Zone Volcanism: New Experimental Constraints ». *Science* 260, nº 5108 (1993): 664-67. https://doi.org/10.1126/science.260.5108.664.

Peng, Z., et J. Gomberg. « An Integrated Perspective of the Continuum between Earthquakes and Slow-Slip Phenomena ». *Nature Geoscience* 3, nº 9 (2010): 599-607. https://doi.org/10.1038/ngeo940.

Philippot, P. « Opposite Vergence of Nappes and Crustal Extension in the French-Italian Western Alps ». *Tectonics* 9, nº 5 (1990): 1143-64.

Plunder, A., P. Agard, C. Chopin, et Aral I. Okay. « Geodynamics of the Tavşanlı Zone, Western Turkey: Insights into Subduction/Obduction Processes ». *Tectonophysics* 608 (2013): 884-903. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.07.028.

Plunder, A., P. Agard, B. Dubacq, C. Chopin, et M. Bellanger. « 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, nº 3 (2012): 323-46. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2011.00969.x.

Pognante, U. « Petrological Constraints on the Eclogite- and Blueschistfacies Metamorphism and P-T-t Paths in the Western Alps* ». *Journal of Metamorphic Geology* 9 (1991): 5-17.

Poli, S., et M. W. Schmidt. « H2O Transport and Release in Subduction Zones: Experimental Constraints on Basaltic and Andesitic Systems ». *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 100, nº B11 (1995): 22299-314. https://doi.org/10.1029/95JB01570.

Polino, R., and M. Lemoine. "Détritisme mixte d'origine continentale et océanique dans les sédiments jurassico-crétacés supra-ophiolitiques de la Téthys ligure: la série du Lago Nero (Alpes Occidentales franco-italiennes)." Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre 298.8 (1984): 359-364.

Raimbourg, H., V. Famin, G. Palazzin, M. Mayoux, L. Jolivet, C. Ramboz, et A. Yamaguchi. « Fluid Properties and Dynamics along the Seismogenic Plate Interface ». *Geosphere* 14, nº 2 (2018): 469-91.

Raimbourg, H., M Vacelet, C Ramboz, V Famin, R Augier, G Palazzin, A Yamaguchi, et G Kimura. « Fluid Circulation in the Depths of Accretionary Prisms: An Example of the Shimanto Belt, Kyushu, Japan ». *Tectonophysics* 655 (2015): 161-76.

Renard, F., A. Røyne, et C. V. Putnis. « Timescales of Interface-Coupled Dissolution-Precipitation Reactions on Carbonates ». *Geoscience Frontiers* 10, nº 1 (2019): 17-27. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.013.

Roedder, Edwin. "Volume 12: Fluid inclusions." Mineralogical Society of America (1984).

Rogers, G., et H. Dragert. « Episodic Tremor and Slip on the Cascadia Subduction Zone: The Chatter of Silent Slip ». *Science* 300, nº 5627 (2003): 1942-43.

Rondenay, Stéphane, Geoffrey A. Abers, et Peter E. van Keken. « Seismic Imaging of Subduction Zone Metamorphism ». *Geology* 36, nº 4 (2008): 275. https://doi.org/10.1130/G24112A.1.

Rosenbaum, G., et G. S. Lister. « The Western Alps from the Jurassic to Oligocene: Spatio-Temporal Constraints and Evolutionary Reconstructions ». *Earth-Science Reviews* 69 (2005): 281-306.

Ruiz-Agudo, E., C.V. Putnis, et A. Putnis. « Coupled Dissolution and Precipitation at Mineral–Fluid Interfaces ». *Chemical Geology* 383 (2014): 132-46. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.007.

Rupke, L. « Serpentine and the Subduction Zone Water Cycle ». *Earth and Planetary Science Letters* 223, nº 1-2 (2004): 17-34. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.04.018.

Sadofsky, S. J., et G. E. Bebout. « Field and Isotopic Evidence for Fluid Mobility in the Franciscan Complex: Forearc Paleohydrogeology to Depths of 30 Kilometers ». *International Geology Review* 46, n° 12 (2004): 1053-88. https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.12.1053.

Saliot, P. « Le métamorphisme dans les Alpes françaises ». Thèse, Université Paris Sud, 1978.

Schmid, S. M., B. Fügenschuh, E. Kissling, et R. Schuster. « Tectonic Map and Overall Architecture of the Alpine Orogen ». *Eclogae Geologicae Helvetiae* 97 (2004): 93-117.

Schmid, S. M., E. Kissling, T. Diehl, D. J. J. van Hinsbergen, et G. Molli. « Ivrea Mantle Wedge, Arc of the Western Alps, and Kinematic Evolution of the Alps–Apennines Orogenic System ». *Swiss Journal of Geosciences* 110, n° 2 (2017): 581-612. https://doi.org/10.1007/s00015-016-0237-0.

Schwartz, S. « La zone piémontaise des Alpes occidentales: un paléocomplexe de subduction. Arguments métamorphiques, géochronologiques et structuraux ». Thèse, Université Claude Bernard, 2000.

Schwartz, S., S. Guillot, B. Reynard, R. Lafay, B. Debret, C. Nicollet, P. Lanari, et A. L. Auzende. « Pressure–Temperature Estimates of the Lizardite/Antigorite Transition in High Pressure Serpentinites ». *Lithos* 178 (2013): 197-210. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.023.

Schwartz, S., P. Tricart, J-M. Lardeaux, S. Guillot, et O. Vidal. « Late Tectonic and Metamorphic Evolution of the Piedmont Accretionary Wedge (Queyras Schistes Lustrés, Western Alps): Evidences for Tilting during Alpine Collision ». *Geological Society of America Bulletin* 121, n° 3-4 (2009): 502-18. https://doi.org/10.1130/B26223.1.

Shelly, D.R. « Possible Deep Fault Slip Preceding the 2004 Parkfield Earthquake, Inferred from Detailed Observations of Tectonic Tremor ». *Geophysical Research Letters* 36, n° 17 (2009): L17318. https://doi.org/10.1029/2009GL039589.

Shelly, D.R., G. C. Beroza, S. Ide, et S. Nakamula. « Low-Frequency Earthquakes in Shikoku, Japan, and Their Relationship to Episodic Tremor and Slip ». *Nature* 442, n° 7099 (2006): 188-91. https://doi.org/10.1038/nature04931.

Sicard-Lochon, E. La lawsonite et ses pseudomorphoses. (1987). Thèse, Université Claude Bernard-Lyon I.

Sicard, E, J-L Potdevin, et J-M Caron. « Coexistence de lawsonite et de pseudomorphoses à pyrophyllite et kaolinite dans les Schistes Lustrés corses: rôle des fluides ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, n° 10 (1984): 453-58.

Simon-Labric, T., Y. Rolland, T. Dumont, T. Heymes, C. Authemayou, M. Corsini, et M. Fornari. « 40Ar/39Ar Dating of Penninic Front Tectonic Displacement (W Alps) during the Lower Oligocene (31-34 Ma) ». *Terra Nova* 21, n° 2 (2009): 127-36. https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2009.00865.x.

Spandler, C., J. Hermann, R. Arculus, et J. Mavrogenes. « Redistribution of Trace Elements during Prograde Metamorphism from Lawsonite Blueschist to Eclogite Facies; Implications for Deep Subduction-Zone Processes ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, n° 2 (2003): 205-22. https://doi.org/10.1007/s00410-003-0495-5.

Stampfli, G.M, J Mosar, D Marquer, R Marchant, T Baudin, et G Borel. « Subduction and Obduction Processes in the Swiss Alps ». *Tectonophysics* 296, n° 1-2 (1998): 159-204. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00142-5.

Steen, D, et J Bertrand. « Sur la présence de ferrocarpholite associée aux schistes à glaucophane de Haute-Ubaye (Basses-Alpes, France) ». *Schweiz mineral petrography* 57 (1977): 157-68.

Sverjensky, DA. « Europium Redox Equilibria in Aqueous Solution ». *Earth and Planetary Science Letters* 67, n° 1 (1984): 70-78. https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90039-6.

Syracuse, E. M., P. E. van Keken, et G. A. Abers. « The Global Range of Subduction Zone Thermal Models ». *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 183, nº 1-2 (2010): 73-90. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2010.02.004.

Tatsumi, Y. « Migration of Fluid Phases and Genesis of Basalt Magmas in Subduction Zones ». *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 94, nº B4 (1989): 4697-4707. https://doi.org/10.1029/JB094iB04p04697.

Theye, T., E. Seidel, et O. Vidal. « Carpholite, Sudoite, and Chloritoid in Low-Grade High-Pressure Metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece ». *European Journal of Mineralogy* 4, nº 3 (1992): 487-508. https://doi.org/10.1127/ejm/4/3/0487.

Tribuzio, R., B. Messiga, R. Vannucci, et P. Bottazzi. « Rare Earth Element Redistribution during High-Pressure– Low-Temperature Metamorphism in Ophiolitic Fe-Gabbros (Liguria, Northwestern Italy): Implications for Light REE Mobility in Subduction Zones ». *Geology* 24 (1996): 711-14.

Tricart, P. « From passive margin to continental collision: a tectonic scenario for the Western Alps ». *American Journal of Science*, nº 284 (1984): 97-120.

Tricart, P, M Bourbon, et Y Lagabrielle. « Révision de la coupe Péouvou-Roche Noire (zone Piémontaise, Alpes fraco-italiennes): bréchification synsédimentaire d'un fond océanique ultrabasique ». *Géologie Alpine** 58 (1982): 105-13.

Tricart, P., et M. Lemoine. « Les Schistes lustrés piémontais des Alpes Occidentales : approche stratigraphique, structurales et sédimentologique ». Text/html,application/pdf. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 79, nº 2 (1986): 271-94. https://doi.org/10.5169/SEALS-165835.

Tricart, P., et S. Schwartz. « A North-South Section across the Queyras Schistes Lustrés (Piedmont Zone, Western Alps): Syn-Collision Refolding of a Subduction Wedge ». *Eclogae Geologicae Helvetiae* 99 (2006): 429-42.

Ueno, T. « REE-Bearing Sector-Zoned Lawsonite in the Sanbagawa Pelitic Schists of the Eastern Kii Peninsula, Central Japan ». *European Journal of Mineralogy* 11, nº 6 (1999): 993-98. https://doi.org/10.1127/ejm/11/6/0993.

Van den Kerkhof, A.M, et U.F Hein. « Fluid inclusion petrography ». *Lithos* 55 (2001): 27-47.

Van Hinsberg, V. J. « Hourglass Sector Zoning in Metamorphic Tourmaline and Resultant Major and Trace-Element Fractionation ». *American Mineralogist* 91, nº 5-6 (2006): 717-28. https://doi.org/10.2138/am.2006.1920.

Van Hinsbergen, D. J. J., T. H. Torsvik, S. M. Schmid, L. C. Maţenco, M. Maffione, R. L. M. Vissers, D. Gürer, et W. Spakman. « Orogenic Architecture of the Mediterranean Region and Kinematic Reconstruction of Its Tectonic Evolution since the Triassic ». *Gondwana Research* 81 (2020): 79-229. https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.07.009.

Van Keken, P. E. « The Structure and Dynamics of the Mantle Wedge ». *Earth and Planetary Science Letters* 215, nº 3-4 (2003): 323-38. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00460-6.

Van Keken, P. E., B. R. Hacker, E. M. Syracuse, et G. A. Abers. « Subduction Factory: 4. Depth-Dependent Flux of H_2O from Subducting Slabs Worldwide ». *Journal of Geophysical Research* 116, nº B1 (2011): B01401. https://doi.org/10.1029/2010JB007922.

Verlaguet, A., B. Goffé, F. Brunet, C. Poinssot, O. Vidal, N. Findling, et D. Menut. « Metamorphic Veining and Mass Transfer in a Chemically Closed System: A Case Study in Alpine Metabauxites (Western Vanoise): METAMORPHIC VEINING AND MASS TRANSFER (ALPS) ». *Journal of Metamorphic Geology* 29, nº 3 (2011): 275-300. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00918.x.

Vidal, O., et B. Dubacq. « Thermodynamic Modelling of Clay Dehydration, Stability and Compositional Evolution with Temperature, Pressure and H2O Activity ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, nº 21 (2009): 6544-64. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.035.

Vigny, C., A. Socquet, S. Peyrat, J.- C. Ruegg, M. Metois, R. Madariaga, S. Morvan, et al. « The 2010 Mw 8.8 Maule Megathrust Earthquake of Central Chile, Monitored by GPS ». *Science* 332, nº 6036 (2011): 1417-21. https://doi.org/10.1126/science.1204132.

Vissers, R. L. M., D. J. J. van Hinsbergen, P. T. Meijer, et G. B. Piccardo. « Kinematics of Jurassic Ultra-Slow Spreading in the Piemonte Ligurian Ocean ». *Earth and Planetary Science Letters* 380 (2013): 138-50. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.033.

Vitale Brovarone, A., O. Alard, O. Beyssac, L. Martin, et M. Picatto. « Lawsonite Metasomatism and Trace Element Recycling in Subduction Zones ». *Journal of Metamorphic Geology* 32, nº 5 (2014): 489-514. https://doi.org/10.1111/jmg.12074.

Vitale Brovarone, A., M. Picatto, O. Beyssac, Y. Lagabrielle, et D. Castelli. « The Blueschist–Eclogite Transition in the Alpine Chain: P–T Paths and the Role of Slow-Spreading Extensional Structures in the Evolution of HP–LT Mountain Belts ». *Tectonophysics* 615-616 (2014): 96-121. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.01.001.

Wadati, K.. "On the activity of deep focus earthquakes and in the Japan Island and neighbourhoods." Geophys. Mag. 8 (1935): 305-325.

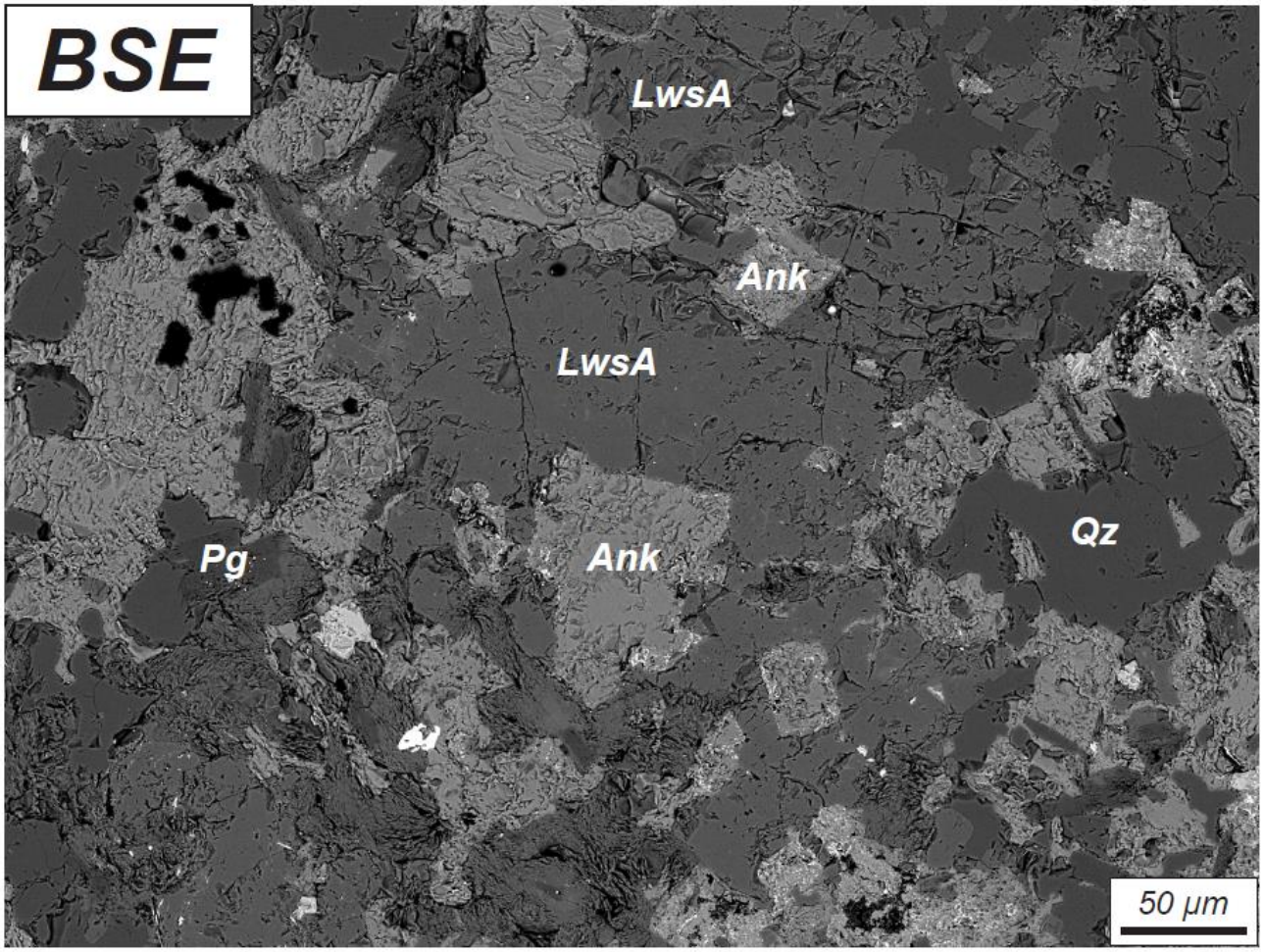
Warren, C.J., C. Beaumont, et R.A. Jamieson. « Modelling Tectonic Styles and Ultra-High Pressure (UHP) Rock Exhumation during the Transition from Oceanic Subduction to Continental Collision ». *Earth and Planetary Science Letters* 267, nº 1-2 (2008): 129-45. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.025.

Wegener, A. « Die entstehung der kontinente ». *Geologische Rundschau* 3, nº 4 (1912): 276–292.

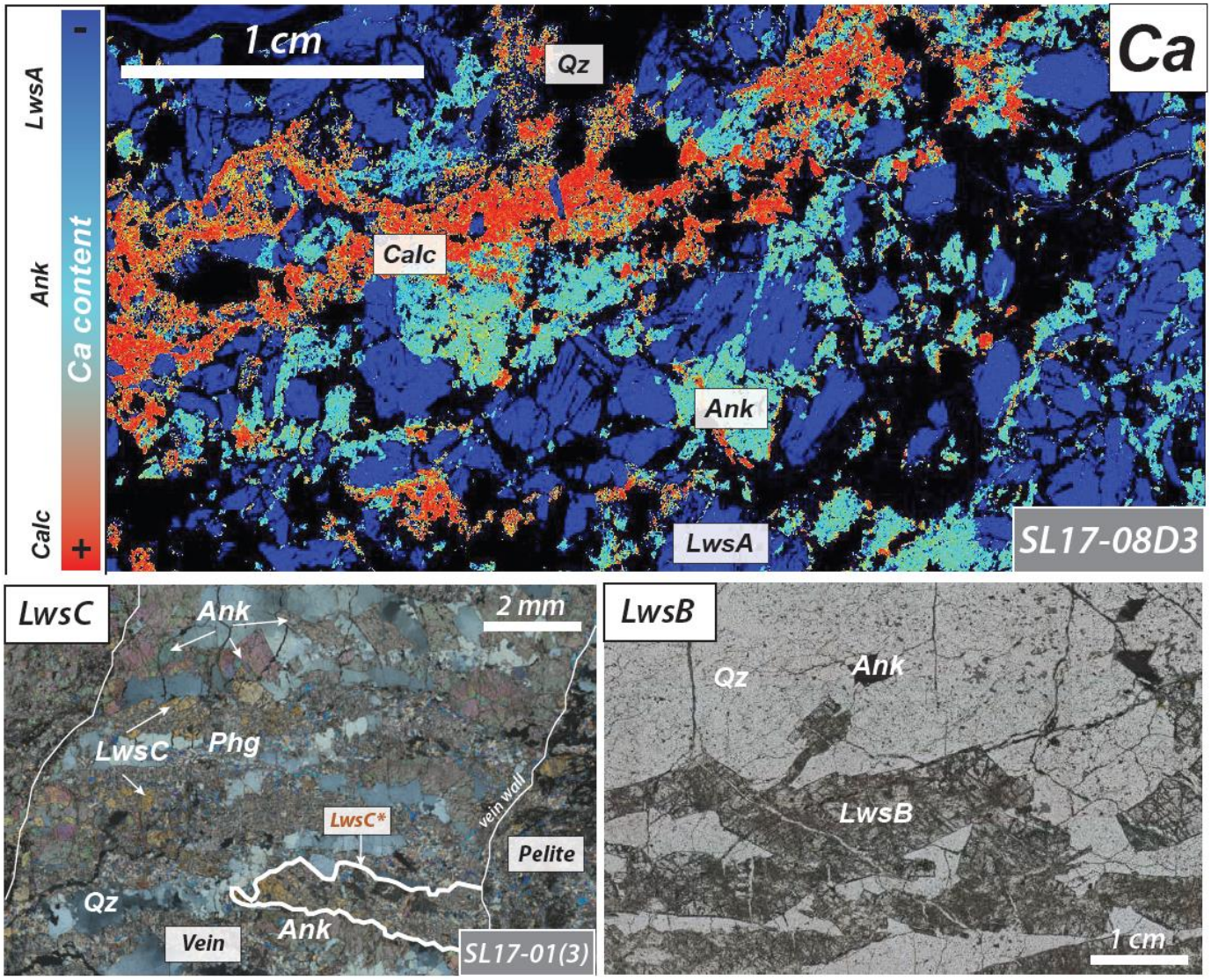
Whitney, Donna L., Katherine F. Fornash, Patricia Kang, Edward D. Ghent, Laure Martin, Aral I. Okay, et Alberto Vitale Brovarone. « Lawsonite Composition and Zoning as Tracers of Subduction Processes: A Global Review ». *Lithos* 370-371 (2020): 105636. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105636.

Widmer, T. « Local Origin of High Pressure Vein Material in Eclogite Facies Rocks of the Zermatt-Saas-Zone, Switzerland ». *American Journal of Science* 301, nº 7 (2001): 627-56. https://doi.org/10.2475/ajs.301.7.627.

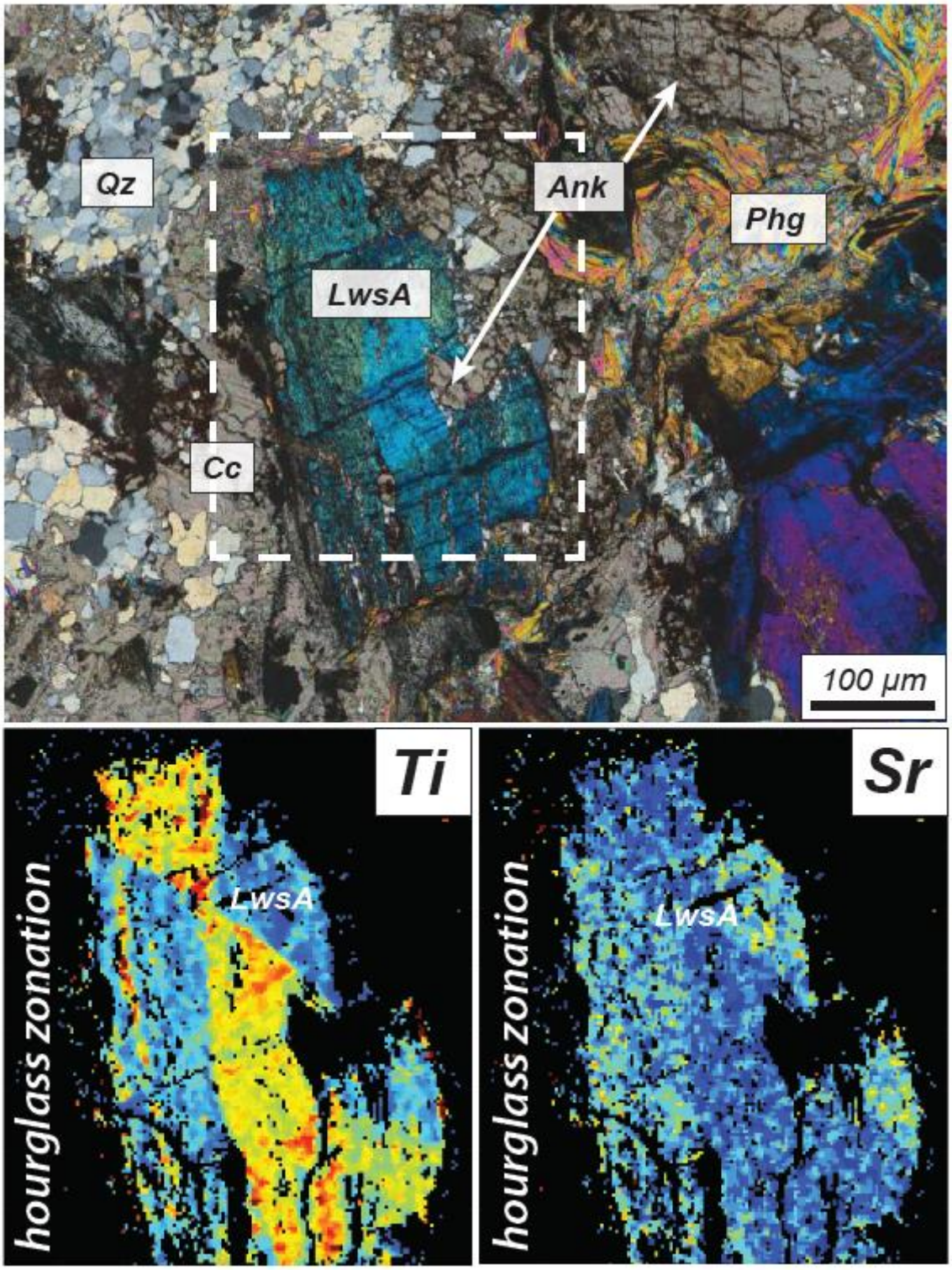
Annexes



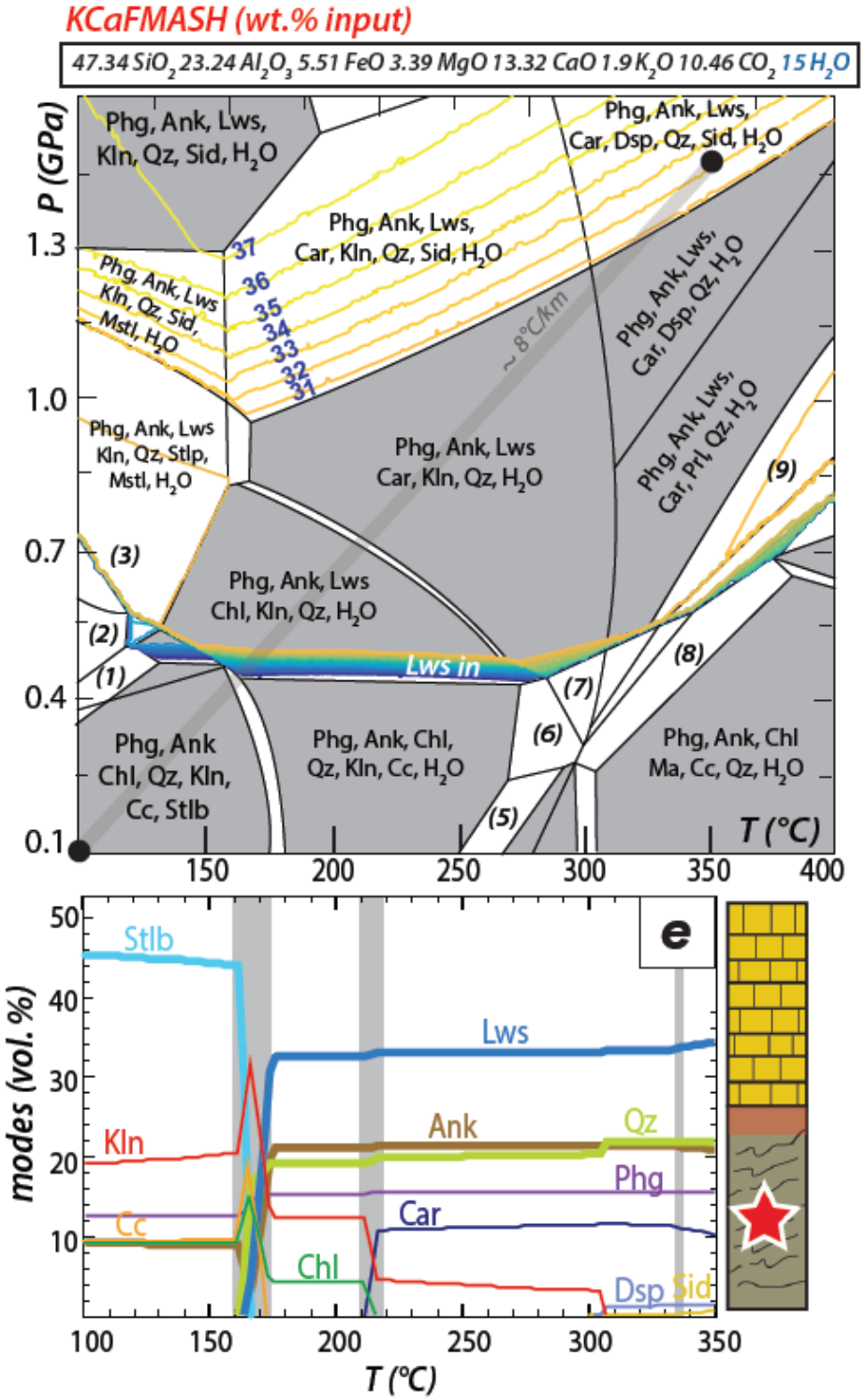
Sup. mat. 1: Back-scattered electron image of ankerite (Ank) included in LwsA and closely associated with quartz (Qz) in a pelite-rich domain. Pg: paragonite.



Sup. mat. 2: The top image shows a compositional map of Ca obtained from SEM on a thin section (sample SL17-08D3), used to estimate the Lws/Ank ratio presented in figure 7. LwsA is represented in dark blue, ankerite in light blue and calcite in red. The two photographs below (optical microscopy) illustrate the typical textures of lawsonite-bearing veins (LwsB and LwsC). Depending on the retrogression state, Lws/Ank might have been estimated on Lawsonite ghosts (pseudomorphs, LwsC*) as shown for the LwsC bearing vein.



Sup. mat. 3: Optical microscopy (cross-polarized light) image centered on a LwsA crystal with ankerite (Ank) inclusions in a pelite-rich layer. The two chemical maps below illustrate hourglass zonation of Ti and Sr in this lawsonite crystal. Cc: calcite; Phg: phengite; Qz: quartz..



Sup. mat. 4: Supplementary pseudosection calculated for pelite-rich composition (R11SCH, see Fig.10c) in the CaKFMASHC system. The composition of the system is shown on top of the grid. The water content has been fixed to 15wt.% to verify the saturated water state in pseudosection shown in figure 10c. The associated mineral modes are drawn below. The main lawsonite-ankerite forming reaction still occurs at 170-180°C, although the reaction is complicated by the contribution of stilbite breakdown. The mineral mode evolution remains unchanged, as well as carpholite-in and out reactions. The appearance of major phases is outlined with grey bars. All symbols and abbreviations are similar to those in figure 10.

Chimie roche totale (ICP-OES et ICP-MS)

Roches totales	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	Ta	Pb
FRAITEVE	20,34	0,71	5,32	62,77	251,44	13,56	95,15	100,27	40,65	0,00	15,25	69,60	475,80	14,15	7,30	4,79	4,98	158,39	0,26	10,92
LAUSON	55,91	1,78	10,82	102,90	78,12	12,89	39,74	109,08	68,56	14,80	7,68	105,06	539,73	14,39	3,57	6,69	7,46	248,29	0,39	10,09
GENEVRIS	35,44	2,34	12,91	119,83	92,64	18,67	68,89	178,15	123,62	22,12	7,73	169,15	252,78	12,71	2,33	10,17	13,93	464,51	0,64	20,69
BOURGET	25,21	0,73	4,35	64,80	49,23	7,46	26,05	95,32	47,70	0,14	3,54	60,63	1024,05	18,71	2,93	5,10	2,55	148,25	0,26	15,10
DS18-02C	61,90	3,01	19,15	226,34	168,26	19,99	85,00	433,75	153,83	40,28	12,34	261,33	506,87	32,91	14,93	17,14	23,66	649,53	1,28	26,83
GL18-06	12,09	0,31	0,63	25,03	20,37	2,51	13,97	95,81	14,07	0,00	1,60	17,58	1314,99	4,46	0,00	1,67	0,00	36,87	-0,03	5,00
SL16-11CC	32,42	0,99	7,10	70,53	46,79	19,66	35,44	114,27	58,06	2,32	7,21	37,64	1064,38	27,22	2,81	4,07	0,00	68,31	0,23	14,24
SL16-11CS	49,51	2,17	13,45	147,14	106,61	13,98	54,20	119,28	85,13	26,53	4,87	109,52	607,00	11,08	1,74	10,54	5,71	244,65	0,81	14,13
SL18-06 B	63,65	2,23	16,68	147,91	95,14	21,43	60,97	112,89	96,42	23,25	105,51	104,99	289,05	9,92	1,50	5,77	2,54	294,10	0,41	8,13
UB18-03	106,60	2,83	16,95	158,99	108,69	30,14	82,63	123,95	129,55	38,04	0,31	151,37	81,45	1,91	31,52	13,23	10,24	407,52	0,98	0,00
SL17-09B	242,66	0,40	32,26	247,32	241,50	43,14	158,68	81,95	91,20	16,51	0,15	8,67	66,56	41,72	5,40	2,53	0,00	6,44	0,09	0,00

Roches totales	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Th	U
FRAITEVE	6,00	16,88	2,57	12,46	3,24	0,96	2,71	0,44	2,30	0,37	1,15	0,16	0,79	0,12	0,20	4,10	0,78
LAUSON	23,27	43,72	5,12	19,75	4,17	0,95	3,57	0,53	2,64	0,56	1,49	0,28	1,25	0,17	1,30	7,51	0,78
GENEVRIS	29,74	60,61	6,79	25,09	4,54	0,89	3,58	0,49	2,65	0,50	1,47	0,75	1,31	0,15	0,40	9,11	0,85
BOURGET	17,31	29,35	3,93	15,07	3,97	1,61	4,61	0,66	3,54	0,61	1,25	0,14	0,84	0,11	0,13	4,35	0,70
DS18-02C	37,47	72,15	9,10	34,67	7,06	1,20	7,67	1,04	5,86	1,38	4,17	0,53	2,73	0,33	0,73	15,70	3,16
GL18-06	6,39	9,17	1,32	5,47	1,26	0,27	0,69	0,10	0,77	0,00	0,47	0,06	0,42	0,06	0,03	1,69	0,85
SL16-11CC	25,78	50,54	6,30	25,25	5,83	1,26	5,60	0,83	4,74	0,98	2,18	0,27	1,86	0,21	0,15	5,75	1,00
SL16-11CS	34,82	65,10	7,74	27,75	4,46	0,88	3,49	0,48	2,48	0,47	1,61	0,24	1,55	0,22	1,79	9,53	1,34
SL18-06 B	31,76	63,72	7,30	27,76	5,91	1,35	5,32	1,77	3,13	0,61	1,48	0,24	1,17	0,16	1,30	9,32	0,73
UB18-03	26,40	58,34	5,75	19,81	4,32	0,88	4,01	0,33	1,25	0,11	0,48	0,08	0,88	0,12	1,30	9,90	0,99
SL17-09B	4,03	15,80	2,54	13,79	4,29	1,55	5,60	1,03	7,82	1,97	3,96	0,54	2,84	0,27	0,41	0,39	0,26

Eléments traces (SL1701(4)) : Bloc multiquartzon LwsA* et LwsC

	SL1701(4) - LwsA*			
(ppm)	SL1701(4)-1	SL1701(4)-2	SL1701(4)-3	SL1701(4)-7
Na	3470,77	1290,46	501,15	59,97
Mg	428,11	204,17	354,15	86,99
Si	192390,97	188497,28	191278,24	180381,97
K	2301,16	1989,54	705,93	4,90
Ca	143444,33	123666,59	172767,81	131293,71
Fe	2612,10	2391,04	4708,68	4322,77
Mn	34,60	76,44	897,94	17,06
Li	117,54	64,14	5,15	0,24
Be	2,62	1,12	5,96	6,21
Th	42,24	16,37	110,60	103,61
U	4,82	1,73	5,93	5,71
Ti	1317,22	1828,10	5965,29	7227,94
V	247,74	221,66	345,29	363,40
Cr	43,91	71,14	134,14	245,11
Ni	2,39	1,80	0,98	1,07
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	814,24	666,72	1080,82	600,90
Y	33,13	16,18	80,42	47,30
Zr	0,19	0,12	0,27	19,21
Hf	0,02	0,03	0,09	0,26
Cs	9,72	3,37	1,51	0,02
Ba	58,06	29,16	15,10	0,65
Pb	52,64	42,17	82,48	45,17
La	225,00	57,88	302,45	405,40
Ce	451,47	111,65	657,60	791,19
Pr	44,86	12,66	65,67	75,26
Nd	150,11	43,89	230,99	248,70
Sm	21,05	7,13	29,37	31,80
Eu	3,56	1,32	5,16	5,30
Gd	10,48	4,36	14,96	17,05
Tb	1,30	0,52	1,86	1,85
Dy	6,25	2,94	13,02	9,48
Ho	1,31	0,54	2,74	1,75
Er	3,53	1,78	8,11	4,65
Tm	1,11	0,64	2,20	1,02
Yb	6,76	4,43	11,67	4,25
Lu	1,10	0,75	1,38	0,43

	SL1701(4) - LwsC				
(ppm)	SL1701(4)-8	SL1701(4)-9	SL1701(4)-12	SL1701(4)-13	SL1701(4)-15
Na	327,16	296,99	113,77	1156,83	15,93
Mg	9448,53	345,37	9,10	140,00	142,98
Si	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00
K	192336,79	193989,39	181919,03	189809,96	168063,22
Ca	504,93	214,72	3,56	2452,39	18,71
Fe	130286,09	134607,55	126331,10	119531,47	132525,40
Mn	26409,94	3485,45	2335,23	2842,70	2440,12
Li	384,54	47,40	9,17	11,54	42,11
Be	56,91	39,30	0,00	2,99	1,13
Th	9,61	4,59	0,49	2,95	0,50
U	5,33	30,33	282,96	82,48	4,65
Ti	0,37	7,93	36,41	8,31	0,60
V	2113,95	1473,40	372,07	749,06	3545,39
Cr	233,41	230,87	191,04	240,91	223,39
Ni	210,27	133,11	232,97	174,55	318,18
Rb	36,46	4,00	1,13	2,62	0,80
Sr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	744,22	1132,95	1029,59	1124,14	523,76
Zr	4,38	36,06	144,58	31,57	2,91
Hf	0,12	0,21	0,03	0,03	0,07
Cs	0,03	0,07	0,00	0,02	0,03
Ba	1,57	2,29	0,04	3,66	0,04
Pb	11,02	12,95	0,63	31,46	0,37
La	63,43	78,11	58,03	62,56	25,93
Ce	12,07	71,99	334,62	108,30	0,97
Pr	26,20	130,30	611,36	219,83	3,33
Nd	2,71	10,59	58,66	21,73	0,44
Sm	9,26	44,30	214,48	77,86	2,18
Eu	1,66	8,02	37,31	11,71	0,50
Gd	0,47	1,63	7,79	2,17	0,08
Tb	1,13	5,65	23,09	7,31	0,46
Dy	0,16	0,89	3,54	0,98	0,05
Ho	0,79	5,40	21,97	5,28	0,34
Er	0,15	1,14	4,54	1,08	0,07
Tm	0,49	4,08	15,75	3,60	0,37
Yb	0,14	1,63	6,18	1,31	0,23
Lu	1,48	12,60	44,10	9,70	1,91

(ppm)	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-
Na	22,96	44,89	79,16	35,17	32,03	296,63	48,01	18,13	38,22	24,42	16,33	25,73	82,87	48,29	82,65	25,30	38,74	182,42	398,05	10,07	16,01	2026,65	41,95	52,89
Mg	40,32	83,33	81,46	49,57	40,19	89,68	403,54	79,32	74,18	130,28	49,83	33,24	34,35	102,61	1846,58	29,43	30,31	90,78	357,79	16,25	25,83	491,93	55,85	60,08
Si	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########
K	0,00	49,92	51,13	1,86	7,17	1348,85	19,78	29,90	31,49	2,00	6,20	10,87	161,16	63,25	92,44	9,88	22,22	714,96	1186,19	0,00	0,00	5445,09	29,80	2,17
Ca	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########
Fe	3678,69	4616,59	14123,66	1657,90	3212,23	3834,63	3709,97	3473,82	4076,06	4232,21	2684,67	2891,09	2219,13	2531,45	7260,52	2773,67	2712,98	2359,79	3424,07	2308,88	2730,62	2727,53	3003,18	1395,43
Mn	15,35	13,86	16,51	9,70	11,03	9,80	215,09	16,48	15,16	22,24	7,19	6,32	10,99	16,54	437,18	11,13	8,11	9,15	51,13	7,91	7,33	47,61	17,14	24,21
Li	0,05	0,05	0,55	0,00	0,16	0,55	0,43	0,11	0,29	0,16	0,24	0,02	0,11	0,15	0,31	0,00	0,27	0,81	2,11	0,00	0,00	3,91	0,22	0,62
Be	0,89	1,01	0,71	0,64	0,14	0,90	1,14	0,70	0,65	1,12	0,61	0,62	0,42	0,29	0,47	0,93	0,74	0,76	0,69	0,45	0,31	1,61	0,75	1,43
Th	3,44	2,63	11,05	6,35	4,47	1,86	1,75	5,26	9,26	10,72	20,17	15,09	62,37	160,93	18,22	37,25	16,66	8,25	5,40	2,15	1,32	121,58	179,39	15,66
U	1,20	2,36	1,91	1,11	1,53	1,06	0,72	3,12	3,86	2,86	3,94	3,03	1,17	3,12	57,35	8,88	7,84	1,05	1,76	0,70	0,61	4,09	4,80	1,99
Ti	7606,41	5747,92	6612,07	665,04	6096,86	5664,39	5551,56	5979,69	6618,46	6749,29	5900,67	6262,85	4393,71	6345,65	4682,27	4590,04	5406,24	4720,94	6292,93	4523,62	5690,60	6046,56	6213,33	722,40
V	226,42	245,71	270,10	341,54	304,30	257,99	248,23	269,89	268,11	265,47	300,72	259,85	300,02	408,30	447,60	298,18	299,95	187,32	185,37	194,44	189,61	393,64	391,04	328,52
Cr	87,15	126,59	243,02	109,41	96,48	159,03	139,53	182,28	160,10	123,45	159,44	143,94	112,15	149,79	140,33	128,41	100,52	138,21	136,41	72,34	81,95	122,97	94,53	53,55
Ni	0,80	26,63	97,37	0,80	0,98	5,09	1,15	3,85	6,71	1,21	0,14	0,55	0,00	0,43	4,35	6,46	0,43	2,57	9,92	0,31	0,88	2,51	5,23	2,18
Rb	0,00	0,29	0,41	0,08	0,04	9,22	0,18	0,23	0,27	0,04	0,00	0,15	1,33	0,50	0,80	0,18	0,07	4,91	7,39	0,00	0,03	33,68	0,22	0,00
Sr	796,55	768,57	639,99	1292,63	523,87	725,85	652,03	740,28	728,21	765,18	800,40	721,70	565,54	652,87	782,17	815,36	816,30	633,03	676,68	711,28	744,47	423,17	402,61	957,77
Y	29,54	23,43	45,71	178,83	176,39	44,83	53,93	53,10	68,64	74,99	91,31	73,05	159,97	256,02	2442,87	181,63	113,40	3,40	4,66	10,09	12,32	439,36	378,99	283,34
Zr	0,05	105,52	25,49	9,11	19,61	8,58	8,85	49,84	48,43	5,54	9,72	6,94	0,53	1,99	55,84	1,70	2,82	87,72	93,57	0,10	0,74	61,91	42,53	9,09
Hf	0,02	1,17	0,43	0,09	0,16	0,25	0,13	2,19	1,77	0,02	0,09	0,28	0,10	0,77	3,19	0,41	0,19	0,23	3,25	0,01	0,05	1,68	1,77	0,22
Cs	0,00	0,03	0,02	0,02	0,01	0,75	0,01	0,04	0,03	0,02	0,00	0,03	0,16	0,16	0,07	0,07	0,03	0,40	0,78	0,00	0,01	5,67	0,03	0,03
Ba	0,09	1,87	1,01	0,39	0,31	11,53	0,41	1,37	1,41	0,87	0,26	0,41	2,48	0,92	2,33	1,06	1,12	5,84	8,84	0,05	0,12	41,97	1,05	0,64
Pb	17,83	43,87	209,38	21,20	12,39	23,89	12,37	16,20	30,13	16,06	16,13	13,72	9,56	25,75	18,47	18,95	16,78	14,32	22,67	14,68	16,42	12,11	17,02	21,11
La	5,15	2,08	42,49	319,95	564,33	81,27	108,48	42,84	73,56	93,00	159,82	108,11	493,21	877,38	4107,75	270,38	84,26	0,23	0,66	0,95	1,43	450,42	512,92	258,34
Ce	6,57	2,48	48,57	611,28	1003,84	113,92	161,88	50,04	93,15	113,77	211,64	144,25	875,65	1903,16	7661,44	359,78	93,46	0,60	1,70	1,25	1,51	1261,18	1613,73	584,22
Pr	0,75	0,38	4,18	62,50	99,83	10,26	14,89	4,51	8,37	10,20	18,68	13,35	87,28	165,99	658,05	32,21	8,47	0,12	0,30	0,20	0,17	146,66	182,67	66,33
Nd	3,88	1,78	13,30	195,50	320,24	30,56	46,04	16,31	28,03	33,42	61,88	42,79	274,83	550,94	2310,43	106,09	28,81	0,50	1,20	0,94	1,00	554,27	693,83	238,90
Sm	1,79	1,43	2,91	24,48	37,85	3,99	5,47	3,85	5,54	5,45	7,74	6,26	34,34	68,35	321,41	15,06	8,39	0,29	0,59	0,72	0,81	76,11	91,21	37,60
Eu	1,05	0,69	1,65	8,84	14,60	1,99	2,34	2,24	2,71	2,93	4,18	3,14	13,25	22,34	110,61	8,01	4,56	0,06	0,19	0,43	0,45	21,69	26,41	15,53
Gd	2,53	2,11	2,53	15,37	23,04	2,38	2,78	3,95	3,61	3,89	5,41	3,78	23,73	44,18	254,95	9,48	7,59	0,45	0,72	1,10	0,84	61,81	57,09	27,48
Tb	0,40	0,31	0,49	3,13	4,31	0,57	0,66	0,59	0,71	0,77	1,02	0,82	4,38	7,50	49,30	2,25	1,30	0,10	0,10	0,17	0,15	11,75	9,92	5,33
Dy	2,93	2,31	4,44	24,35	28,62	5,12	6,45	5,65	7,19	7,97	10,28	8,34	28,41	47,90	341,98	22,08	12,09	0,41	0,65	1,10	1,25	78,20	65,83	39,09
Ho	0,88	0,76	1,38	5,66	5,95	1,45	1,79	1,67	2,21	2,45	2,84	2,35	5,34	8,82	68,49	6,28	3,81	0,10	0,24	0,35	0,36	13,34	12,40	9,21
Er	4,02	3,62	4,66	19,80	14,20	4,61	5,23	6,17	8,07	8,28	10,24	7,52	11,53	20,66	158,52	20,31	13,78	0,21	0,88	1,65	1,77	27,83	27,24	32,71
Tm	0,65	0,60	0,56	3,33	1,33	0,58	0,67	0,81	1,04	0,93	1,14	0,89	1,07	1,80	13,70	2,28	1,77	0,06	0,22	0,28	0,28	2,58	2,48	5,20
Yb	2,78	2,97	2,73	21,51	5,25	2,70	2,94	3,89	4,46	4,07	4,79	3,71	4,23	6,46	46,60	10,47	7,37	0,41	1,71	1,24	1,23	9,18	9,79	33,58
Lu	0,26	0,34	0,30	3,49	0,50	0,31	0,29	0,42	0,53	0,39	0,48	0,36	0,41	0,58	4,23	1,03	0,69	0,07	0,34	0,14	0,14	0,91	0,99	5,06

Eléments traces (SL1708D3) : LwsA (1/2)

(ppm)	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708D3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-	SL1708d3-
Na	60,54	25,21	25,29	47,00	54,35	52,82	28,65	33,52	23,24	140,10	42,70	56,70	26,39	24,27	19,36	79,09	38,10	10,11	20,55	11,00	35,83	65,70	0,00	19,54	17,68	31,46	0,00	862,81	57,23	24,22	2371,33
Mg	104,14	54,49	40,54	72,61	55,70	95,20	34,06	47,17	38,91	230,45	43,24	948,62	38,10	34,01	19,82	21,68	42,85	17,45	19,86	26,51	292,16	385,45	31,69	28,06	168,81	20,35	869,48	321,94	57,44	15,65	247,80
Si	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########
K	7,56	1,00	4,70	16,73	54,23	11,91	0,46	9,93	21,44	96,15	3,78	3,69	5,53	3,56	9,60	59,03	20,58	0,00	3,65	0,00	13,86	19,62	0,00	41,68	0,32	3,42	110,84	2483,06	0,70	39,42	5215,08
Ca	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########	########
Fe	1665,37	1631,18	1565,40	1867,06	2866,87	3060,48	2845,58	2172,32	2486,71	3372,05	1925,89	3756,40	1515,31	1654,90	2534,87	2087,65	2844,22	2136,54	2414,77	3332,13	2700,56	3503,77	2232,30	3888,27	4246,50	3128,85	3924,77	6635,96	2892,77	1977,12	2142,27
Mn	35,82	8,31	6,92	12,03	9,34	6,42	7,01	71,86	9,13	9,40	9,53	254,30	13,58	7,40	6,48	8,86	10,75	9,30	7,19	6,32	125,41	181,05	6,71	7,64	39,78	5,56	64,95	28,08	13,78	5,86	10,94
Li	0,15	0,00	0,08	0,01	0,22	0,12	0,19	0,14	0,00	0,23	0,15	0,19	0,00	0,11	0,19	0,07	0,23	0,05	0,33	0,00	0,30	0,10	0,02	0,15	0,00	0,35	5,73	1,00	0,59	0,08	2,31
Be	0,64	0,61	0,62	0,50	0,41	0,45	0,49	0,64	0,90	0,35	0,59	0,29	0,46	0,57	0,35	0,80	0,78	0,44	0,67	0,63	1,15	1,09	0,96	0,84	0,70	0,93	0,52	0,50	1,72	0,49	1,64
Th	10,46	53,20	25,77	348,14	59,07	52,63	7,45	6,13	2,66	103,13	25,03	205,92	6,47	22,62	1,94	4,28	1,68	1,89	1,29	1,40	1,70	3,86	0,30	10,71	6,71	3,61	11,06	52,14	391,30	4,91	61,50
U	1,71	2,21	3,29	10,50	5,33	2,23	2,95	1,53	1,71	7,51	1,20	3,71	22,26	5,61	1,01	1,87	2,77	2,18	1,21	0,42	1,30	4,79	0,13	2,31	1,73	0,33	0,65	6,95	5,27	0,72	12,18
Ti	852,18	503,78	727,06	951,60	11980,76	7235,50	6931,18	1848,14	8687,52	9202,00	3199,51	670,82	2943,48	1546,29	4790,00	4475,21	4753,71	4357,69	4506,28	5549,75	1691,90	2906,79	220,41	5100,08	7020,65	4424,28	808,82	5748,27	6202,85	2391,44	7103,70
V	317,00	396,64	349,23	510,29	379,46	313,95	258,61	259,22	195,25	409,93	343,48	447,68	332,38	351,50	231,58	237,47	225,46	219,18	216,55	230,02	254,27	266,42	245,09	265,41	261,61	247,72	348,73	381,12	463,63	152,98	504,10
Cr	102,15	92,43	97,68	125,76	212,91	170,14	103,50	123,53	139,59	224,01	173,23	108,14	120,18	127,01	91,86	134,62	77,10	33,22	33,81	44,44	209,43	220,61	102,17	241,43	132,95	186,86	174,37	212,34	33,24	309,85	520,09
Ni	0,96	0,48	2,97	0,27	31,21	9,86	1,76	13,84	2,69	21,35	10,72	1,24	0,58	0,11	0,00	0,57	2,69	0,00	0,32	0,00	3,74	6,56	0,62	22,19	1,47	3,28	3,03	55,50	0,51	0,00	2,16
Rb	0,05	0,03	0,06	0,17	0,36	0,04	0,03	0,07	0,19	0,56	0,04	0,00	0,06	0,11	0,11	0,28	0,16	0,01	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	1170,67	1439,07	1244,81	1350,50	531,86	634,35	710,50	1700,95	698,26	561,16	1749,55	1231,77	1005,30	1033,28	685,05	701,57	735,77	652,64	690,58	698,26	1641,59	1922,78	2495,76	780,22	828,25	731,42	1435,43	597,36	738,49	844,65	1192,87
Y	156,93	270,72	212,41	359,34	182,24	84,05	47,58	45,25	17,98	180,11	66,33	351,12	540,65	273,19	21,08	36,88	19,79	42,28	26,38	14,63	78,99	71,78	20,54	38,78	41,75	34,80	90,86	146,17	166,91	12,71	104,20
Zr	9,93	7,07	13,50	18,44	82,90	119,99	66,34	39,39	141,78	105,93	26,30	4,17	15,55	209,65	0,09	0,10	161,17	0,12	0,05	0,15	29,29	59,48	2,18	15,32	0,07	0,36	2,72	56,75	0,48	3,75	710,41
Hf	0,62	0,12	1,19	0,43	3,69	1,12	1,21	0,52	2,72	5,18	1,29	0,98	0,54	6,44	0,03	0,02	0,68	0,02	0,04	0,03	1,38	9,62	0,14	0,43	0,04	0,18	0,03	5,61	0,04	0,01	22,15
Cs	0,01	0,01	0,03	0,01	0,05	0,03	0,00	0,03	0,02	0,04	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01	0,08	3,42	0,04	0,07	4,60
Ba	0,57	0,30	0,42	0,43	2,46	0,73	0,56	0,81	1,10	2,91	0,67	0,40	0,51	0,45	0,07	0,65	0,98	0,18	0,32	0,19	0,92	1,21	0,38	1,09	0,28	0,23	1,55	25,87	0,77	0,53	44,83
Pb	19,57	26,20	19,13	29,04	52,89	28,80	15,07	34,03	19,71	21,14	25,50	21,63	15,84	18,32	14,95	14,48	19,99	12,85	15,06	14,41	33,66	45,22	42,73	75,10	19,81	17,89	22,60	91,49	21,48	16,38	24,59
La	298,78	381,92	397,22	555,43	592,23	224,78	55,08	58,16	6,48	589,84	111,57	375,01	1168,98	443,46	9,28	13,46	3,16	12,10	11,50	7,79	93,20	88,34	5,76	27,14	7,88	54,27	137,60	344,43	1925,72	4,53	275,18
Ce	559,77	924,47	791,80	1469,01	1149,02	384,21	70,28	82,64	7,55	1199,89	213,78	1063,69	2872,41	1002,34	9,21	13,90	4,88	12,44	11,73	8,49	159,07	143,23	4,73	28,00	7,98	71,96	218,35	598,92	4146,11	14,09	338,60
Pr	55,65	105,75	82,72	181,02	124,98	38,00	6,28	7,12	0,86	134,00	20,74	133,58	251,10	114,11	0,86	1,43	0,56	1,35	1,28	0,81	15,21	13,98	0,48	2,46	0,82	6,66	20,64	65,92	415,34	2,18	34,69
Nd	188,60	365,28	284,90	633,39	428,72	120,94	23,72	22,38	4,00	463,88	60,07	495,34	893,10	391,10	4,12	7,48	3,09	6,81	5,58	3,01	45,77	39,06	1,48	8,16	4,60	19,55	59,60	215,70	1394,40	9,70	117,58
Sm	24,06	44,08	35,21	75,48	48,62	13,98	5,43	2,94	1,53	51,71	7,05	63,28	118,51	51,56	2,19	3,90	1,56	4,14	2,90	1,46	5,14	4,65	0,68	2,40	2,38	2,92	7,48	28,88	140,11	3,23	33,85
Eu	9,00	11,44	13,00	17,80	13,95	4,03	2,07	1,24	0,84	14,04	2,08	15,54	37,91	16,54	1,19	2,30	0,85	2,20	1,46	0,72	1,95	1,80	0,40	1,34	1,57	1,40	3,00	10,93	20,60	0,62	8,00
Gd	16,00	26,51	23,01	46,65	27,76	6,37	4,67	2,00	1,76	28,44	3,37	44,92	77,25	35,80	2,92	4,51	2,11	5,07	3,31	1,69	2,46	2,11	0,56	2,06	2,83	1,93	3,87	18,15	57,68	2,59	29,38
Tb	3,02	5,08	4,30	8,32	4,54	1,15	0,71	0,43	0,29	4,50	0,69	7,73	13,17	6,10	0,38	0,65	0,32	0,77	0,50	0,24	0,76	0,66	0,14	0,41	0,49	0,36	1,22	3,68	7,51	0,41	4,17
Dy	22,62	36,51	31,30	54,78	29,76	11,17	5,90	4,39	2,71	30,82	7,18	54,81	92,65	42,61	2,57	4,64	2,05	5,17	3,36	1,80	7,56	6,98	1,45	4,01	3,47	3,52	10,34	22,11	32,15	2,22	20,01
Ho	5,20	9,12	7,06	12,71	6,03	2,90	1,65	1,61	0,78	6,02	2,01	11,68	18,70	9,10	0,69	1,22	0,61	1,50	0,93	0,51	2,32	2,43	0,70	1,19	1,12	1,02	2,95	4,62	5,71	0,47	3,79
Er	17,30	30,54	20,82	38,68	14,80	7,81	5,92	7,04	3,25	15,44	9,65	37,92	45,94	26,49	2,78	5,02	2,79	5,88	3,30	2,20	10,57	11,22	4,54	4,10	4,79	3,46	11,81	11,50	15,12	1,53	12,16
Tm	2,66	5,13	2,86	5,89	1,44	0,78	0,71	1,42	0,55	1,73	1,97	5,68	4,43	3,16	0,40	0,63	0,43	0,75	0,43	0,25	2,22	2,56	1,36	0,58	0,72	0,47	2,24	1,39	1,66	0,32	1,95
Yb	16,79	36,72	18,00	39,06	6,99	3,81	3,10	10,25	2,90	7,92	15,20	38,57	19,58	20,84	1,82	2,36	2,39	3,44	1,91	1,38	17,56	19,41	11,36	2,99	2,87	2,05	15,75	5,98	6,22	1,48	14,06
Lu	2,54	5,40	2,63	5,75	0,87	0,37	0,29	1,63	0,39	0,98	2,50	5,79	2,17	2,62	0,16	0,22	0,28	0,32	0,20	0,12	2,45	2,90	1,82	0,30	0,31	0,17	2,19	0,66	0,47	0,16	2,09

Eléments traces (SL1708D3) : LwsA (2/2)

(ppm)	SL1611E2-07	SL1611E2-08	SL1611E2-09	SL1611E2-17	SL1611E2-18	SL1611E2-19	SL1611E2-20	SL1611E2-21	SL1611E2-22	SL1611E2-23	SL1611E2-24	SL1611E2-25	SL1611E2-26	SL1611E2-27	SL1611E2-28
Na	453,84	18,58	1033,96	21,37	21,92	63,92	605,05	74,57	461,26	2438,23	3519,12	46,38	288,01	22,96	55,03
Mg	145,90	242,06	1846,14	19,30	19,41	26,09	128,19	50,22	217,67	557,62	406,13	45,62	87,13	60,27	58,04
Si	184554,83	176314,45	181989,01	180654,62	186111,86	180560,98	180336,79	182721,08	180865,42	179978,25	183276,71	174656,25	175362,77	179405,59	178093,76
K	1845,09	22,23	3690,71	0,00	0,00	10,58	2340,45	167,56	1206,24	8107,52	8256,73	41,57	416,60	0,59	0,75
Ca	123817,77	137279,81	113117,36	149663,32	146282,19	140090,83	141428,75	150826,08	133111,33	119421,02	130221,70	150926,88	145535,37	144128,67	148617,55
Fe	2156,35	2828,99	6924,20	2825,50	2211,78	2529,77	2362,46	4517,35	2666,42	25475,56	2229,10	3846,79	9108,25	2811,24	3000,03
Mn	10,68	15,24	79,01	5,10	5,25	5,55	6,72	6,75	10,13	32,68	17,43	11,85	8,00	5,65	10,26
Li	2,81	3,07	17,09	0,01	0,01	0,25	13,39	3,84	32,71	19,49	8,66	0,26	0,92	0,09	0,20
Be	0,66	0,49	1,00	0,43	0,34	0,55	0,61	1,01	0,48	0,79	0,75	2,48	1,32	1,13	1,89
Th	3,18	11,73	7,29	11,60	11,51	11,98	24,97	17,88	33,23	86,51	7,23	107,47	39,00	0,52	8,33
U	3,22	2,32	2,98	1,29	4,19	1,87	2,95	6,27	9,52	6,38	2,30	2,78	7,42	0,05	2,03
Ti	4133,61	2359,83	6062,16	3534,13	3494,72	3689,49	2181,06	8025,42	4543,22	8057,73	1243,15	4757,42	5836,71	277,42	1494,41
V	254,36	229,32	274,06	184,43	170,50	184,77	205,20	241,26	209,86	299,85	188,61	349,09	317,24	289,77	288,29
Cr	138,12	135,44	258,44	20,81	13,77	17,51	35,97	131,38	127,92	179,75	31,09	591,16	244,03	1124,98	938,74
Ni	3,48	0,41	7,28	0,90	0,35	0,25	1,56	14,75	4,87	92,42	2,22	2,54	9,25	5,85	5,01
Rb	11,98	0,27	22,96	0,07	0,00	0,05	15,74	1,09	7,54	52,26	51,27	0,17	2,91	0,01	0,01
Sr	741,67	690,71	685,78	670,60	659,31	755,84	953,73	768,11	710,57	625,80	868,47	853,79	1723,41	3268,01	2408,39
Y	21,73	19,37	26,54	14,21	18,68	10,51	24,99	24,31	26,19	22,52	38,01	18,16	22,64	6,09	18,78
Zr	2,39	0,64	24,30	0,07	0,14	0,14	60,28	49,65	59,60	165,11	0,38	3,84	286,20	0,12	0,26
Hf	0,23	0,12	1,07	0,01	0,03	0,02	0,11	1,59	0,91	1,61	0,02	0,03	1,45	0,01	0,14
Cs	1,38	0,11	3,57	0,02	0,00	0,00	1,98	0,25	4,62	6,81	5,35	0,05	0,68	0,00	0,03
Ba	9,14	1,23	28,93	0,56	0,94	0,59	18,67	3,12	23,16	68,97	72,67	1,57	8,25	0,39	0,55
Pb	12,94	12,05	15,65	16,47	15,63	14,68	20,96	29,29	24,32	633,50	20,79	31,07	47,52	55,93	48,24
La	4,71	3,96	16,82	1,59	1,82	1,11	3,11	2,28	2,45	4,32	7,87	5,96	1,71	1,03	3,93
Ce	11,81	11,20	48,01	3,51	5,92	3,51	9,01	7,65	8,09	9,78	16,46	11,07	4,84	1,97	7,58
Pr	1,89	1,93	7,30	0,69	1,24	0,70	1,48	1,72	1,58	1,63	2,22	1,39	0,93	0,23	0,93
Nd	9,91	11,06	34,55	3,72	8,73	5,27	7,33	13,06	10,26	9,01	9,49	6,38	6,50	0,61	4,26
Sm	4,86	4,82	9,72	2,23	6,76	3,31	3,50	8,19	6,81	4,03	3,03	2,90	4,63	0,25	1,44
Eu	1,51	1,27	2,03	0,48	1,09	0,43	0,80	1,16	1,12	0,71	0,90	1,14	0,90	0,05	0,44
Gd	5,75	4,88	9,63	2,76	7,03	3,26	4,07	8,72	7,87	4,33	3,56	3,61	5,39	0,34	1,80
Tb	0,83	0,64	1,19	0,38	0,83	0,42	0,57	0,99	0,92	0,58	0,59	0,56	0,73	0,06	0,34
Dy	4,29	3,62	5,94	1,95	4,58	1,99	3,77	4,83	5,09	3,61	4,61	2,86	3,88	0,75	2,26
Ho	0,87	0,60	0,97	0,44	0,80	0,44	0,86	1,06	0,95	0,67	1,03	0,59	0,74	0,21	0,56
Er	2,47	1,99	2,92	1,42	2,77	1,45	3,29	3,63	3,49	2,38	3,81	1,76	3,12	1,31	2,26
Tm	0,33	0,26	0,41	0,30	0,47	0,24	0,59	0,66	0,71	0,42	0,70	0,27	0,70	0,38	0,47
Yb	2,05	1,42	2,67	1,79	2,42	1,33	3,93	3,87	4,17	3,17	4,97	1,81	6,18	4,46	4,51
Lu	0,25	0,17	0,40	0,24	0,26	0,17	0,44	0,48	0,50	0,44	0,64	0,27	1,16	1,00	0,78

Eléments traces (SL1611E2) : Bloc multiquartzon LwsA*

(ppm)	SL1611E2-01	SL1611E2-02	SL1611E2-03	SL1611E2-04	SL1611E2-05	SL1611E2-10	SL1611E2-11	SL1611E2-12	SL1611E2-13	SL1611E2-14	SL1611E2-15	SL1611E2-29	SL1611E2-30	SL1611E2-31	SL1611E2-32	SL1611E2-33	SL1611E2-34	SL1611E2-35	SL1611E2-36	SL1611E2-37
Na	51,51	52,09	48,77	24,29	274,31	29,76	51,84	135,39	102,59	448,19	53,68	23,83	11,42	184,51	31,82	19,42	583,09	34,38	72,06	92,27
Mg	39,41	138,33	43,00	53,19	108,73	427,68	41,69	687,26	3345,95	135,21	45,19	5,79	15,59	37,24	32,61	17,78	117,41	24,22	67,41	32,42
Si	197727,55	190513,72	185164,52	188367,47	194754,97	185413,78	190648,75	183467,47	181182,96	183280,07	179657,99	189094,96	184817,20	181941,39	185013,76	187005,89	178061,64	172489,01	186934,42	182698,97
K	6,24	37,94	3,25	14,32	580,35	0,00	0,53	411,84	197,02	1781,72	45,29	0,25	2,00	542,02	17,39	0,00	1596,88	8,45	14,68	107,23
Ca	120513,17	128788,74	132302,79	135021,62	128167,18	142028,64	145030,92	141621,25	132995,54	147796,31	128094,26	129312,46	129671,27	131960,85	140872,18	123829,79	133668,41	118660,08	127734,29	125186,58
Fe	3831,69	3568,21	3452,15	5005,75	3080,16	4080,60	3216,14	5637,10	19257,70	3673,98	1943,31	2471,17	2434,07	2301,55	2793,30	2008,32	2213,33	2050,43	2353,70	1969,19
Mn	8,52	9,42	11,52	6,79	12,06	15,54	9,54	29,98	98,41	9,11	7,70	6,83	7,18	13,69	8,96	7,13	13,56	10,73	22,31	20,70
Li	8,05	62,21	1,61	0,20	1,80	3,33	1,35	5,01	22,24	1,44	0,18	0,00	1,52	0,83	0,32	0,00	19,85	0,78	37,58	6,12
Be	2,00	1,29	0,98	3,26	0,69	1,66	2,09	2,52	2,63	1,74	1,62	0,36	0,41	0,42	1,74	0,56	1,62	1,52	1,88	1,02
Th	16,11	15,78	14,90	1,68	9,68	9,63	12,11	9,73	5,65	13,63	3,23	1,66	1,61	8,21	1,29	7,75	2,52	0,95	1,45	3,61
U	2,60	2,59	2,69	0,35	2,60	2,24	2,92	1,50	1,34	2,12	0,71	0,71	0,26	0,71	0,96	3,75	1,00	0,87	1,07	1,53
Ti	6482,98	7053,95	5788,74	4979,60	3520,40	693,31	1202,79	5328,68	2636,63	3418,70	232,70	242,46	2903,63	1304,45	1257,08	327,22	412,68	657,33	943,39	589,99
V	365,18	365,97	368,09	316,90	330,18	331,97	324,89	347,31	257,82	321,22	250,70	192,93	193,67	260,88	191,95	203,91	233,43	178,32	207,31	226,78
Cr	652,84	610,94	627,05	672,21	653,85	720,95	807,86	282,10	242,09	858,35	782,40	87,61	92,05	132,53	50,16	140,25	102,44	49,71	47,01	110,87
Ni	1,38	1,99	1,88	2,79	2,70	4,10	3,65	4,49	20,67	2,15	3,61	0,44	0,66	0,31	1,77	1,68	0,71	1,06	1,83	1,22
Rb	0,00	0,32	0,01	0,13	3,37	0,02	0,00	2,66	1,90	12,17	0,24	0,00	0,03	2,89	0,22	0,03	12,79	0,03	0,18	0,78
Sr	941,81	886,70	839,50	844,83	890,58	2336,86	2300,02	793,15	772,34	1507,29	2713,80	1355,66	729,44	687,42	819,62	1266,50	1063,03	897,00	840,13	1011,63
Y	22,81	30,30	21,36	4,34	24,22	28,26	28,49	20,51	13,03	19,48	10,27	9,90	3,79	15,37	13,07	44,79	15,40	12,29	16,90	20,45
Zr	0,24	0,71	0,08	0,10	105,08	0,11	0,01	0,08	2,81	9,16	0,03	0,00	0,01	0,00	0,09	0,00	0,02	0,10	0,07	0,04
Hf	0,04	0,03	0,01	0,01	0,23	0,02	0,01	0,01	0,02	0,13	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01
Cs	0,24	0,84	0,03	0,02	1,36	0,04	0,02	0,52	0,39	1,67	0,09	0,01	0,01	0,61	0,03	0,00	1,97	0,05	0,32	0,27
Ba	0,37	0,73	0,40	0,67	6,70	0,51	0,84	2,75	3,09	11,99	0,40	0,24	0,21	3,85	0,56	0,15	17,27	0,53	1,34	2,30
Pb	27,95	22,49	25,29	32,99	22,50	40,50	38,73	26,23	26,27	37,84	48,61	26,90	19,93	19,35	23,17	26,73	23,84	23,71	21,45	24,24
La	9,76	13,83	9,34	1,46	8,43	12,52	5,41	10,63	4,42	6,31	1,84	4,70	3,64	55,53	8,54	22,97	12,83	6,26	13,18	16,72
Ce	21,31	28,81	21,05	3,51	17,71	31,83	12,52	23,59	12,89	13,77	3,96	9,59	7,31	97,88	16,17	46,16	26,66	11,42	25,10	32,74
Pr	3,59	4,49	3,66	0,65	2,85	4,66	1,91	3,41	2,11	1,93	0,54	1,00	0,77	10,67	1,89	5,17	2,89	1,46	2,86	3,89
Nd	20,90	26,51	21,30	2,61	15,72	22,57	10,34	17,44	11,31	10,61	3,05	4,37	3,31	36,54	7,10	19,94	10,91	5,01	10,95	14,07
Sm	8,68	10,36	9,47	1,37	6,71	7,21	4,25	8,08	4,91	4,06	1,02	1,18	0,70	7,19	2,02	5,10	2,31	1,35	2,77	3,24
Eu	2,54	2,85	2,56	0,43	2,24	1,84	1,13	2,25	1,10	1,26	0,30	0,41	0,24	1,70	0,60	1,63	0,82	0,40	0,87	0,99
Gd	8,53	10,22	9,85	1,53	6,89	7,20	4,85	8,88	6,04	4,40	1,23	1,11	1,01	5,83	2,08	5,07	2,61	1,74	2,77	3,40
Tb	1,01	1,30	1,14	0,18	0,93	0,91	0,74	0,98	0,68	0,61	0,20	0,24	0,11	0,72	0,31	0,94	0,42	0,24	0,46	0,55
Dy	5,01	5,68	4,92	0,75	4,37	4,84	4,27	4,58	3,14	3,31	1,50	1,53	0,70	3,39	2,17	5,76	2,39	1,77	2,78	3,41
Ho	0,79	1,03	0,90	0,15	0,63	0,83	0,75	0,70	0,63	0,68	0,30	0,35	0,13	0,45	0,44	1,31	0,54	0,39	0,51	0,71
Er	1,91	2,39	1,64	0,39	1,88	2,30	2,63	1,70	1,53	2,05	1,43	0,95	0,39	1,27	1,26	4,45	1,67	1,17	1,42	2,02
Tm	0,22	0,34	0,24	0,07	0,30	0,40	0,42	0,22	0,21	0,36	0,38	0,17	0,06	0,16	0,18	0,76	0,26	0,23	0,26	0,32
Yb	1,47	1,96	1,29	0,68	1,96	3,58	3,96	1,32	1,77	3,23	3,65	1,13	0,39	0,98	1,28	6,37	2,33	1,67	1,89	2,54
Lu	0,24	0,25	0,17	0,08	0,26	0,67	0,64	0,17	0,26	0,49	0,77	0,18	0,06	0,16	0,26	1,16	0,39	0,30	0,28	0,35

Eléments traces (SL1611E2) : Bloc multiquartzon LwsB*

(ppm)	SL1703b-1	SL1703b-2	SL1703b-6	SL1703b-10	SL1703b-11	SL1703b-12	SL1703b-13	SL1703b-14	SL1703b-15
Na	0,00	24,44	17,41	28,15	9,38	4,39	2,12	0,00	10,00
Mg	28,94	28,11	17,50	21,93	4,43	5,14	10,28	5,76	7,77
Si	182196,75	181448,97	204658,33	171920,85	152685,00	189040,98	183037,43	185793,93	188847,27
K	0,00	2,01	3,13	4,56	0,26	0,00	4,83	0,00	0,00
Ca	115561,03	107863,08	119339,79	124714,42	110851,17	112634,79	121128,87	113825,85	118065,88
Fe	2137,41	1834,85	2630,97	1842,59	1717,59	1632,83	1804,32	1689,26	1890,98
Mn	6,33	6,02	8,18	78,09	4,49	4,60	4,72	4,20	4,70
Li	0,00	0,00	0,00	11,74	0,21	0,22	3,94	0,29	0,43
Be	0,54	0,60	0,63	0,82	0,35	0,02	0,34	0,38	0,12
Th	6,07	6,81	11,63	2,18	3,90	38,73	13,06	5,57	1,20
U	1,29	1,48	1,70	1,05	2,29	21,03	7,49	3,91	0,68
Ti	214,96	230,23	5591,19	521,63	538,47	139,96	509,13	502,40	139,52
V	210,58	200,91	242,00	127,83	142,14	114,33	139,92	140,02	158,19
Cr	50,87	59,13	58,53	22,92	29,26	35,84	26,34	24,17	28,13
Ni	0,88	0,00	0,73	0,00	0,44	0,26	0,00	0,47	0,00
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	2332,41	2383,11	927,81	927,05	894,36	873,21	938,95	777,06	1311,14
Y	25,03	27,47	26,45	53,89	98,96	695,60	257,86	100,05	30,23
Zr	0,01	0,00	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00
Hf	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02
Ba	0,56	0,37	0,46	0,98	0,02	0,07	0,09	0,14	0,13
Pb	41,21	40,84	23,65	18,89	21,97	18,30	21,11	15,26	24,14
La	53,79	61,36	118,81	27,72	33,96	269,89	109,02	35,09	14,58
Ce	98,61	116,85	208,86	55,59	69,14	559,36	207,27	76,53	26,93
Pr	11,21	12,41	23,14	6,67	9,32	68,12	26,72	8,80	3,57
Nd	39,87	45,81	76,09	25,91	38,54	263,80	101,53	35,03	12,73
Sm	6,34	8,23	11,55	7,32	9,59	76,39	28,23	10,70	3,38
Eu	1,19	1,63	1,90	1,99	2,50	18,42	6,76	2,82	0,74
Gd	3,17	4,36	5,82	6,35	8,57	64,48	23,18	9,04	2,91
Tb	0,50	0,68	0,79	1,19	1,89	12,96	4,57	1,97	0,58
Dy	3,83	4,38	4,42	8,16	12,35	87,13	33,62	13,35	3,38
Ho	0,87	1,01	0,93	1,64	2,95	20,15	7,54	3,50	0,93
Er	3,49	3,67	2,91	4,55	9,50	65,15	25,79	11,87	3,28
Tm	0,61	0,57	0,34	0,52	1,42	9,26	3,77	1,83	0,46
Yb	5,44	5,27	2,12	4,33	8,13	58,82	24,65	13,02	3,25
Lu	0,75	0,73	0,17	0,39	0,78	5,57	2,35	1,20	0,35

Eléments traces (SL1703B) : LwsB

(ppm)	SL1707b-7	SL1707b-8	SL1707b-9	SL1707b-10	SL1707b-11	SL1707b-15	SL1707b-16	SL1707b-17	SL1707b-18	SL1707b-3	SL1707b-4	SL1707b-5	SL1707b-6
Na	25,67	3,27	25,02	26,17	30,60	30,84	26,25	827,98	13,52	67,51	30,02	85,87	739,68
Mg	42,94	40,61	35,39	42,88	20,66	40,38	45,11	72,37	19,47	151,61	66,36	76,52	97,51
Si	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00	171734,00
K	189386,57	185836,46	183454,07	199757,89	190549,38	189508,38	203295,30	176686,37	189106,62	184488,79	194442,86	187173,38	194349,66
Ca	1,50	0,00	0,00	1,10	7,23	0,24	3,15	2122,99	4,13	1,13	2,84	436,02	914,21
Fe	120536,26	108104,96	102574,69	120540,56	103029,37	115429,95	127701,37	94271,47	120347,15	135039,74	124837,04	135283,67	115751,31
Mn	2859,39	1850,66	1519,81	2823,63	1821,77	1539,36	3071,98	1059,28	1387,04	6149,78	4054,41	3800,11	1941,38
Li	54,95	65,05	80,81	77,07	42,56	46,07	58,33	125,68	36,11	64,97	39,78	60,72	45,30
Be	0,05	0,00	0,53	1,24	0,03	0,00	0,05	5,11	0,00	0,61	9,53	4,20	3,85
Th	1,51	0,68	0,81	1,07	0,49	0,37	1,60	1,16	0,18	7,88	3,32	3,07	2,17
U	15,31	83,10	125,40	21,77	5,06	47,52	14,73	24,31	8,88	0,60	0,96	2,31	1,30
Ti	1,20	12,86	17,90	2,98	2,30	17,96	1,60	1,11	8,72	0,51	0,44	0,96	0,43
V	5900,25	444,97	387,66	6130,14	4159,34	330,31	6141,69	2131,86	321,42	3703,29	4695,34	5159,25	470,26
Cr	282,60	290,93	254,72	306,66	240,62	258,01	292,09	256,15	220,84	235,71	234,62	267,16	291,49
Ni	68,95	82,58	69,06	93,35	70,41	91,23	91,02	190,82	82,56	174,03	130,96	98,95	130,08
Rb	0,42	0,00	0,46	0,31	0,46	0,30	0,40	0,20	0,46	0,68	0,00	0,27	0,59
Sr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	1054,70	2732,40	2779,90	1443,10	1231,19	3452,92	1296,87	2232,50	3303,72	1257,01	1169,52	1342,45	4051,13
Zr	129,35	715,90	985,08	248,85	97,66	927,19	161,20	73,23	288,62	48,65	37,24	37,45	81,00
Hf	0,12	0,03	0,08	0,15	0,12	0,03	0,17	28,34	0,61	0,21	0,23	0,47	0,03
Cs	0,04	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01	0,06	3,62	0,10	0,03	0,06	0,12	0,01
Ba	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	0,01	0,00	1,64	0,01	0,00	0,03	0,32	0,86
Pb	0,80	0,30	0,69	1,22	0,66	0,26	0,98	32,90	0,18	0,54	0,48	3,61	22,74
La	24,75	37,67	40,77	31,21	19,73	40,52	30,80	32,27	35,98	73,73	52,05	70,79	91,66
Ce	181,00	287,84	390,62	236,95	14,86	197,98	193,90	100,35	10,21	7,34	3,86	2,92	11,29
Pr	444,59	756,01	1005,40	615,91	35,02	574,90	458,39	223,01	23,04	20,92	8,80	6,49	28,13
Nd	55,87	94,52	125,46	75,82	4,87	83,83	55,26	23,13	3,37	2,54	1,02	0,84	3,30
Sm	200,97	373,75	500,17	299,65	19,48	331,47	205,54	76,89	13,60	11,54	4,35	4,26	12,47
Eu	37,20	89,30	118,26	60,32	8,79	87,01	42,79	13,60	9,03	3,60	2,22	2,25	3,23
Gd	11,59	30,01	40,10	18,12	4,50	30,19	13,17	4,49	5,04	1,43	1,03	0,98	1,18
Tb	27,59	73,77	95,74	48,73	12,64	79,57	32,61	7,70	15,42	3,74	2,93	2,98	3,14
Dy	4,30	14,37	17,92	7,66	2,07	17,41	5,41	1,56	3,34	0,84	0,61	0,58	0,73
Ho	25,93	100,91	135,64	48,47	13,55	124,74	31,11	10,79	25,61	6,65	4,48	4,35	7,53
Er	4,78	22,50	29,76	9,24	2,97	29,33	5,47	2,19	7,08	1,40	0,97	1,00	2,45
Tm	11,23	67,42	92,15	22,28	8,44	92,74	13,49	8,01	26,06	4,01	3,21	3,19	12,55
Yb	1,10	8,95	11,90	2,18	1,04	13,43	1,40	1,39	4,55	0,96	0,86	1,08	6,16
Lu	4,61	53,42	70,73	10,34	5,51	83,14	5,86	12,50	30,63	5,62	4,38	5,69	52,70

Eléments traces (SL1707B) : LwsD

(ppm)	SL1707A-01	SL1707A-02	SL1707A-04	SL1707A-05	SL1707A-06	SL1707A-07	SL1707A-08	SL1707A-09	SL1707A-10	SL1707A-11	SL1707A-12	SL1707A-13	SL1707A-14	SL1707A-15	SL1707A-16	SL1707A-17	SL1707A-18	SL1707A-19	SL1707A-20	SL1707A-21	SL1707A-22	SL1707A-23	SL1707A-24	SL1707A-25	SL1707A-26	SL1707A-27	SL1707A-28	SL1707A-29	SL1707A-30
Na	13,50	40,56	4418,37	2481,40	6276,93	132,20	64,45	270,41	38,16	48,42	98,24	309,96	1882,24	184,19	0,00	358,71	15,90	89,34	48,02	94,54	28,57	335,52	72,10	192,74	3305,33	50,60	63,37	39,31	94,54
Mg	16,69	25,12	400,00	519,96	621,10	93,58	140,58	99,27	44,04	93,88	105,80	53,53	60,21	42,92	13,44	35,30	20,72	85,65	52,46	35,08	54,80	42,60	52,55	58,03	130,98	81,97	81,70	48,23	67,40
Si	172943,67	181949,45	183180,21	178693,74	178413,65	175202,04	188206,31	178959,56	180343,08	188461,71	187066,11	174679,09	185888,45	183174,40	180956,85	198646,65	182970,70	171833,45	184391,61	194786,63	196822,34	199392,58	192761,73	188269,67	204962,10	214183,51	211926,20	231287,87	230868,79
K	0,72	0,80	2850,48	6873,51	35877,66	337,59	73,81	383,79	2,26	8,23	52,78	221,43	1514,86	256,27	0,40	989,30	0,47	23,08	34,74	162,27	0,00	525,43	21,96	392,74	2940,92	1,28	19,78	2,85	44,21
Ca	146157,24	142114,87	113781,70	133383,20	56286,75	144974,36	131748,25	143609,14	140385,26	167074,90	171967,04	146275,35	123554,97	138306,99	125209,07	114914,81	148421,09	144858,67	148947,51	118778,53	133922,47	118557,36	105229,66	108733,42	102684,04	86542,00	80394,94	70875,80	84255,95
Fe	1759,93	1933,79	2291,69	3477,44	2011,39	2000,13	2495,11	3367,52	2186,52	2185,10	2326,74	2362,86	2016,90	2392,39	2199,82	1227,33	2227,22	2223,62	2894,06	1766,35	3219,48	2493,67	2374,73	2146,77	2510,32	2927,23	2854,21	2779,75	2775,57
Mn	33,09	41,35	1849,53	700,69	160,38	51,26	106,68	82,26	110,33	640,65	857,26	107,32	64,27	50,00	29,20	45,77	49,57	76,84	92,92	37,50	105,86	62,83	106,40	81,02	44,63	405,10	43,69	85,89	220,65
Li	0,06	0,18	98,36	149,68	54,51	90,12	278,29	26,79	0,02	82,37	18,61	0,63	4,33	0,72	0,49	4,54	0,89	93,67	1,35	21,94	0,18	0,93	0,22	20,18	5,38	0,00	157,63	0,52	58,27
Be	0,53	0,36	2,00	1,99	1,55	1,06	1,31	3,44	1,88	0,44	1,75	1,02	0,80	1,21	0,17	0,60	0,59	1,41	2,15	0,16	1,95	1,77	2,22	1,71	0,66	1,13	1,26	2,63	0,88
Th	0,52	0,53	0,24	0,62	1,60	1,62	0,65	0,71	2,21	3,45	1,76	2,02	1,12	1,23	1,37	0,70	0,67	2,36	1,12	1,38	0,60	1,02	1,35	1,09	82,34	1,42	0,46	0,90	0,54
U	0,78	0,75	0,45	0,32	0,59	1,80	0,44	0,21	2,45	3,55	1,49	2,04	0,62	1,07	1,48	0,91	0,36	1,91	1,14	0,50	0,81	0,68	0,95	0,89	1,19	0,39	0,22	0,63	0,20
Ti	748,38	891,39	1655,92	4042,59	985,62	573,34	5078,73	4564,05	1891,99	456,08	1225,77	696,96	4117,48	1605,13	947,84	1291,34	3538,75	2732,93	2251,12	3893,19	2928,12	4321,31	3269,38	3239,09	2329,60	4271,22	3595,83	2831,19	3001,66
V	113,44	120,23	163,50	194,65	177,66	215,26	209,36	227,15	204,17	196,70	188,62	196,62	199,76	135,56	147,15	125,93	168,37	212,73	191,83	160,01	192,75	208,50	207,58	196,14	186,09	233,12	199,99	208,30	192,92
Cr	55,58	39,47	18,25	135,14	50,48	124,91	100,85	120,28	98,26	151,15	100,16	146,82	94,54	130,10	137,60	116,25	278,03	97,21	112,23	91,13	110,35	108,75	105,93	106,30	88,63	92,31	134,76	129,99	152,44
Ni	0,43	0,17	1,00	0,84	0,73	0,44	0,54	0,99	0,93	0,00	0,77	0,83	0,04	1,46	0,29	1,31	0,84	0,45	0,51	0,48	0,21	0,59	0,00	0,78	0,00	0,45	0,38	0,00	0,28
Rb	0,02	0,03	18,84	43,28	227,69	2,30	1,58	2,74	0,00	0,06	0,35	1,20	10,50	2,05	0,00	5,34	0,00	0,26	0,42	1,58	0,00	2,75	0,22	3,05	15,20	0,07	0,10	0,02	0,49
Sr	791,53	898,94	1862,40	1212,34	929,91	2638,53	974,85	1106,27	1281,98	2147,82	1801,78	2103,20	1153,27	1136,39	1411,83	831,64	798,15	1222,34	1128,73	681,84	1031,47	954,88	1029,31	1202,37	1446,47	1042,67	792,25	897,06	863,04
Y	27,18	27,38	33,10	32,82	29,86	64,52	17,18	15,72	88,87	154,10	66,80	83,13	29,86	44,55	62,90	45,71	15,21	75,29	55,44	27,41	36,07	27,14	42,49	44,67	49,49	31,91	16,09	29,68	14,53
Zr	0,03	0,04	0,24	0,11	0,17	0,07	0,14	0,12	0,10	0,01	0,07	0,05	0,06	0,09	0,04	0,04	0,06	0,13	0,13	0,01	0,15	0,15	0,14	0,17	0,03	0,14	0,05	0,19	0,19
Hf	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,04	0,00	0,01	0,01	0,06	0,01	0,01	0,03	0,03	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,04	0,02
Cs	0,00	0,01	16,04	7,67	13,53	1,08	4,35	0,88	0,03	0,12	0,09	0,21	6,12	0,86	0,03	0,39	0,00	0,80	0,06	1,85	0,00	0,26	0,08	0,84	2,75	0,00	0,42	0,04	0,42
Ba	0,44	0,68	136,88	120,34	437,23	2,48	3,19	6,18	2,45	1,14	2,10	1,46	32,50	1,66	0,28	6,35	0,64	1,49	2,03	0,96	1,88	3,05	2,19	3,61	17,46	1,35	2,05	1,65	1,23
Pb	16,96	22,46	29,13	28,14	15,31	35,57	28,10	26,23	34,95	42,71	49,25	32,59	20,70	26,30	21,31	16,67	20,66	25,74	28,60	14,79	30,65	24,42	26,99	24,56	18,29	21,05	18,07	24,19	23,04
La	3,25	3,40	5,38	12,70	7,53	19,94	10,47	9,48	39,28	46,80	27,05	23,36	21,19	6,73	11,38	5,62	6,58	37,87	26,37	14,30	16,48	18,49	32,07	22,45	18,02	24,19	13,93	22,68	6,19
Ce	5,34	5,80	9,90	26,41	16,39	35,76	19,85	16,31	76,84	104,07	59,51	46,75	42,17	11,24	18,42	10,03	12,79	75,06	50,03	27,61	29,71	35,06	57,58	39,57	31,87	40,65	27,20	42,75	13,90
Pr	0,51	0,66	0,96	3,32	2,02	3,92	2,08	1,59	8,28	12,30	7,20	5,24	4,85	1,12	1,68	1,13	1,38	8,45	5,69	3,27	3,22	3,81	5,90	4,41	3,46	4,70	2,92	4,97	1,61
Nd	2,16	2,15	4,02	13,88	8,93	14,00	7,90	6,61	31,29	49,90	26,88	20,81	19,21	4,09	6,53	3,87	6,30	32,44	21,13	12,28	12,14	14,61	21,45	15,19	12,64	15,24	11,77	17,07	6,30
Sm	0,52	0,57	1,14	4,53	2,71	3,26	1,65	1,09	7,08	12,69	6,99	5,06	3,93	1,36	1,79	0,89	1,29	6,89	5,05	2,90	2,76	2,82	4,34	3,49	2,45	3,27	2,11	3,50	1,21
Eu	0,25	0,26	1,61	3,19	1,67	0,95	0,58	0,31	1,76	6,32	2,80	1,27	1,77	0,41	0,76	0,36	0,37	1,98	1,54	0,92	0,81	0,70	1,07	1,17	0,74	0,73	0,44	0,77	0,60
Gd	0,91	0,95	1,44	3,71	2,38	3,12	1,53	0,75	7,28	12,84	5,47	6,03	3,36	1,73	2,24	1,46	1,70	6,79	5,23	3,27	2,70	2,56	3,99	2,84	1,83	1,94	1,77	3,06	1,75
Tb	0,25	0,24	0,32	0,61	0,41	0,65	0,30	0,15	1,50	2,68	1,07	1,49	0,63	0,47	0,60	0,47	0,30	1,43	1,10	0,52	0,62	0,39	0,78	0,61	0,48	0,46	0,36	0,69	0,28
Dy	2,51	2,42	3,02	4,04	2,87	6,02	2,38	1,36	11,38	19,73	8,46	10,61	4,30	4,51	5,68	4,30	2,46	10,32	7,89	3,49	4,46	3,82	6,34	4,53	4,61	3,59	2,16	4,42	1,94
Ho	0,67	0,60	0,80	0,88	0,76	1,59	0,58	0,41	2,49	4,13	1,78	2,41	0,87	1,09	1,40	1,06	0,49	2,16	1,56	0,81	1,00	0,78	1,30	1,12	1,20	0,77	0,42	0,87	0,40
Er	2,49	2,82	3,37	2,82	2,81	6,34	1,84	1,18	7,96	12,70	5,17	7,65	2,34	4,35	5,86	3,95	1,36	6,52	5,09	2,27	3,50	2,21	3,71	3,82	5,06	2,36	1,38	2,26	1,16
Tm	0,42	0,59	0,51	0,43	0,61	1,13	0,24	0,20	1,25	1,88	0,85	1,20	0,34	0,78	1,08	0,78	0,18	0,90	0,71	0,29	0,47	0,33	0,53	0,63	0,92	0,27	0,21	0,28	0,15
Yb	2,93	4,14	3,71	3,32	4,28	9,01	1,75	1,32	7,87	11,96	5,75	7,86	1,89	5,52	8,12	5,23	1,01	5,98	4,57	1,40	3,02	1,94	2,96	4,09	6,30	1,59	0,87	1,73	0,82
Lu	0,44	0,53	0,55	0,46	0,63	1,26	0,23	0,16	1,06	1,50	0,78	1,22	0,26	0,91	1,10	0,66	0,14	0,78	0,63	0,15	0,43	0,23	0,44	0,49	0,77	0,20	0,12	0,26	0,14

(ppm)	SL1707A-31	SL1707A-32	SL1707A-33	SL1707A-34	SL1707A-35	SL1707A-36	SL1707A-37	SL1707A-38	SL1707A-39	SL1707A-40	SL1707A-41	SL1707A-42	SL1707A-43	SL1707A-44	SL1707A-45	SL1707a-1	SL1707a-2	SL1707a-5	SL1707a-6	SL1707a-7	SL1707a-8	SL1707a-9	SL1707a-10	SL1707a-15	SL1707a-16	SL1707a-17	SL1707a-23
Na	2197,97	2619,80	783,94	1289,99	102,76	15,45	428,01	262,95	49,89	34,32	36,10	34,89	16,95	22,55	132,62	43,67	19,16	640,79	173,09	66,89	13,63	22,51	14,22	32,87	132,50	3660,31	0,35
Mg	238,52	167,05	109,60	88,63	36,88	34,08	63,77	100,19	52,54	21,73	54,43	25,12	19,14	33,13	69,20	23,80	19,99	33,72	54,99	40,44	28,43	36,49	16,03	36,51	49,46	311,04	27,08
Si	225385,53	199878,05	191094,00	176964,18	184230,53	177077,08	182668,94	182078,99	185104,35	176958,55	188039,64	180592,12	183164,05	182106,48	192291,64	180937,20	162052,03	206067,96	202178,29	223308,52	178227,04	183637,85	184262,64	186965,92	190494,16	174781,03	184664,01
K	3569,96	8666,86	2081,71	1120,43	102,15	0,00	236,89	248,05	29,41	27,78	3,74	15,51	3,06	0,00	125,23	23,50	0,00	776,36	315,86	8,96	0,00	0,98	0,35	0,00	137,61	12517,67	0,00
Ca	86534,95	60540,09	133549,85	129355,31	142712,97	142579,91	147844,35	128362,30	139703,06	137801,34	140468,32	137452,26	138319,99	146910,12	171607,20	121081,21	115837,29	103128,23	110848,54	97207,88	132702,73	126712,16	121601,82	140715,34	122664,09	105541,30	133387,28
Fe	4512,98	1567,46	2439,59	2436,85	2433,12	2650,62	2652,13	2319,70	2281,17	2249,42	2637,95	1736,06	1992,95	2121,20	2085,50	2290,06	1968,78	1475,38	2265,54	1578,54	2393,91	2361,89	2271,91	2324,00	2310,17	2210,43	2559,01
Mn	229,18	71,94	85,24	129,24	54,67	59,39	112,70	38,59	56,10	50,39	67,31	38,78	38,04	45,16	102,91	50,51	47,79	79,50	87,29	86,32	49,45	68,83	35,38	67,74	60,24	143,00	50,12
Li	11,05	31,44	36,37	6,67	0,03	0,02	1,05	220,01	61,67	0,19	0,12	2,49	0,35	0,00	0,65	0,18	0,53	3,79	3,73	0,60	0,30	0,32	0,24	0,28	4,41	209,99	0,00
Be	6,57	3,05	1,25	3,52	1,17	1,42	2,93	1,02	0,61	0,65	1,99	0,37	0,42	0,67	1,23	0,86	1,04	0,22	2,20	1,97	1,47	1,54	0,72	1,33	1,74	1,94	1,11
Th	0,19	0,23	0,97	1,79	0,95	1,51	1,07	0,37	1,64	0,61	0,52	1,85	1,63	1,41	0,50	1,09	1,26	2,84	1,77	1,20	0,79	0,83	1,18	1,58	0,15	1,19	2,07
U	0,14	0,16	0,18	0,59	0,63	0,93	1,25	0,37	0,64	0,35	0,43	2,36	1,70	1,92	0,58	0,69	0,79	4,12	2,52	1,55	0,66	0,91	0,53	2,95	0,13	0,76	0,65
Ti	1920,75	2721,04	4852,59	1903,63	5340,61	5003,50	3633,56	3567,22	4804,06	5326,37	4739,72	343,90	3582,87	432,47	420,12	4748,47	4932,92	243,08	1077,87	1088,15	4397,52	3729,29	4189,28	2553,92	4256,52	726,84	4386,28
V	181,79	170,84	206,88	179,32	227,60	231,81	223,83	185,47	217,50	208,60	215,08	192,77	201,67	222,80	212,77	218,92	192,86	189,06	196,96	187,97	207,30	202,36	197,13	216,52	192,42	148,72	240,86
Cr	167,13	103,80	77,63	73,35	90,60	109,41	99,96	82,62	126,44	96,35	85,27	92,91	107,89	84,08	87,44	66,64	65,95	79,52	82,22	87,43	99,12	88,36	170,83	90,29	77,79	167,80	95,70
Ni	0,90	2,23	0,00	97,14	0,62	0,05	0,49	0,39	0,24	0,00	0,67	0,43	0,93	0,67	0,88	0,17	0,20	0,19	0,22	0,40	0,18	0,46	0,67	0,41	0,56	1,13	0,00
Rb	22,12	60,17	14,73	6,86	0,67	0,00	1,63	3,06	0,33	0,21	0,00	0,15	0,01	0,03	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	974,44	809,16	918,38	1292,03	1027,13	1052,70	1245,45	844,98	901,48	874,30	1067,37	2586,56	1213,32	2683,71	3160,91	1087,73	1002,52	2204,68	1888,32	1659,35	1098,57	1180,08	934,45	1888,96	956,65	1318,94	1635,94
Y	14,65	12,92	19,14	36,56	24,88	36,53	46,68	16,00	33,50	14,58	19,82	98,53	55,82	80,96	44,28	36,85	38,31	155,39	95,84	63,93	24,84	36,35	39,79	133,34	8,88	37,36	36,96
Zr	0,11	0,26	0,11	0,18	0,16	0,18	0,18	0,07	0,06	0,06	0,15	0,01	0,04	0,05	0,07	0,16	0,10	0,01	0,10	0,15	0,07	0,11	0,05	0,02	0,13	0,09	0,16
Hf	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03	0,05	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,03	0,00	0,01	0,04	0,01	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03	0,02
Cs	4,36	3,92	3,54	1,07	0,37	0,02	0,61	5,12	0,62	0,10	0,02	0,13	0,03	0,01	0,51	0,06	0,00	0,54	0,41	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,34	12,97	0,00
Ba	36,90	103,34	16,49	23,19	1,26	0,66	4,23	2,85	0,79	1,04	0,81	0,31	0,21	0,61	1,38	0,82	0,39	6,97	3,33	2,26	0,49	1,39	0,55	0,68	1,19	123,37	0,36
Pb	27,25	19,55	24,96	30,11	23,97	25,46	30,89	24,42	19,46	19,82	28,37	27,67	24,58	37,51	42,70	26,16	21,14	40,20	40,97	36,46	31,05	32,50	25,90	38,13	31,11	30,85	34,66
La	5,78	7,59	12,75	19,07	20,82	32,52	26,38	7,88	31,20	12,11	12,78	27,18	24,10	21,81	18,36	29,27	26,70	38,90	24,52	23,26	15,78	20,12	16,67	60,35	5,57	10,62	21,68
Ce	10,44	14,80	29,43	43,98	38,66	63,42	49,14	14,63	65,02	24,19	23,83	49,18	49,26	40,47	31,81	47,47	44,46	69,19	45,60	42,16	30,66	37,56	34,78	90,69	10,75	20,43	37,35
Pr	1,42	1,71	3,65	5,62	4,11	7,00	5,11	1,52	7,05	2,62	2,57	5,26	5,58	4,36	3,60	5,05	5,00	7,70	5,08	5,12	3,55	4,21	4,27	9,49	1,20	2,55	4,15
Nd	4,19	6,71	16,48	24,43	16,07	26,64	19,51	6,71	28,65	10,65	9,41	20,12	22,51	16,58	13,27	19,22	19,04	29,20	18,15	17,83	14,47	15,72	19,43	30,87	4,30	11,57	14,12
Sm	1,28	1,57	4,72	6,41	3,22	4,94	4,26	1,31	5,67	1,94	1,96	4,51	4,76	3,93	3,32	3,48	3,59	6,94	4,56	4,03	2,97	3,36	4,43	6,70	0,98	3,08	2,49
Eu	1,98	1,00	1,77	2,87	0,73	1,29	1,20	0,53	1,23	0,59	0,52	1,31	1,29	0,95	2,62	0,78	0,83	1,93	1,02	0,98	0,56	0,69	0,99	2,05	0,29	1,20	0,58
Gd	0,95	1,03	4,02	4,93	3,32	4,75	3,75	1,29	4,85	2,36	1,56	4,11	4,62	3,62	2,96	3,04	2,59	5,79	3,56	3,77	2,74	2,70	6,15	5,65	0,73	3,01	1,81
Tb	0,19	0,26	0,53	0,70	0,55	0,95	0,78	0,32	0,90	0,38	0,34	1,06	0,92	0,86	0,77	0,66	0,66	1,41	0,98	0,90	0,51	0,59	1,18	1,33	0,14	0,53	0,43
Dy	1,57	1,74	2,86	4,81	4,13	6,10	6,11	1,92	5,53	2,63	2,89	9,99	7,71	7,90	5,10	4,65	4,89	13,83	8,84	6,55	3,17	4,09	6,62	12,01	1,02	3,94	3,23
Ho	0,36	0,33	0,52	1,05	0,82	1,25	1,18	0,45	1,07	0,48	0,59	2,54	1,66	1,95	1,22	1,17	1,08	3,80	2,52	1,65	0,83	1,05	1,37	3,14	0,26	0,93	0,93
Er	1,21	1,05	1,50	3,01	2,33	3,34	3,96	1,43	2,40	1,31	1,98	9,81	5,38	7,65	4,45	2,91	3,24	13,42	9,16	5,77	2,22	2,85	3,11	12,02	0,75	3,44	3,28
Tm	0,21	0,17	0,24	0,51	0,26	0,39	0,56	0,23	0,29	0,18	0,33	1,88	0,91	1,39	0,86	0,39	0,38	2,72	1,72	1,18	0,31	0,49	0,33	2,37	0,15	0,81	0,54
Yb	1,24	1,18	1,09	3,96	1,64	2,19	3,95	1,33	1,33	0,83	1,52	12,70	5,67	10,04	6,64	2,13	1,74	20,53	12,76	7,57	2,08	3,30	1,74	17,81	0,82	5,61	3,35
Lu	0,17	0,16	0,15	0,58	0,17	0,29	0,51	0,19	0,17	0,10	0,24	1,65	0,73	1,40	1,04	0,18	0,18	2,47	1,41	0,90	0,25	0,40	0,18	2,16	0,11	0,74	0,36

Eléments traces (SL1707A) : LwsB