

# Approche thermométrique



*Géologue tentant une approche thermométrique (Wikimedia commons).*

# A) Introduction

La région de Trimouns a subi plusieurs orogénèses. Ses roches portent donc en elles les traces des différents épisodes thermiques majeurs. Les anciens modèles de Trimouns (Fortuné et al., 1980) proposent une formation du gisement dans le cycle varisque exclusivement. Dans ces modèles, les roches paléozoïques (mur et toit) s'inscrivent dans le métamorphisme varisque haute température et basse pression, et le talc plus froid dans la continuité de cet événement.

Cette vision va être renouvelée par Schärer et al. (1999) grâce à des datations U-Pb sur des minéraux associés à la minéralisation de talc-chlorite. Les âges crétacés obtenus placent la formation du talc dans le cycle orogénique alpin. Dans la période précoce du cycle alpin, des influences thermiques notables liées à l'exhumation du manteau et à l'amincissement de la croûte sont mises en évidence dans la Zone Nord Pyrénéenne (Lagabrielle et Bodinier, 2008 ; Jammes et al., 2009 ; Lagabrielle et al., 2010 ; Clerc, 2012 ; Clerc et al., 2015). Une importante métasomatose de même âge (ca. 100 Ma), a été mise en évidence dans la zone axiale mais aussi dans des Massifs Nord Pyrénéens proches de Trimouns (Poujol et al., 2010 ; Fallourd et al., 2014), ou à l'ouest de la chaîne (Massif du Sarailé - Corre et al., 2016). Les fluides responsables de cette métasomatose ont des températures estimées entre 300° et 500°C. La région de Trimouns a potentiellement été influencée par ces différentes influences thermiques varisque et alpine (sensu lato). Comme l'héritage structural décrit dans le chapitre II, le passé thermique de Trimouns est polyphasé.

Sur Trimouns, les études thermobarométriques placent le domaine de formation du talc dans une fenêtre Pression-Température autour de 2 kbar et de 300°C. Un des outils utilisés pour ces estimations est le géothermomètre sur la chlorite. Les résultats obtenus par Parseval (1992) sur les chlorites sont confirmés par les estimations sur inclusions fluides (Parseval, 1992 ; Boiron et al., 2005). Le thermomètre sur chlorite a l'avantage d'être associé à un minéral abondant sur Trimouns, et de fournir des résultats corroborés par d'autres méthodes de thermométrie. Notre premier axe pour étudier la thermométrie est donc articulé autour de la chlorite et des récentes évolutions qu'ont connues les géothermomètres de ce minéral. Un échantillonnage dense du minéral vert, nous permet de prendre en compte les variations de compositions des chlorites et donc des variations de température de formation de la minéralisation.

Pour identifier l'influence des différents cycles orogéniques sur Trimouns et autour, il faut étendre le rayon d'action de l'étude au-delà du gisement seul. La thermométrie Raman sur la matière organique ou « raman spectrometry of carbonaceous material » (*RSCM*) permet de déterminer le pic de température enregistré par les métasédiments au cours de leur histoire métamorphique. Les séries paléozoïques autour de Trimouns sont dérivées de carbonates et de pélites, et contiennent de la matière organique. L'outil *RSCM* étant adapté aux roches étudiées ainsi qu'au contexte polymétamorphique (Delchini et al., 2016), cette méthode constitue notre second axe pour étudier la thermicité autour de Trimouns.

Au moyen de ces méthodes analytiques que nous confrontons aux travaux précédents, nous proposons une approche de l'histoire thermique à Trimouns. Le but de ce chapitre est de différencier ce qui relève du domaine dit froid - la minéralisation, et du domaine dit chaud - le Varisque.

# B) Travaux sur les chlorites

## (1) Généralités

### a. Les chlorites

Les chlorites sont des phyllosilicates TOTO (voir chapitre I - **Fig. I-1b**). La formule minérale de la chlorite exposée dans le chapitre I -  $(R^{2+}, R^{3+}, \square)_6 [(Si_{4-x}, Al^3+_x)_4 O_{10}](OH)_8$  (e.g. Wiewióra et Weiss, 1990) peut être développé ainsi :

- pour la couche TOT -  $\frac{(R^{2+}, R^{3+}, \square)_3 [(Si_{4-x}, Al^3+_x)_4 O_{10}]}{O} (OH)_2$  ;

- pour la couche O isolée (type brucite - voir chapitre I) -  $(R^{2+}, R^{3+}, \square)_3 (OH)_6$ .

**N.B.** : R représente les cations di- ou trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ...) et  $\square$  les lacunes sur site octaédrique (O).

La grande variété de combinaisons d'éléments dans la structure cristalline des chlorites est liée à plusieurs types de substitution de cations intra ou inter feuillets.

Dans les feuillets tétraédriques (T), il peut y avoir des substitutions de cations dites hétérovalentes du  $Si^{4+}$  par le  $Al^{3+}$  (noté  $Al^{IV}$  quand présent dans le feuillet T). Cette substitution de l'aluminium sur le silicium se limite à un taux maximum de 2 Al sur 4 sites disponibles. Cet échange de cation crée un déficit de charge dans le feuillet T.

Dans les couches octaédriques, on dénombre trois types de substitutions :

- les substitutions homovalentes entre cations de même charge ( $Al^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$  ;  $Mg^{2+} \Leftrightarrow Fe^{2+}$ ) ;
- les substitutions hétérovalentes entre cations de charges différentes ( $Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe^{2+}$ ) qui modifient la balance des charges ou l'occupation des sites en créant de lacunes ( $\square$ ) ;
- la transition dioctaédrique-trioctaédrique  $\square \Leftrightarrow Fe^{3+}$ .

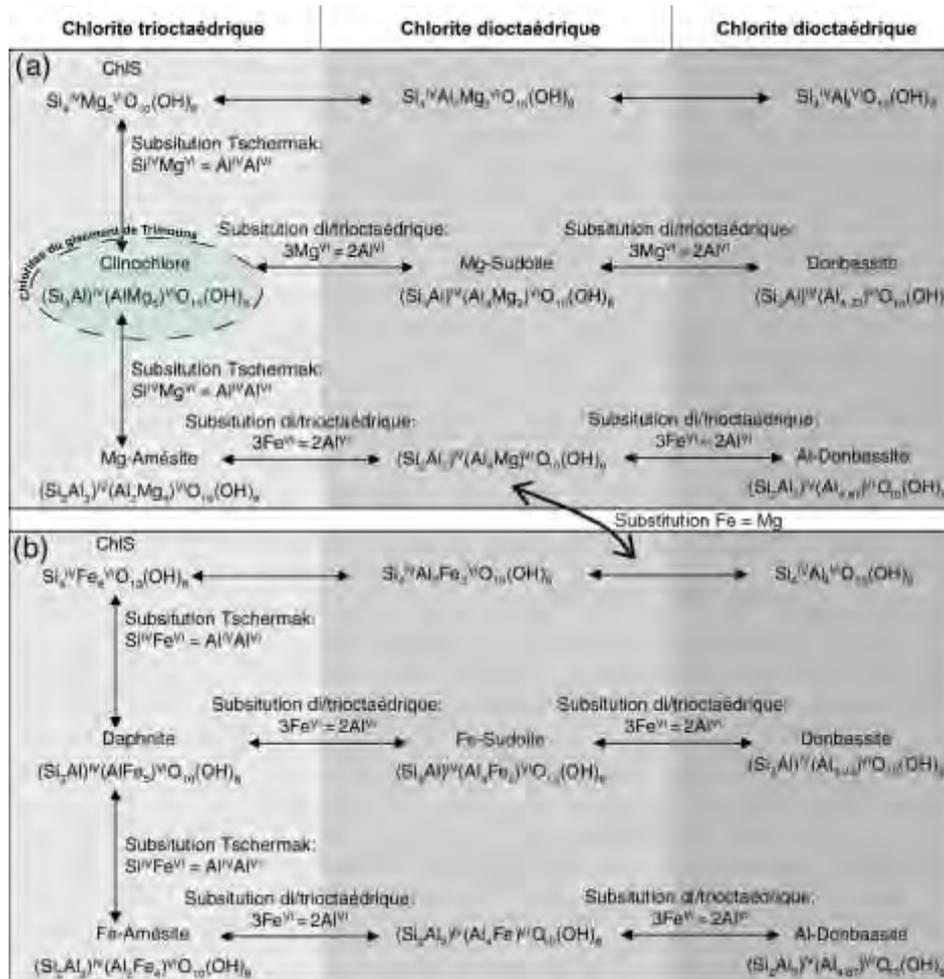
Entre les feuillets T et O, il existe trois principales substitutions :

- la substitution di/trioctaédrique entre trois cations divalents et deux aluminium octaédriques (noté  $Al^{VI}$ ) créant une lacune de site  $\square$  soit  $3(Mg^{2+}, Fe^{2+}) \Leftrightarrow 2Al^{VI} + \square$  ;
- la substitution de Tschermak entre un cation divalent et un  $Si^{4+}$  pour deux cations  $Al^{3+}$  ( $Al^{IV}$  et  $Al^{VI}$ ) soit  $(Fe^{2+}, Mg^{2+}) + Si^{4+} \Leftrightarrow Al^{IV} + Al^{VI}$
- la substitution ferromagnésienne entre fer et magnésium soit  $Mg^{2+} \Leftrightarrow Fe^{2+}$

Ces substitutions donnent lieu à une classification des chlorites suivant quatre sous-groupes théoriques en fonction de l'occupation des sites octaédriques (Bailey, 1988). On distingue :

- les chlorites tri-trioctaédriques qui ont trois cations par feuillet O (e.g. le clinochlore)
- les chlorites di-trioctaédriques qui ont deux cations dans le feuillet O (de la couche TOT) et trois cations dans le feuillet O isolé (e.g. la sudoïte),
- les chlorites di-dioctaédriques qui ont deux cations dans le feuillet O (de la couche TOT) et deux cations dans le feuillet O isolé (e.g. la donbassite),
- les chlorites tri-dioctaédriques qui ont trois cations dans le feuillet O (de la couche TOT) et deux cations dans le feuillet O isolé, ce dernier groupe ne se retrouve pas dans la nature.

Les grands types de substitutions en fonction des sous-groupes de chlorites sont résumés par Baldeyrou-Bailly (2003) qui présente les différents échanges de cations entre les pôles purs de chlorite (**Fig. III-1**).



**Figure III-1** : Pôles purs et intermédiaires des chlorites (naturels ou théoriques) ; ainsi que les substitutions les reliant entre eux, pour les pôles Mg (a) et Fe (b). *Modifiée de Baldeyrou-Bailly, (2003).*

Comme évoqué précédemment, les travaux de Moine et al., (1989) et de Parseval (1992) classent les chlorites de Trimouns dans le domaine des chlorites magnésiennes. Ces études montrent également que les chlorites hydrothermales du gisement sont très proches du pôle magnésien clinochlore (chlorite trioctaédrique), alors que les chlorites provenant de roches moins altérées (micaschistes ou schistes) sont de moins en moins magnésiennes et plus alumineuses. Parseval (1992) conclut que le passage des chlorites des zones peu/pas altérées aux chlorites hydrothermales est illustré par la substitution de Tschermak (**Fig. III-1**) associée à une diminution du nombre de lacunes □ suivant la substitution di/trioctaédriques (**Fig. III-1**). Ces observations sont en accord avec une métasomatose magnésienne qui génère des chlorites de plus en plus riches en magnésium en fonction du degré d'altération de la roche mère.

## b. Les géothermomètres

Plusieurs géothermomètres ont été développés à partir des chlorites. Ceux-ci sont basés sur la composition chimique du minéral.

On référence trois types de géothermomètres :

- ceux qui dépendent d'équations empiriques basées sur la proportion d' $Al^{IV}$  ou sur la proportion de sites octaédriques vacants ( $\square$ ) (Cathelineau et Nieva, 1985 ; Kranidiotis et MacLean, 1987 ; Cathelineau, 1988 ; Hillier et Velde, 1991 ; Zang et Fyfe, 1995) ;
- les « semi empiriques » s'axant autour de la constante d'équilibre (K) issus d'équation de réaction entre pôles purs (Inoue et al., 2009 ; Bourdelle et al., 2013 ; Bourdelle et Cathelineau, 2015) ;
- ceux basés sur des modèles thermodynamiques prenant en compte les effets liés à la pression et aux compositions variables entre les pôles purs de chlorites (Walshe, 1986 ; Vidal et Parra, 2000 ; Vidal et al., 2001 ; Vidal, 2005 ; Vidal et al., 2006 ; Lanari et al., 2014).

Le thermomètre empirique sur chlorite le plus connu est celui de Cathelineau (1988) régit suivant l'équation suivante :  $T^{\circ} = -61.9229 + 321.9772 * Al_{IV}$ . Ce thermomètre, calibré pour des températures basses (de 100°C à 350°C), montre une corrélation positive entre l'élévation de la température et l'augmentation du taux d' $Al^{IV}$ . L'inconvénient de ce thermomètre est que si empiriquement on observe que la proportion d' $Al^{IV}$  des chlorites augmente (au détriment du Si) quand la température s'élève, les études au cas par cas montrent que le taux d' $Al^{IV}$  est également dépendant du milieu et de la chimie de la roche et pas uniquement fonction de la température. Dans le but de s'affranchir de cet effet qui néglige la chimie des roches, d'autres thermomètres se basent sur des équations avec les constantes d'équilibre ou sur des modèles thermodynamiques. Ces deux types de thermomètres utilisent des modèles d'activité (thermodynamique) qui permettent de relier la chimie des chlorites avec la température en considérant plusieurs variations de la composition de ces dernières. Les calculs thermodynamiques réalisés à partir d'équations d'équilibres entre des pôles purs de chlorites définis, le quartz et l'eau. La chimie d'une chlorite est ainsi exprimée en fonction de l'activité de chacun de ces pôles. La température est ensuite calculée à partir de ces activités. Le choix des pôles purs utilisés pour calculer les activités peut varier d'un thermomètre à l'autre. Cette différence est à l'origine de la fiabilité de chaque thermomètre pour une gamme de températures spécifiques. Toutes ces méthodes sont basées sur des équilibres chlorite-quartz-eau car la variation en silicium des différents pôles purs de chlorites choisis ne peut pas être compensée dans un simple équilibre.

Parmi ces thermomètres on distingue ceux dont la formule prend en compte la proportion de fer trivalent par rapport au fer total dans le minéral ( $XFe^{3+}$ ) (e.g. Vidal, 2005 ; Lanari et al., 2014), et ceux qui sont moins sensibles à la variation de  $XFe^{3+}$  (Vidal et al., 2001 ; Bourdelle et al., 2013). Si  $XFe^{3+}$  peut influencer les résultats obtenus par les modèles thermodynamiques et donc la température, mais peut être négligé dans certains cas. Il n'existe pas de géothermomètre de chlorite universel et fiable sur tout type de terrain et gamme de température. Le choix d'un thermomètre adapté dépend du système géologique observé ainsi que des analyses disponibles, par exemple, le calcul du  $XFe^{3+}$  nécessite des analyses complémentaires (spectroscopies Mössbauer).

Notre choix pour cette étude va au thermomètre développé par Bourdelle et al. (2013) et à son prolongement par Bourdelle et Cathelineau (2015). Les raisons de ce choix sont liées à plusieurs éléments. En premier lieu, la calibration de ce thermomètre concerne des chlorites formées à des températures inférieures à 350°C et à 4 kbar. Ces conditions de basses températures et de basses

pressions correspondent à celles estimées pour Trimouns avec d'autres méthodes (Boiron et al., 2005). En second lieu, les analyses sur chlorites n'ont pas fait l'objet d'études permettant une estimation du  $XFe^{3+}$ . Bourdelle et al. (2013) estiment que la comparaison entre le thermomètre qu'ils proposent et ceux qui prennent en compte le  $XFe^{3+}$  offre dans la plupart des cas des résultats semblables à plus ou moins 20°C. Les résultats présentés avec le thermomètre ci-dessous négligent donc la teneur en fer trivalent. Enfin, les chlorites observées à Trimouns ont des compositions qui s'intègrent au modèle de Bourdelle et al. (2013), soit entre les pôles purs sudoïte, amésite, chlorites sans aluminium (ChlS - **Fig. III-2**).

Le thermomètre de Bourdelle et al. (2013) est calculé en fonction de la constante K d'équilibre entre ces pôles purs cités précédemment.

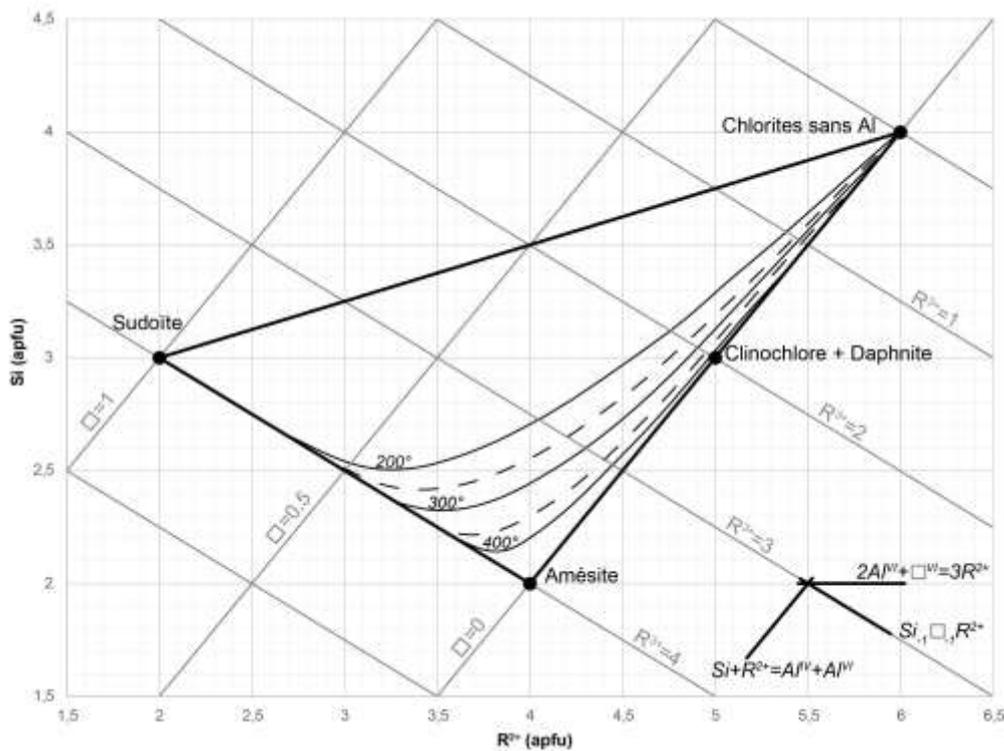
La constante d'équilibre K est calculée avec l'équation suivante :

$$\log K = -\frac{9400}{T(^{\circ}K)} + 23.4$$

Ce calcul, appelé **équation linéaire**, est adapté pour des températures inférieures à 350°C. Une seconde équation peut s'appliquer dans les cas où la température de l'équation linéaire est supérieure à 350°C. Il s'agit de l'**équation quadratique** :

$$\log K = \frac{11185729}{T(^{\circ}K)^2} - \frac{56598}{T(^{\circ}K)} + 72.3$$

Bourdelle et Cathelineau (2015) proposent une représentation graphique du thermomètre de Bourdelle et al. (2013) dans un diagramme ternaire entre les pôles purs considérés par leur modèle.

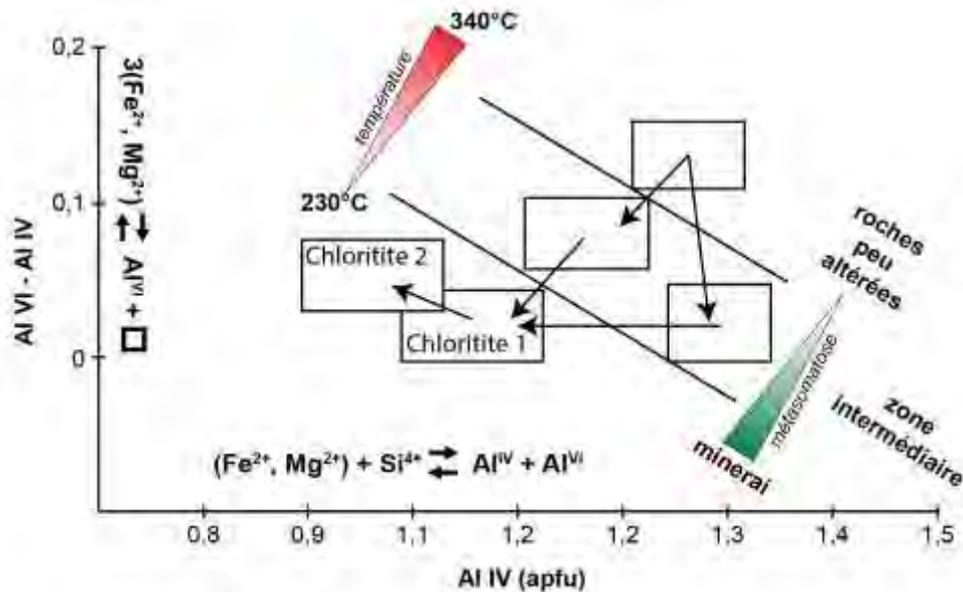


**Figure III-2** : Représentation graphique du géothermomètre de Bourdelle et al. (2013) dans un diagramme ternaire entre les pôles sudoïte, amésite, chlorites sans aluminium.

**N.B.** : Ce diagramme sera réutilisé par la suite pour traiter les résultats et voir les tendances de températures de chlorites sur la carrière. Pour une lecture plus claire, tous les isothermes de la **figure III-2** ne sont pas apparents, seuls ceux que ceux qui encadrent nos résultats le sont.

## (2) Résultats

Parseval (1992) estime les températures des chlorites sur Trimouns avec le thermomètre de Cathelineau (1988). Dans les travaux de Parseval (1992) les températures obtenues s'étalent entre 350°C et 230°C en fonction des teneurs en  $Al^{IV}$  et  $Al^{VI}$  et du degré d'altération des roches (**Fig. III-3**).



**Figure III-3** : Evolution de la composition chimique et de la température des chlorites de Trimouns au cours de l'altération. *Modifiée de Parseval (1992).*

Les températures les plus basses sont issues des chloritites. Les chloritites se séparent en deux groupes en fonction de leur teneur en  $Al^{IV}$  et en  $Al^{VI}$ . D'après les descriptions de Parseval, les chlorites de type 2 sont plus tardives que celles du type 1 et seraient issues de dissolution de chlorite de type 1. Les températures les plus hautes sont issues des séries un peu moins transformées (type micaschiste chloritisé). Ces valeurs plus élevées sont à prendre avec précaution compte tenu d'un potentiel héritage thermique des minéraux parents (Cathelineau, 1988).

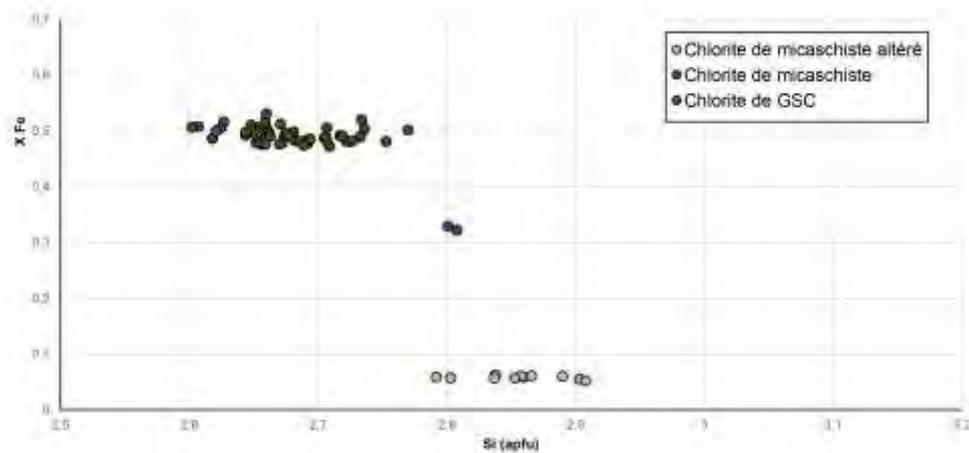
Les résultats sur les chlorites de Trimouns sont abordés en fonction du découpage mur, gisement, toit et selon la lithologie décrite dans le chapitre I. Les données utilisées sont issues d'analyses faites à la microsonde à l'Université Toulouse III (laboratoire Géosciences Environnement Toulouse). Les conditions analytiques et les données brutes utilisées sont à retrouver en **annexe 3a**. Les températures calculées sur chaque minéral de chlorite sont détaillées en **annexe 3b**.

### a. Mur

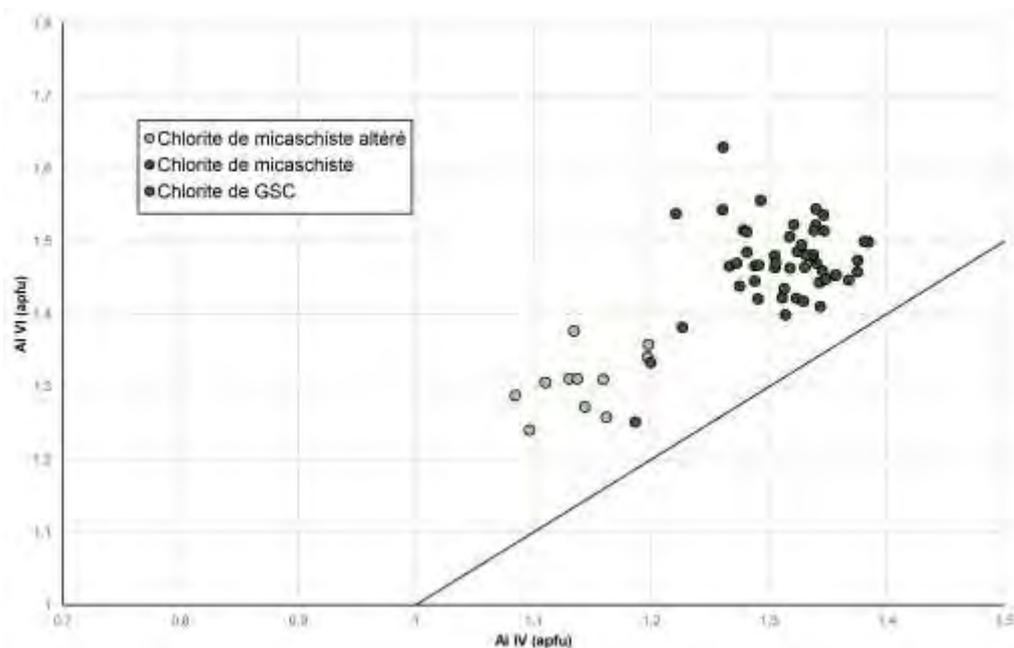
Les chlorites du mur analysées à la microsonde sont présentes dans trois types de faciès : les micaschistes sains (ou micaschistes), les micaschistes chloritisés, et les gneiss à silicates calciques (**GSC**). Dans les micaschistes et les **GSC**, les chlorites sont en plus faible proportion que dans les micaschistes chloritisés.

La représentation de ces chlorites selon les rapports  $X_{Fe} [=Fe/(Fe+Mg)]$  en fonction de Si (**Fig. III-4**), et  $Al^{VI}$  en fonction de  $Al^{IV}$  (**Fig. III-5**) permettent de distinguer deux tendances de composition de chimie de chlorites. Ces tendances dépendent de la lithologie des roches.

- 1) Les chlorites des roches les moins altérées (chlorites des micaschistes et des **GSC**) ont un rapport  $X_{Fe}$  avoisinant les 0,5 et des proportions en silicium étalées entre 2,6 et 2,8. Ces chlorites enregistrent toujours un excès d ' $Al^{VI}$  sur  $Al^{IV}$  soit au-dessus du tracé de la droite de Tschermak (équation de la droite :  $x=y$  - **Fig. III-5**). Ceci impose la présence de lacunes octaédriques □ dans la structure des chlorites (Foster, 1962).
- 2) Les chlorites des micaschistes chloritisés sont peu riches en fer et donc enrichies en magnésium ( $X_{Fe} < 1$ ), et leurs proportions de Si y sont plus élevées que dans des roches non altérées. Au contraire, les proportions d'aluminium sont plus faibles dans les chlorites des roches altérées.



**Figure III-4** :  $X_{Fe} = f(Si)$  dans les chlorites des roches du mur de Trimouns.



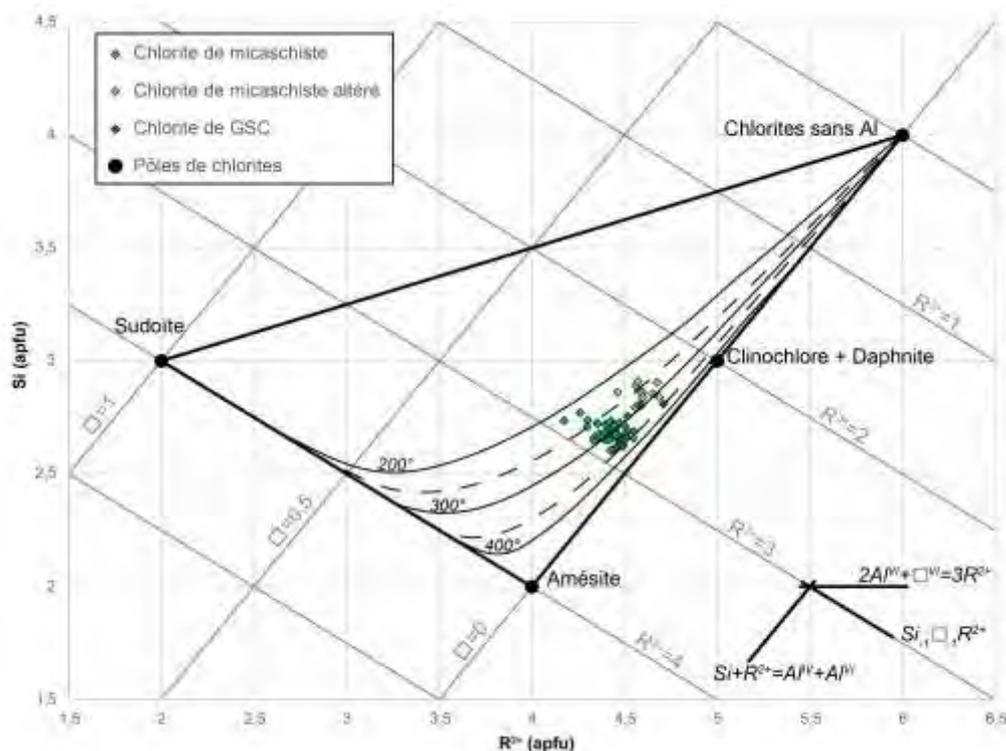
**Figure III-5** :  $Al^{VI} = f(Al^{IV})$  dans les chlorites des roches du mur de Trimouns.

Placées sur un diagramme ternaire (**Fig. III-6**), les chlorites du mur sont proches du pôle clinochlore (Mg) - daphnite (Fe, Mg) lorsque l'on tend vers les séries les plus altérées (micaschistes chloritisés). Les micaschistes chloritisés portent des chlorites plus froides que celles dans les micaschistes sains.

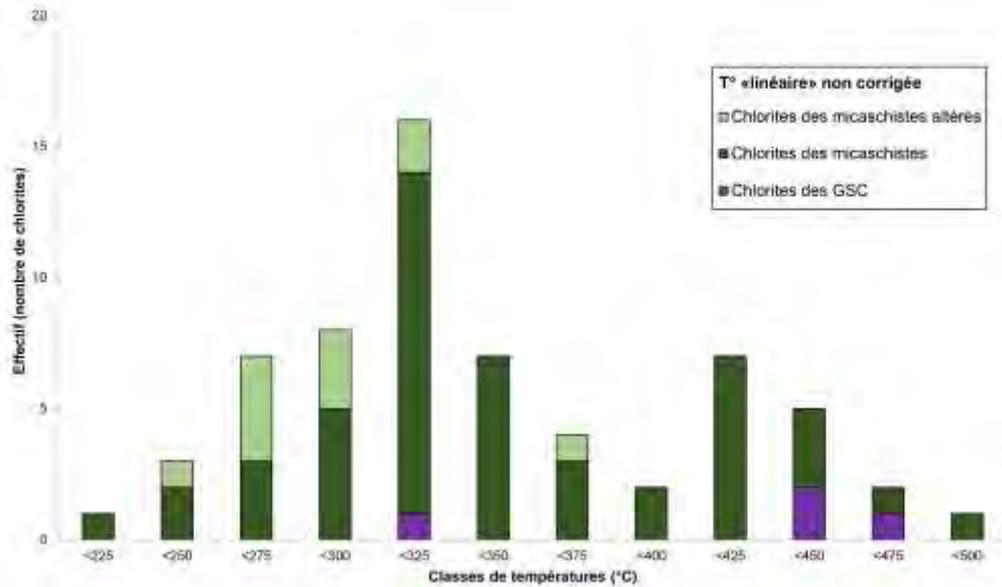
Les températures suivant Bourdelle et al. (2013) s'étalent entre 200°C et 375°C (**Fig. III-6**). La **figure III-7** montre les résultats qui sont en dehors des gammes de température du modèle (si >350°C). La comparaison avec la **figure III-8** (dont les données sont traitées avec l'équation quadratique si  $T > 350^\circ\text{C}$ ) montre que l'ensemble du mur présente une forte population de chlorites entre 300°C et 350°C.

Les chlorites des roches non altérées (micaschistes et **GSC**) et des roches altérées (micaschistes chloritisés) ont des compositions chimiques différentes. Il n'y a pas de continuum des compositions chimiques entre les deux familles des chlorites du mur. Ceci indique que les chlorites des roches les moins altérées n'entrent pas dans une lignée de transformation métasomatique décrite par Moine (1982) et Parseval (1992). Ces chlorites sont plus d'origine métamorphique qu'hydrothermale.

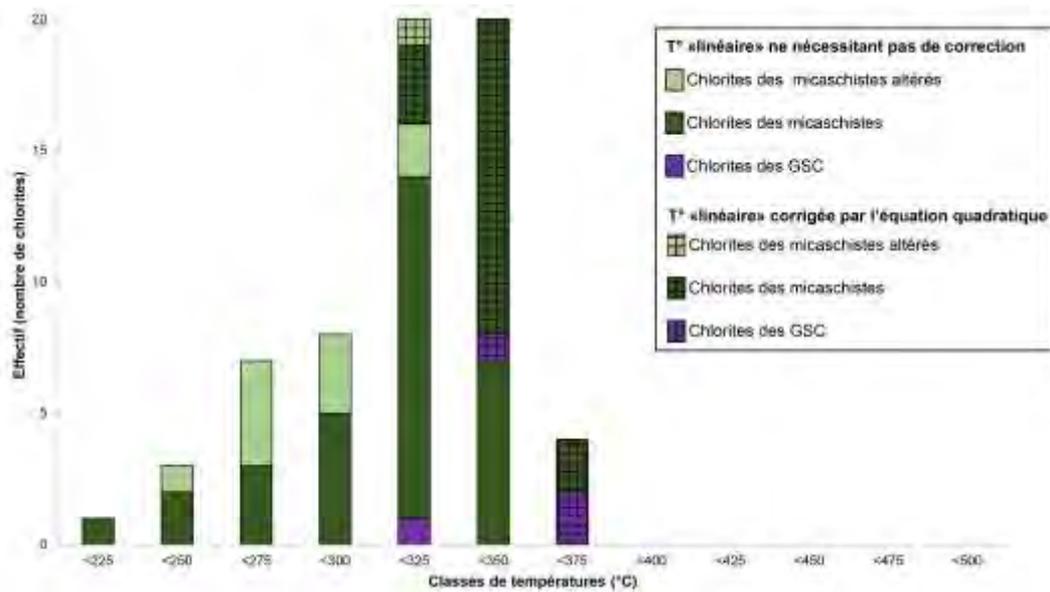
La majorité des résultats corrigés par l'équation quadratique sont ceux qui sont les plus riches en Fer (**Fig. III-4**). Les chlorites ayant ces températures peuvent donc contenir du fer trivalent. L'utilisation d'un thermomètre prenant en compte le  $\text{Fe}^{3+}$  devrait faire l'objet de travaux futurs.



**Figure III-6** : Représentation graphique du géothermomètre Bourdelle et Cathelineau (2015) dans le diagramme ternaire des chlorites du mur de Trimouns.



**Figure III-7** : Classes modales des températures des chlorites du mur de Trimouns non corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).



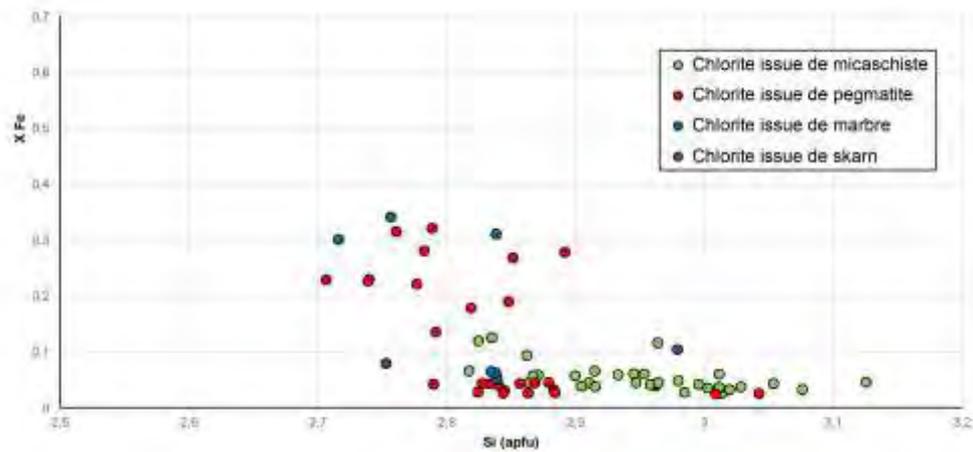
**Figure III-8** : Classes modales des températures des chlorites du mur de Trimouns corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).

## b. Gisement

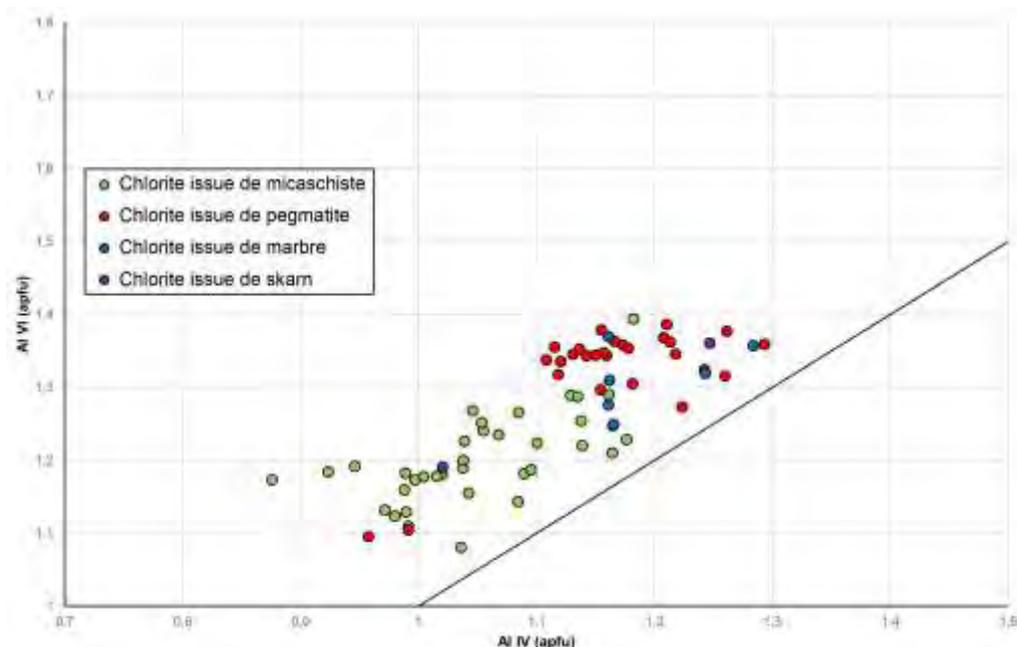
Les chloritites du gisement (proportion de chlorite >50%) sont issues du métasomatisme des roches stériles suivantes : micaschiste, pegmatite, marbre, et skarn (roche carbonatée - voir chapitre I). Pour les chlorites des chloritites issues des micaschistes, le rapport XFe en fonction du silicium indique des proportions en fer faibles (**Fig. III-9**). Les proportions en Si, Al<sup>IV</sup> et Al<sup>VI</sup> sont dispersées ce qui indique probablement des stades d'altération métasomatique plus ou moins évolués (**Fig. III-10**).

Les chlorites issues de pegmatites se classent en deux familles. Une première tendance présente des proportions XFe et Si semblables aux chlorites issues des micaschistes. Une seconde famille est plus riche en fer et légèrement moins siliceuse (**Fig. III-9**).

Les rapports en aluminium  $Al^{VI}$  en fonction du  $Al^{IV}$  (**Fig. III-10**) montrent que les chlorites issues des micaschistes sont moins alumineuses que les autres chlorites du gisement. On observe même une tendance décroissante de ces proportions en aluminium (en accord avec une tendance à la substitution di-trioctaédrique).



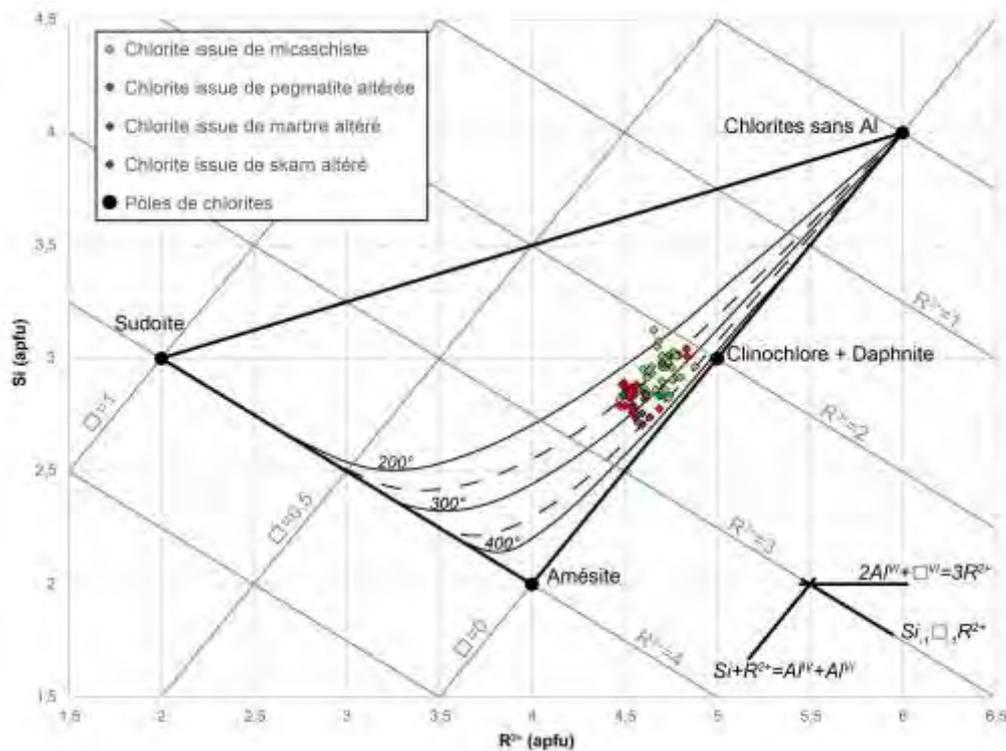
**Figure III-9** :  $X_{Fe} = f(Si)$  dans les chlorites des roches du gisement de Trimouns.



**Figure III-10** :  $Al^{VI} = f(Al^{IV})$  dans les chlorites des roches du gisement de Trimouns.

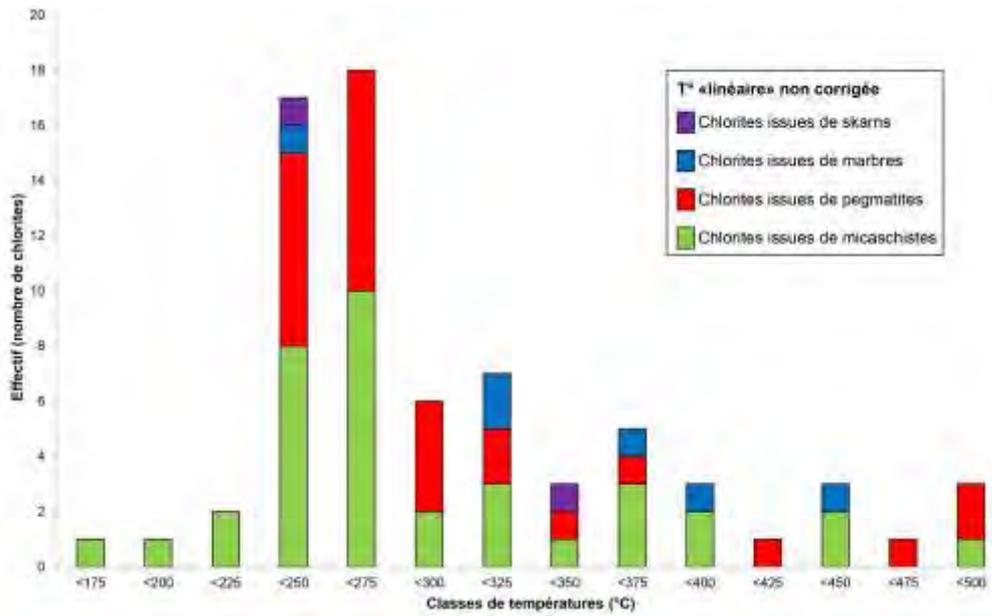
Les compositions des chlorites issues de marbre et de skarn sont peu fiables statistiquement (quelques points seulement) mais présentent des compositions chimiques semblables à celle des autres chlorites. Ces chlorites issues de marbre et de skarn semblent s'inscrire dans les mêmes processus de formation.

Placées sur un diagramme ternaire (**Fig. III-11**), les chlorites du gisement tendent vers le pôle clinochlore (Mg) - daphnite (Fe, Mg) et s'en rapproche de plus à plus à mesure qu'il s'agit des chloritites issues des micaschistes.

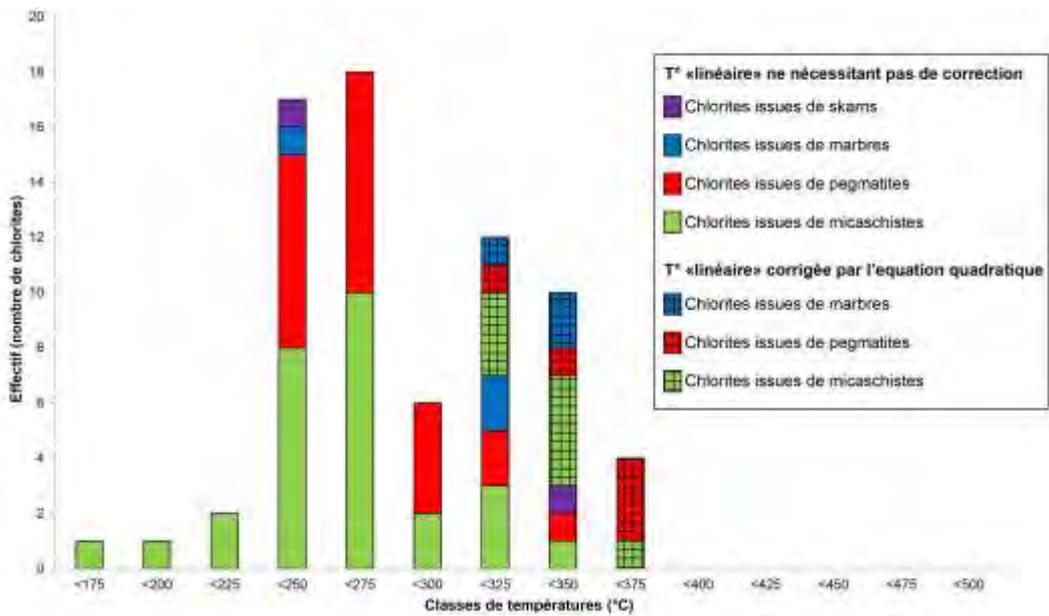


**Figure III-11** : Représentation graphique du géothermomètre Bourdelle et Cathelineau (2015) dans le diagramme ternaire des chlorites du gisement de Trimouns.

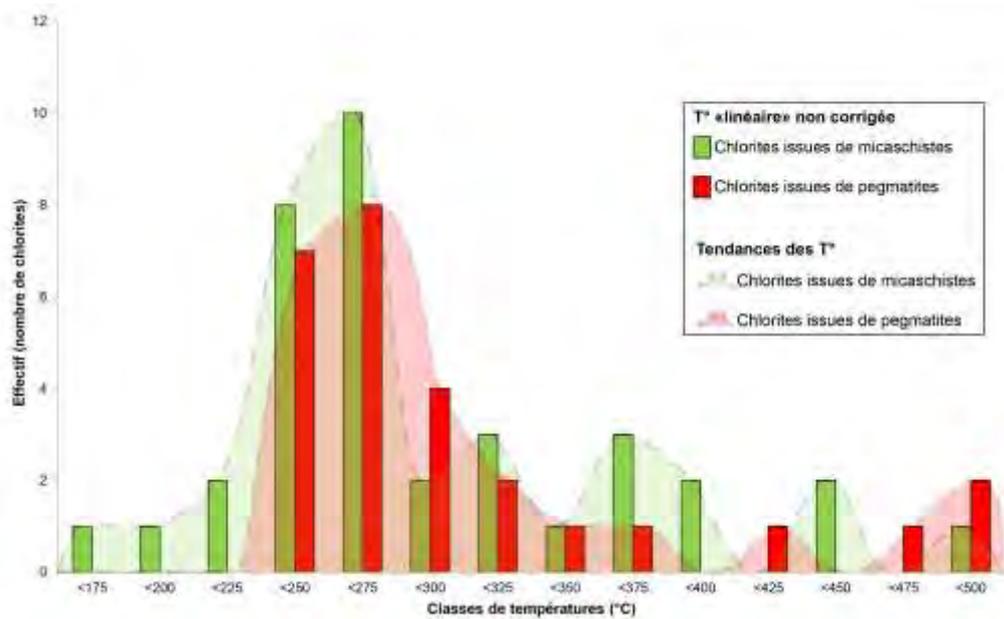
Les températures suivant Bourdelle et al. (2013) s'étalent entre 150° et 375°C (**Fig. III-11**). La **figure III-12** montre les résultats qui sont en dehors des gammes de température du modèle (si >350°C). Ces résultats sont présentés traités avec l'équation quadratique dans la **figure III-13**. Sur l'ensemble du gisement, on remarque une forte population de chlorites entre 225°C et 275°C. Les températures les plus élevées (comprises entre 300°C et 350°C) concernent moins de chlorites. Avant correction, les chlorites indiquant cette tendance élevée (autour de 325°C) étaient dispersées entre 350°C et 500°C. Ces résultats élevés sont soumis à caution car en dehors du modèle du thermomètre (même après correction). Si on compare les températures obtenues entre les chloritites issues des micaschistes et pegmatites, on observe que les premières ont globalement des températures plus basses que secondes (**Fig. III-14**). Cette tendance se confirme dans les résultats corrigés par l'équation quadratique (**Fig. III-15**).



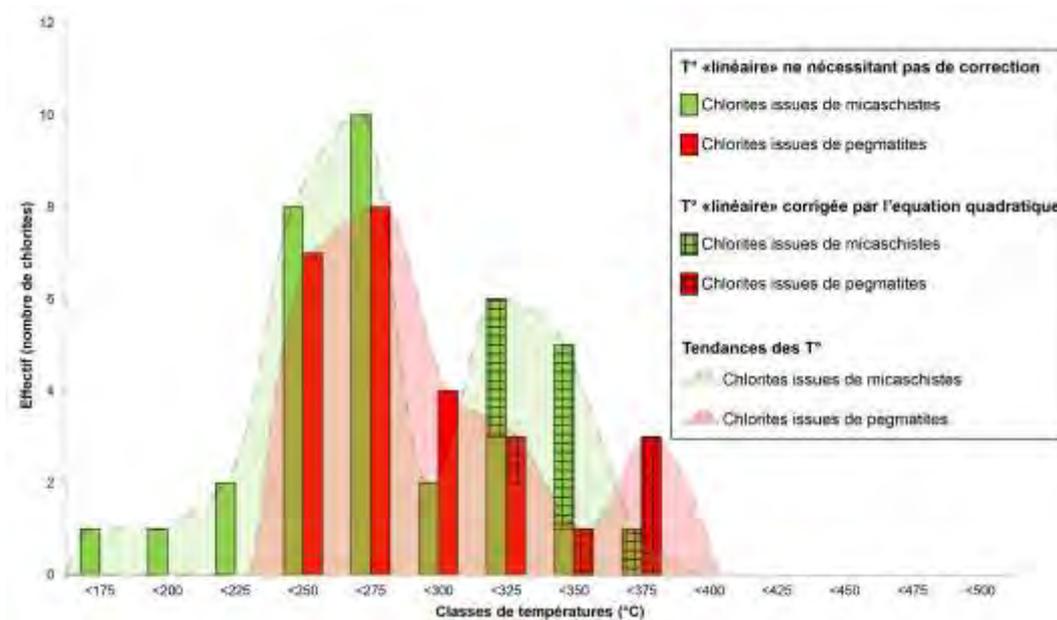
**Figure III-12** : Classes modales des températures des chlorites du gisement de Trimouns non corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).



**Figure III-13** : Classes modales des températures des chlorites du gisement de Trimouns corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).



**Figure III-14 :** Comparaison des températures des chlorites issues de micaschistes et de pegmatites du gisement de Trimouns non corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).

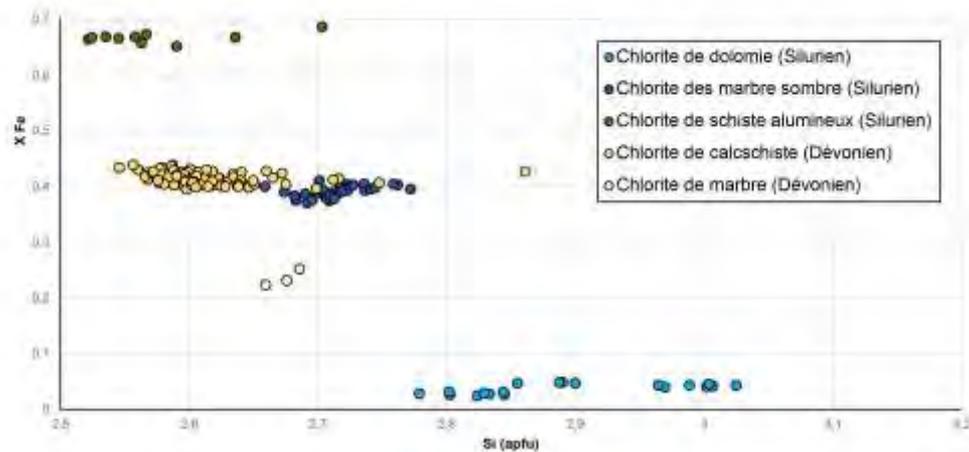


**Figure III-15 :** Comparaison des températures des chlorites issues de micaschistes et de pegmatites du gisement de Trimouns corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).

On observe donc des conditions de minéralisation en moyenne entre 225° et 275°C pour les chlorites issues des principales lignées altérations sur Trimouns : altérations des micaschistes et des pegmatites. Un ou plusieurs épisodes de minéralisation plus chauds s'étalent entre 300° et 375°C. Les chlorites issues des marbres et des skarns rejoignent plutôt les épisodes plus chauds.

### c. Toit

Les chlorites du toit se trouvent dans les faciès du Silurien (dolomies, schistes, marbres sombres) et du Dévonien (calcschistes et marbres). On note que les chlorites des marbres sombres sont situées dans des veines entre les boudins que forment les marbres (Boutin et al., 2016) et non dans la matrice de la roche comme pour les autres échantillons du toit. Chaque type de faciès présente des chlorites aux rapports XFe constant avec un étalement des données en silicium (**Fig. III-16**). Les chlorites dévoniennes sont en moyenne plus pauvres en silice que les chlorites des carbonates du Silurien. Les chlorites des schistes sont les plus riches en fer et pauvres en silices. Les chlorites les plus proches du gisement (chlorites des dolomies) se distinguent par leur richesse en magnésium et présentent un étalement en silicium de 2,78 à 3,03 (apfu) (**Fig. III-16**).



**Figure III-16** : XFe = f(Si) dans les chlorites des roches du toit de Trimouns.

Les rapports  $Al^{VI}$  en fonction du  $Al^{IV}$  sont très dispersés (**Fig. III-17**). Ces rapports augmentent des chlorites proches du gisement vers le Dévonien (hormis la catégorie des chlorites des schistes alumineux qui ont les rapports les plus élevés). Les teneurs en aluminium dans les chlorites de dolomies sont très variables alors que dans les autres faciès, ces teneurs sont moins dispersées. On observe toujours un excès de l' $Al^{VI}$  par rapport à l' $Al^{IV}$ .

Placés sur un diagramme ternaire, les chlorites du mur tendent vers le pôle amésite lorsque l'on tend vers les séries dévoniennes. Les chlorites des dolomies sont proches du pôle clinochlore-daphnite.

Les températures suivant Bourdelle et al. (2013) s'étalent entre 150° et 375°C (**Fig. III-18**). Ces résultats sont très dispersés (**Fig. III-19**). Pour ceux qui sont en dehors des gammes du modèle (**Fig. III-19**), ils sont traités avec l'équation quadratique (si  $>350^{\circ}C$ ) dans la représentation en **figure III-20**. On observe une tendance de température (après correction) entre 325°C et 350°C pour les chlorites du Dévonien. On observe qu'en moyenne les températures des chlorites du Dévonien sont supérieures à celles du Silurien. Ces résultats sont à relativiser au regard du grand nombre de données corrigées par l'équation quadratique et à la vue du nombre de chlorites analysés dans le Dévonien bien supérieur aux autres échantillons.

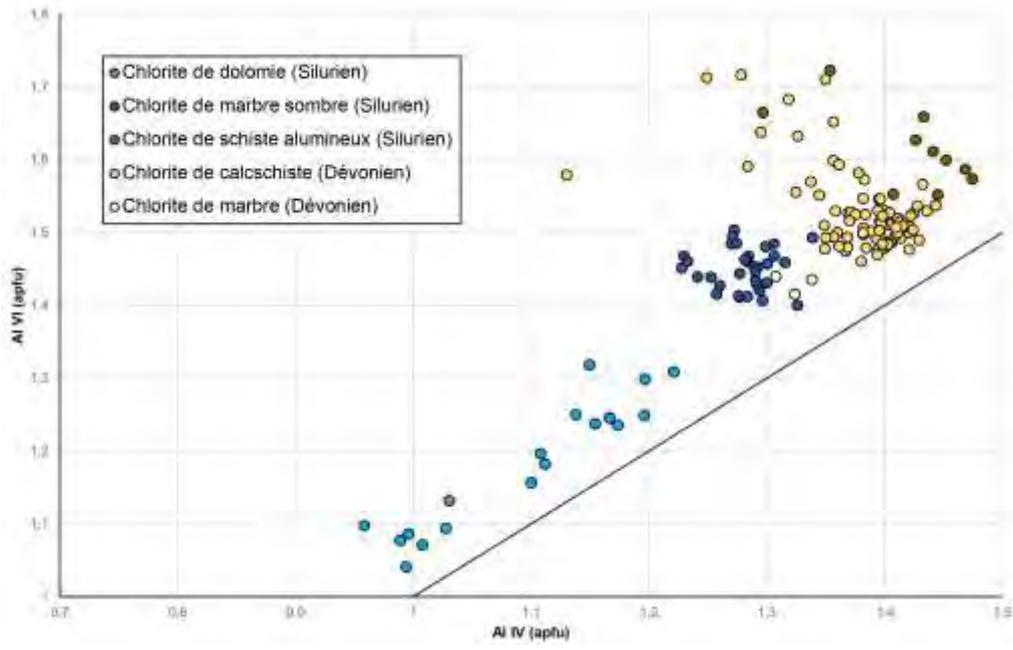


Figure III-17 :  $Al^{VI} = f(Al^{IV})$  dans les chlorites des roches du toit de Trimouns.

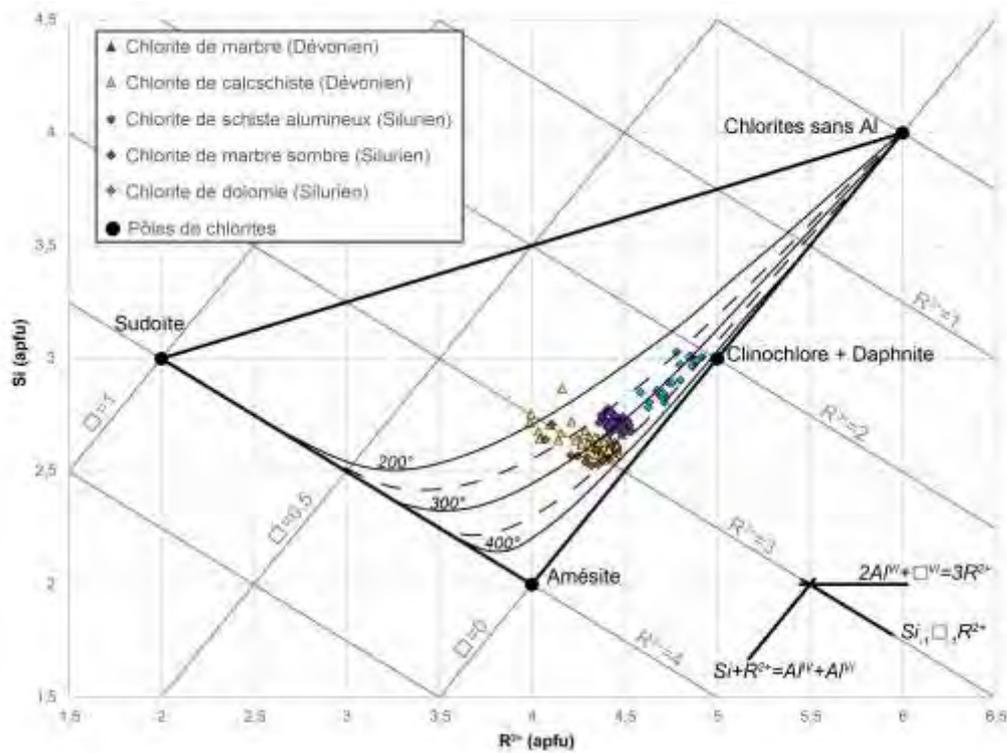
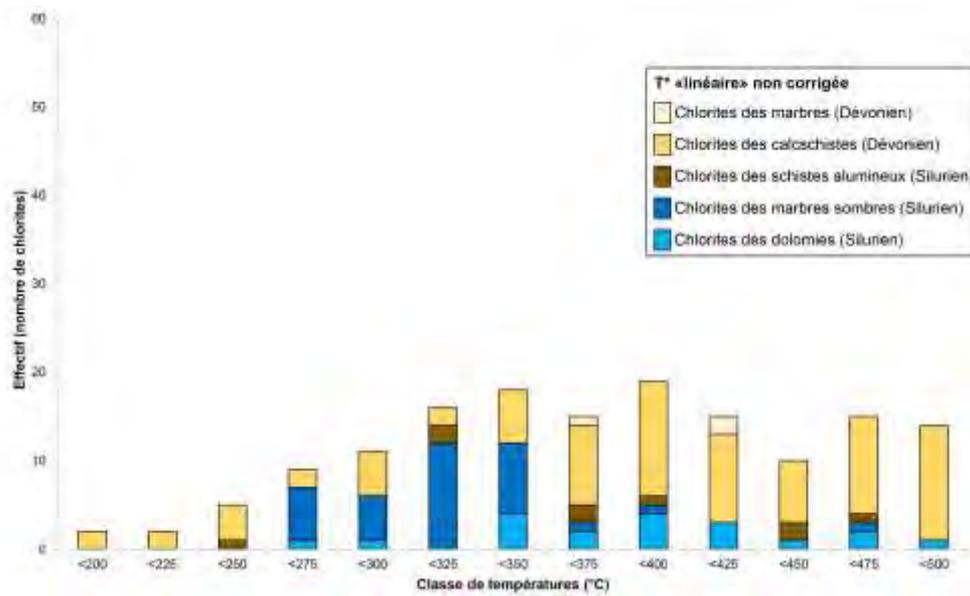
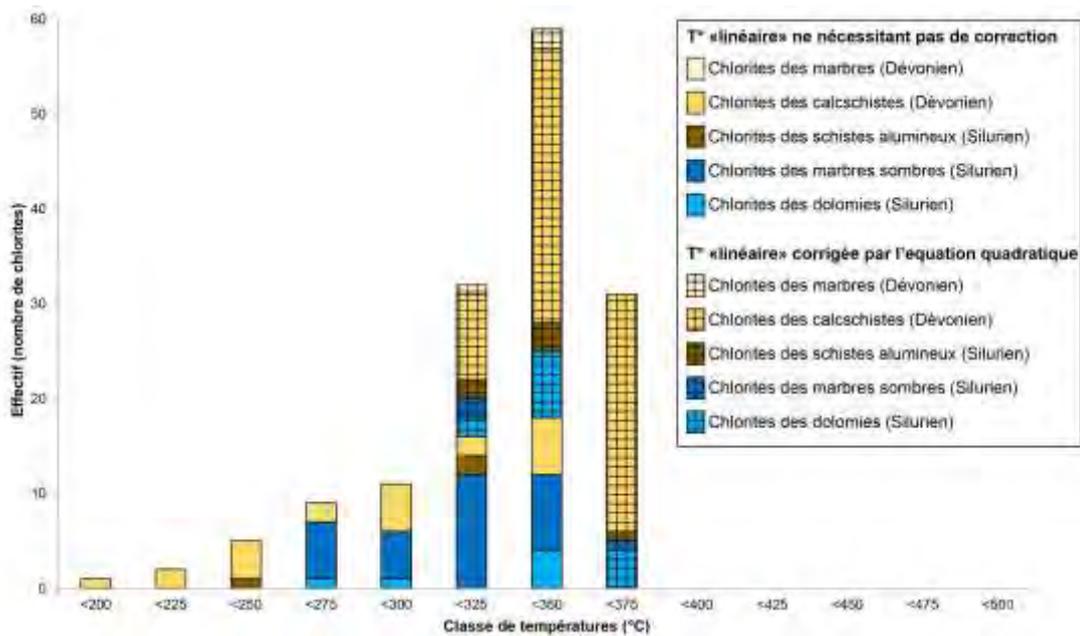


Figure III-18 : Représentation graphique du géothermomètre Bourdelle et Cathelineau (2015) dans le diagramme ternaire des chlorites du toit de Trimouns.



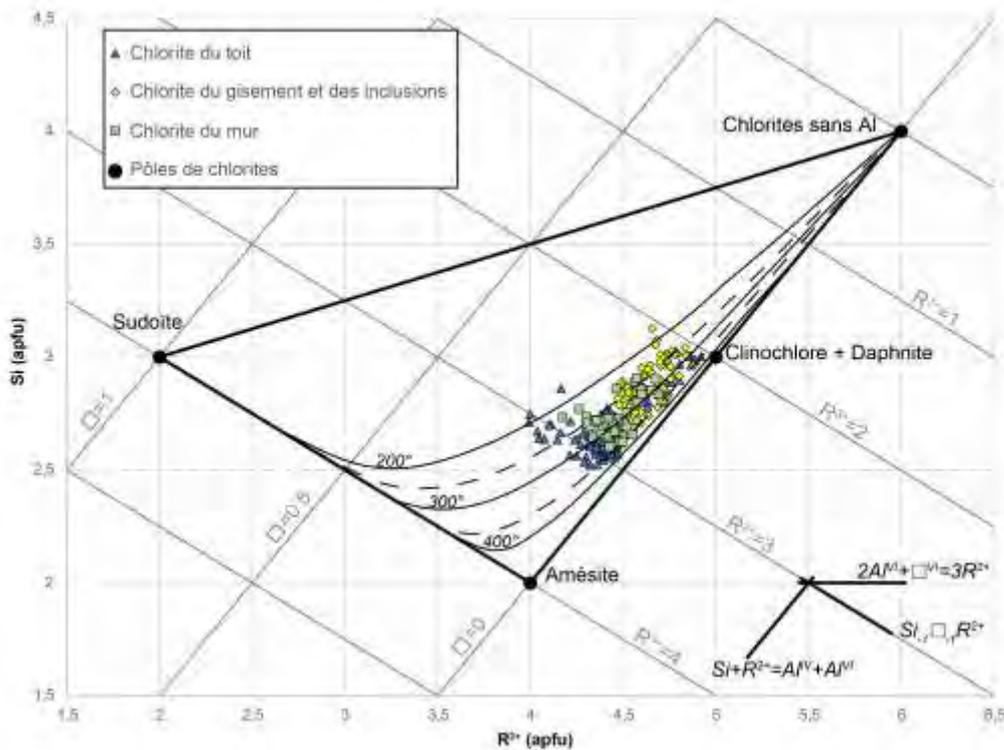
**Figure III-19** : Classes modales des températures des chlorites du toit de Trimouns non corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).



**Figure III-20** : Classes modales des températures des chlorites du toit de Trimouns corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).

### (3) Synthèse et discussion

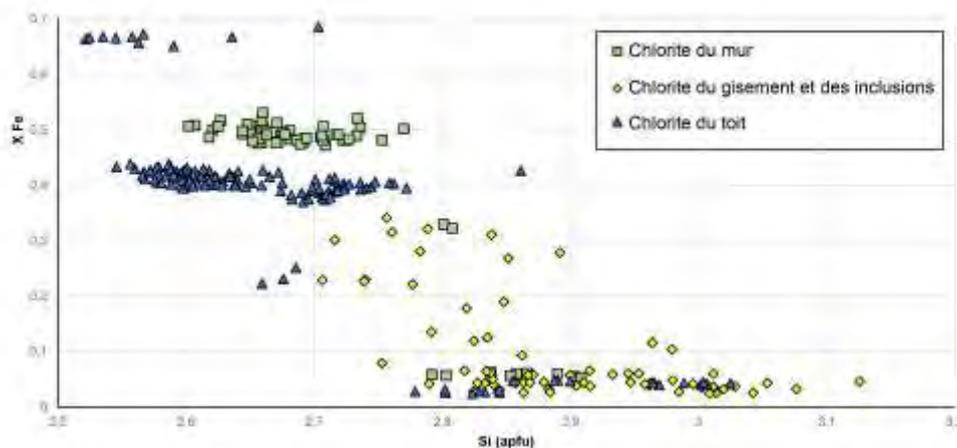
Globalement on observe une tendance des chlorites analysées autour du pôle clinochlore-daphnite (**Fig. III-21**). Ce pôle regroupe les chlorites du gisement mais aussi des chlorites des micaschistes chloritisés au mur et des chlorites des dolomies au toit (**Fig. III-21**). Les chlorites du mur non altéré et des faciès du toit les plus distants du gisement tendent vers le pôle amésite.



**Figure III-21** : Représentation graphique du géothermomètre Bourdelle et Cathelineau (2015) dans le diagramme ternaire des chlorites de Trimouns.

Les proportions en magnésium sur toujours plus élevées dans le gisement ou à proximité (**Fig. III-22**). Les chlorites des dolomies et des micaschistes chloritisés ont des chimies qui se confondent avec les chlorites du gisement ce qui est en accord avec une origine métasomatique commune (même événement de chloritisation). Si sur le gisement, le rapport XFe est globalement constant en dépit des variations de compositions chimiques des roches mères (pegmatites, micaschistes), la lithologie de ces dernières semble nettement paramétrer les proportions en fer et en magnésium des chlorites en dehors du gisement (chlorites du toit et du mur à fort XFe - **Fig. III-22**). Sur le gisement, il semble y avoir une homogénéisation des compositions des chlorites. Les autres chlorites du mur et du toit sont d'origine métamorphique. Elles ne se placent pas dans la lignée de l'altération métasomatique décrite par Moine (1982) et Parseval (1992).

Les chlorites des marbres sombres (toit) sont étudiées par Boutin et al. (2016) (éch. Toi9), qui les interprètent comme caractéristiques de l'épisode hydrothermal créacé. Leur composition est différente des chlorites du gisement qui sont moins alumineuses. Ces chlorites sont donc issues de lignées d'altérations différentes de celles décrites par Moine (1982) et Parseval (1992) (altération des micaschistes et des pegmatites).



**Figure III-22** :  $X_{Fe} = f(Si)$  dans les chlorites des roches du gisement de Trimouns.

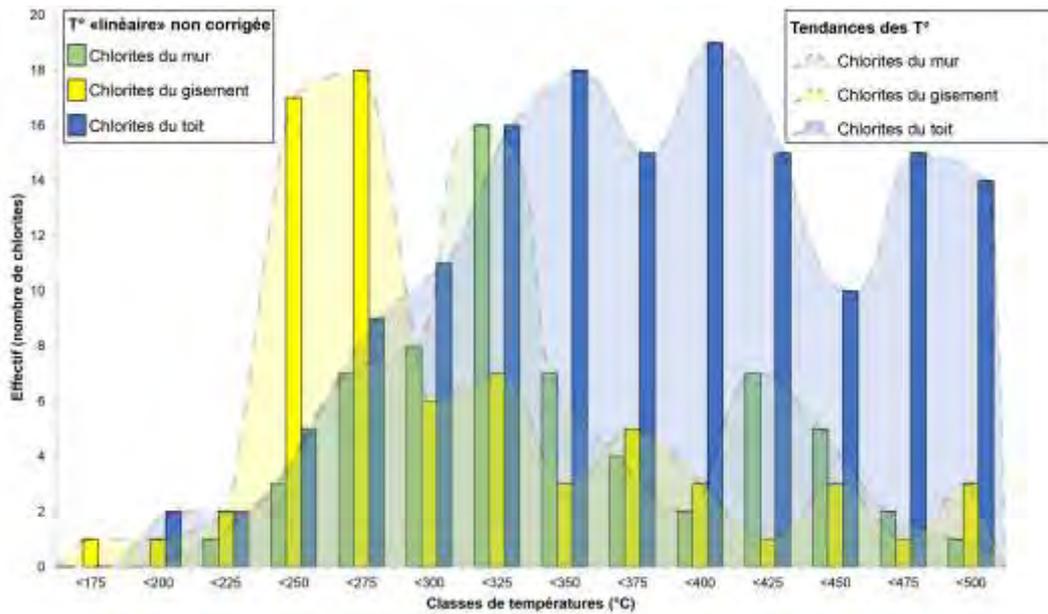
La comparaison des classes de températures (**Fig. III-23** et **Fig. III-24**) montre que les chlorites du gisement ont des températures plus basses que les chlorites du mur et du toit. Dans le détail on retient plusieurs points.

- 1) Les températures des chlorites du toit sont en moyenne plus élevées (autour de 350°C).
- 2) Dans les chlorites du mur il faut distinguer les chlorites des roches peu altérées (plus chaudes - entre 300°C et 325°C) et les chlorites des micaschistes altérés (inf. 275°C).
- 3) Sur le gisement, les chlorites ont des températures majoritairement comprises entre 225°C et 350°C. On distingue deux tendances pour ces chlorites, une autour de 275°C, l'autre autour de 325°C. Cette différence est probablement due à (1) soit une diminution de la température au cours d'un épisode de minéralisation de ces chlorites, (2) soit à la présence de plusieurs épisodes de chloritisation sur Trimouns (voir chapitre V).

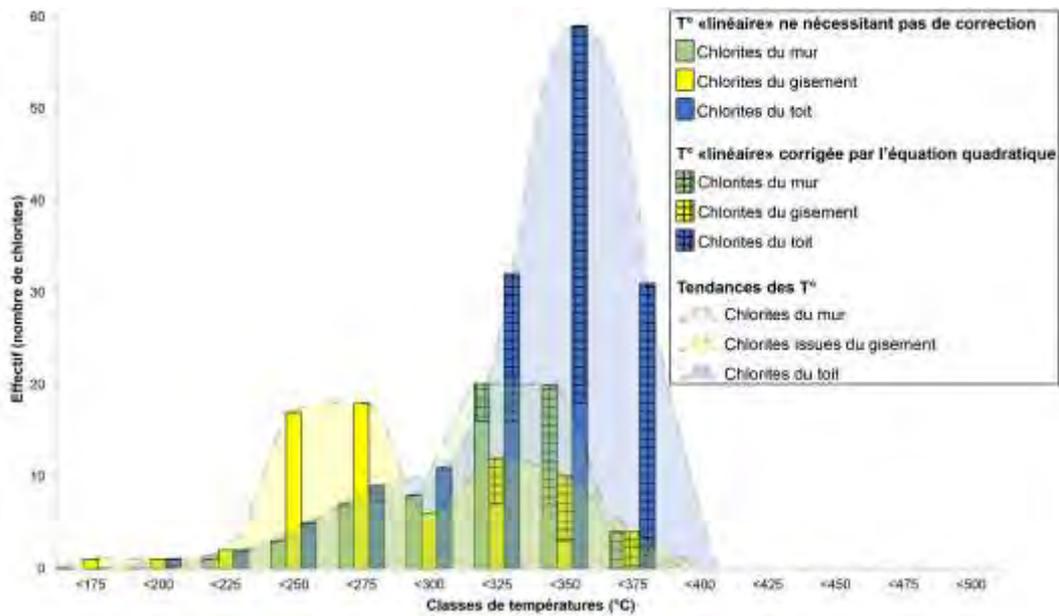
L'observation en carte (**Fig. III-25**) montre la dispersion des températures entre les chlorites du mur, du gisement et du toit. Exceptées les chlorites issues des marbres et des skarns, on observe en carte que les chlorites du gisement les plus chaudes sont situées au nord-ouest du gisement (côté mur).

Les températures des chlorites de dolomies sont en moyenne plus élevées que celles du gisement. L'observation en carte (**Fig. III-25**) montre que les résultats de température de chlorites les plus élevés se situent dans le secteur du Roc d'Ourlès.

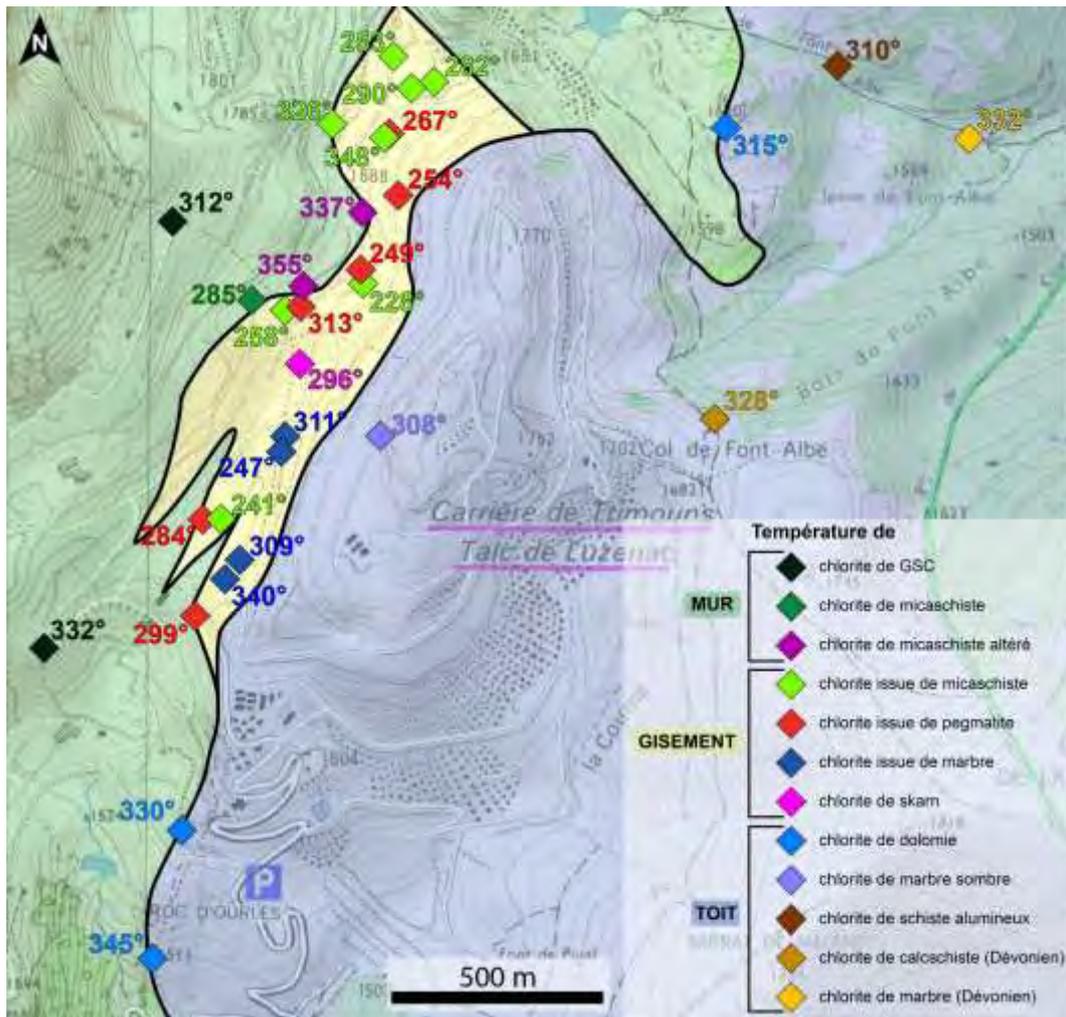
**N.B.** : Nos résultats nécessitent des études complémentaires car les limites du thermomètre que nous utilisons sont fréquemment dépassées. Une comparaison avec d'autres thermomètres prenant un compte le  $X_{Fe}^{3+}$  pourrait permettre de mieux estimer les températures supérieures à 350°C. Les tendances des résultats restent fiables en gardant apposée une barre d'erreur +/- 20° sur nos résultats (Bourdelle et al., 2013).



**Figure III-23** : Classes modales des températures des chlorites de Trimouns non corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).



**Figure III-24** : Classes modales des températures des chlorites de Trimouns corrigées par l'équation quadratique (Bourdelle et al., 2013).



**Figure III-25** : Carte des températures de chlorites sur Trimouns selon le thermomètre de Bourdelle et al. (2013). *Fond cartographique tiré de IGN (2009).*

# C) Raman sur matière organique

## (1) Méthode analytique

La thermométrie par spectroscopie Raman de la matière carbonée, appelée *raman spectrometry of carbonaceous material (RSCM)*, est basée sur l'étude quantitative du degré de graphitisation de la matière carbonée (Carbone). La graphitisation est un indicateur fiable de la température de métamorphisme, lorsque celle-ci atteint son paroxysme (Beyssac et al., 2002 ; Beyssac et al., 2003). En effet, de par le caractère irréversible de cette graphitisation, la structuration du carbone n'est plus sensible au « chemin rétrograde » postérieur au pic de métamorphisme. Les températures présentées dans cette partie de notre étude sont donc **les températures maximales enregistrées** par les roches. On parlera aussi de **pic de métamorphisme**.

La calibration de cette méthode est différente en fonction du degré de métamorphisme. Pour estimer les paléotempératures dans la gamme de températures allant de 330°C à 650°C, c'est la calibration de Beyssac et al. (2002 ; 2003) qui est utilisée. Cette calibration a une précision absolue de +/- 50°C. Pour estimer des pics thermiques dans la gamme de températures allant de 200°C à 330°C c'est la calibration de Lahfid et al. (2010) qui est utilisée. Cette calibration basse température a une précision absolue de +/- 30°C. Les analyses ont été faites au BRGM à Orléans sous la tutelle d'Abdeltif Lahfid. Les spectres obtenus ont été traités le logiciel Peakfit (Beyssac et al., 2003 ; Lahfid et al., 2010).

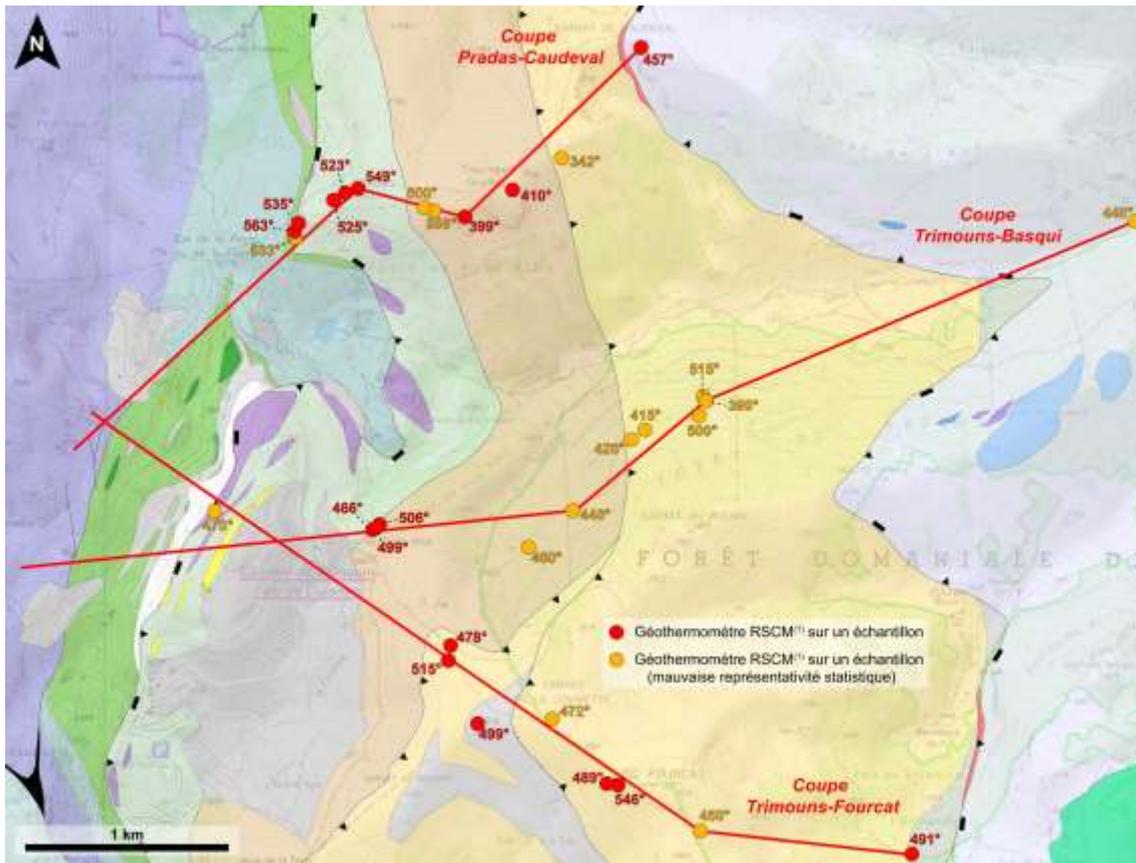
## (2) Résultats

Les échantillons prélevés pour la thermométrie Raman représentent les séries de la couverture paléozoïque. Ils sont répartis suivant trois coupes. Les positions de ces coupes sont reportées en **figure III-26**. Les lithologies des roches étudiées sont schisteuses et carbonatées et contiennent toutes de la matière organique en plus ou moins grande quantité.

Nous utilisons la calibration de Beyssac et al. (2002 ; 2003) pour traiter nos échantillons car elle est plus adaptée aux résultats obtenus (entre 330°C et 650°C). Tous les résultats ont une erreur absolue de +/-50° (points orange - **Fig. III-27**, **Fig. III-28**, et **Fig. III-29**). Lorsque nous avons assez de points pour calculer une déviation standard significative (autour de 10 points d'analyse) nous exprimons une erreur relative ( $2\sigma$ ) (point rouges - **Fig. III-27**, **Fig. III-28**, et **Fig. III-29**). Cette erreur relative n'est comparable qu'avec des données obtenues dans les mêmes conditions analytiques. Les résultats seulement exprimés par leur erreur absolue ont une faible représentativité statistique et doivent être complétés.

Les coupes thermiques présentées ci-dessous intègrent les données de la thermométrie *RSCM*, les températures sur les chlorites exposées auparavant et des données issues d'assemblage minéralogique (Saint Blanquat, 1989 ; Saint Blanquat, 1993 ; Rougier, 2009 non publié).

**N.B.** : Le tableau des résultats *RSCM* par échantillon est en **annexe 4**.



**Figure III-26** : Carte des positions des coupes « thermo » et des points d'échantillons pour les données *RSCM*. Fond cartographique tiré de IGN (2009).

La coupe Pradas-Cauzeval (**Fig. III-27**), orientée **SO-NE** (en trois segments), montre des températures Raman croissantes du Dévonien supérieur (env. 350°C) vers le Silurien (env. 560°C). Les températures les plus élevées (env. 560°C) sont situées au contact de la minéralisation talco-chloriteuse du Pradas. Cette tendance d'augmentation de la température vers les séries les plus anciennes est confirmée par les données sur les assemblages minéralogiques sur le socle qui montrent des fenêtres de température autour de 540°C pour les micaschistes et autour de 650°C pour les migmatites. On note que l'échantillon situé dans le Mésozoïque indique des températures en dehors de la tendance croissante vers le socle. Ces températures (env. 460°C) indiquent une discontinuité thermique avec les terrains du Paléozoïque.

La coupe Trimouns-Basqui (**Fig. III-28**), orientée **O-ENE** (en trois segments), montre des températures Raman variant entre 400°C et 500°C. On observe une augmentation de la température du Dévonien supérieur vers le Dévonien inférieur (au contact du Silurien). Cette tendance d'augmentation de la température vers les séries les plus anciennes est confirmée par les données sur les assemblages minéralogiques sur le socle qui montrent des fenêtres de température autour de 540° pour les micaschistes et autour de 650°C pour les migmatites. A l'intérieur du Dévonien supérieur, on observe de grandes variations de température (jusqu'à 100°C) sur des échantillons proches (env. 20 m) ayant une lithologie similaire. De même, dans le Dévonien inférieur, on observe un faisceau de données localisé (sur 20 m) à des températures variant de 465°C à 506°C. Les erreurs relatives des échantillons concernés se recoupent, nous considérons donc que la zone marquée par ces analyses est dans cette gamme de température. De tels sauts de température peuvent être corrélés à (1) des discontinuités

structurales ou à (2) l'influence d'épisode thermique plus chaud (voir chapitre V). Le manque de données sur ces échantillons (fiabilité statistique) peut aussi expliquer ces différences thermiques observées. Les températures enregistrées dans le Mésozoïque (env. 440°C) sont en désaccord avec la tendance globale de la coupe. Ces températures indiquent une discontinuité thermique avec les terrains du Paléozoïque. La coupe du Basqui est constituée de données ayant de faibles représentativités statistiques. Malgré une tendance générale (augmentation des températures vers les lithologies les plus basses dans la série), l'interprétation de cette coupe est à nuancer et les résultats à compléter.

La coupe Trimouns-Fourcat (**Fig. III-29**), orientée **NO-ESE** (en deux segments), montre des températures Raman autour de 500°C. Deux pics de température peu élevés sont enregistrés dans le Silurien (dolomie) à 470°C +/-50° et dans le Dévonien supérieur 450°C +/-50°. Ces résultats plus froids sont exprimés par trop peu d'analyses. On observe un pic de température à env. 550° C au cœur du Dévonien supérieur. Sa position sur la coupe rompt avec la tendance plutôt linéaire des autres points de température. Les températures obtenues se recourent (barres d'erreur relative) autour de 500° C mais plusieurs valeurs élevées (550°C) et basses (470° et 450°) montrent une complexité de la thermicité dans cette coupe. Cette succession anormale des séries (Dévonien supérieur sur Carbonifère) peut s'expliquer par (1) un jeu des structures postérieur aux événements thermiques enregistrés ou (2) l'influence d'un autre événement thermique dans cette zone. Cette hypothèse sera discutée dans le chapitre V.





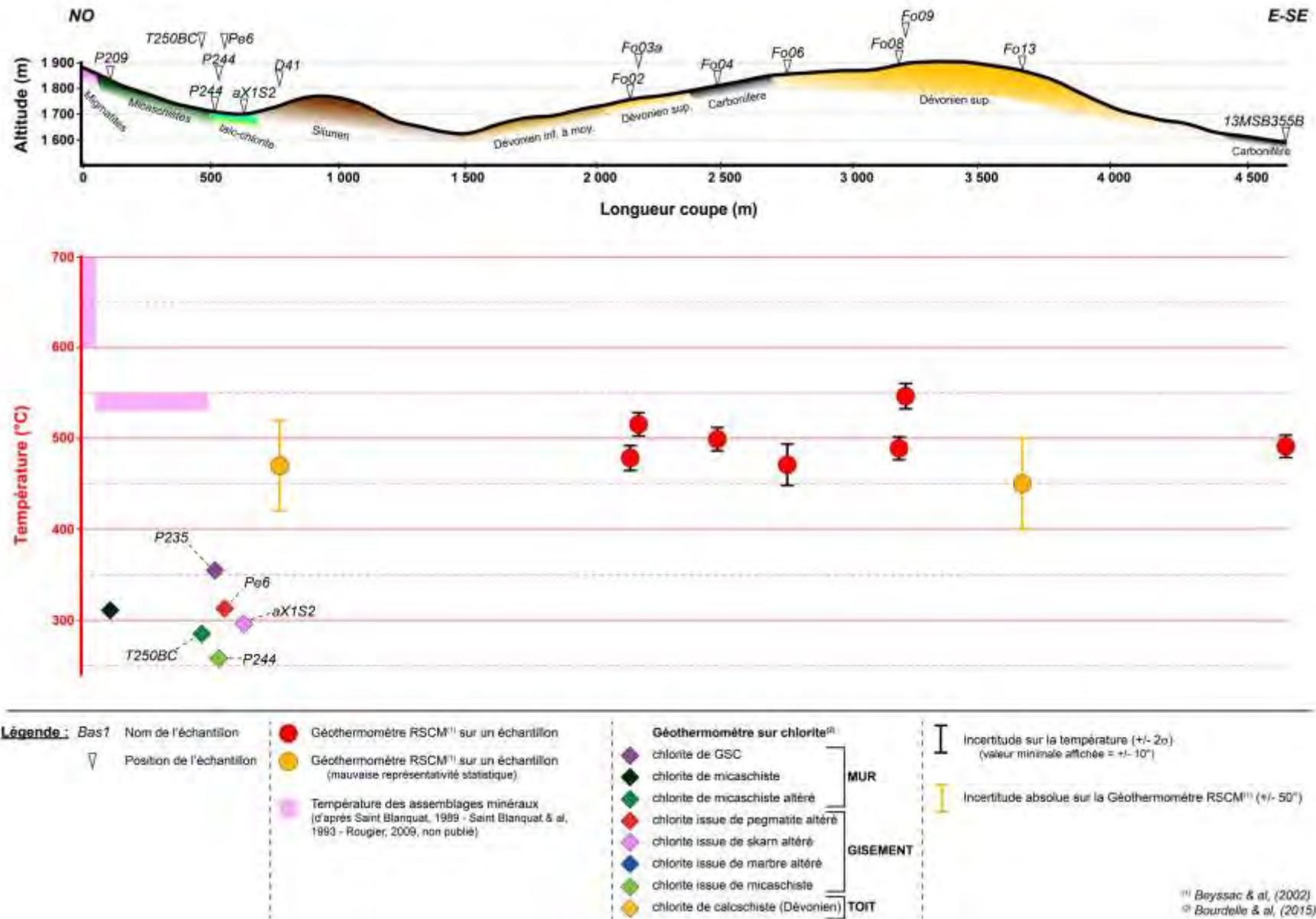


Figure III-29 : Coupe thermique Trimouns-Fourcat

### (3) Synthèse et discussion

En synthétisant les résultats de ces trois coupes, on retient que les températures des pics de métamorphisme estimées par la méthode *RSCM* sont globalement plus élevées du Dévonien vers le Silurien. Cette tendance s'inscrit dans une continuité avec les températures varisques (e.g. Saint Blanquat, 1989) de migmatitisation des roches du socle (env. 650°). Les terrains à l'est de Trimouns (vers le rocher de Scaramus et le pic de Géral) (**Fig. III-29**) ne présentent pas une tendance linéaire claire, et sont probablement affectés par des mouvements tectoniques post pic métamorphique (voir chapitre V). On observe que les températures du Dévonien supérieur sont de plus en plus élevées du nord de Trimouns (env. 350°C) vers l'est de Trimouns (env. 500°). Cette tendance nécessite des analyses complémentaires car une seule température est estimée dans le Dévonien supérieur au nord de Trimouns. Au nord de Trimouns, on montre que les températures Raman des roches du Mésozoïque sont en discontinuité avec les températures dans le Paléozoïque. Ces terrains alpins sont probablement influencés par le métamorphisme Nord-Pyrénéen décrit par notamment par Golberg, 1987 ou Golberg et Leyreloup, 1990. Le saut de température observé entre terrains paléozoïques et mésozoïques montre que les températures enregistrées dans le Paléozoïque ne sont pas alpines. Le métamorphisme tardi-varisque exprimé lors de la migmatitisation doit être responsable des températures enregistrées dans la couverture paléozoïque. On distingue donc des impacts thermiques varisques et alpins sur les roches autour de Trimouns.

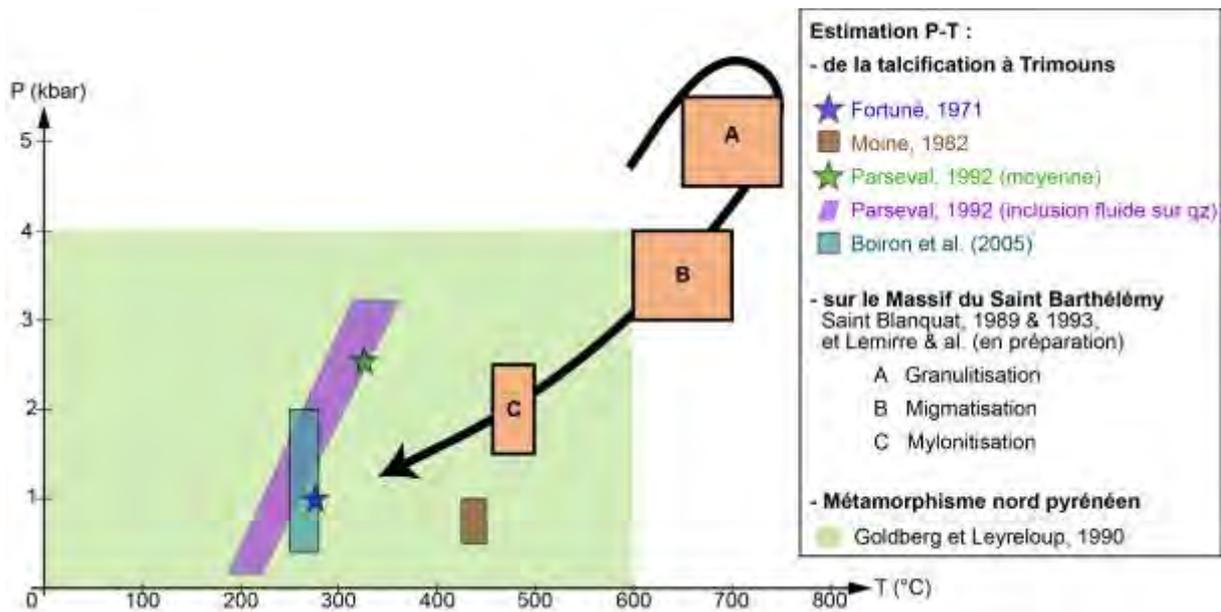
Des scapolites, minéraux caractéristiques du métamorphisme nord pyrénéen, sont observés dans la coupe Trimouns-Fourcat dans le Dévonien (voir chapitre II). Leur présence témoigne du caractère polymétamorphique de la couverture du massif du Saint Barthélémy. Delchini et al. (2016) propose que la thermométrie *RSCM* est fiable pour estimer des paléotempératures en domaine polymétamorphique. Il suggère que la thermométrie Raman sur des terrains paléozoïques soumis aux métamorphismes varisque et alpin ne cumule pas les effets des deux événements thermiques. Néanmoins, Delchini et al. (2016) impose de confirmer les analyses *RSCM* par études parallèles sur les assemblages minéralogiques. Notre étude ne présente pas de grille P-T sur les assemblages minéralogiques du Silurien et du Dévonien. Cependant les observations minéralogiques faites sur les roches paléozoïques nous semblent en accord avec les températures observées avec la thermométrie *RSCM*.

Des questions subsistent sur les températures des pics métamorphiques de certaines zones clés comme les carbonates dolomités du Silurien. La dispersion des données de températures dans le Dévonien supérieur à l'est de Trimouns (**Fig. III-29**) pourrait être due à des discontinuités structurales ou à influence du métamorphisme nord pyrénéen à condition que ce dernier ait une intensité supérieure au métamorphisme tardi-varisque (voir chapitre V). Les données de plusieurs points doivent être complétées pour pouvoir obtenir une meilleure représentativité statistique.

## D) Conclusion et perspective

La vision passée des événements thermiques de Trimouns et de ses encaissants s'articule selon deux axes (**Fig. III-30**).

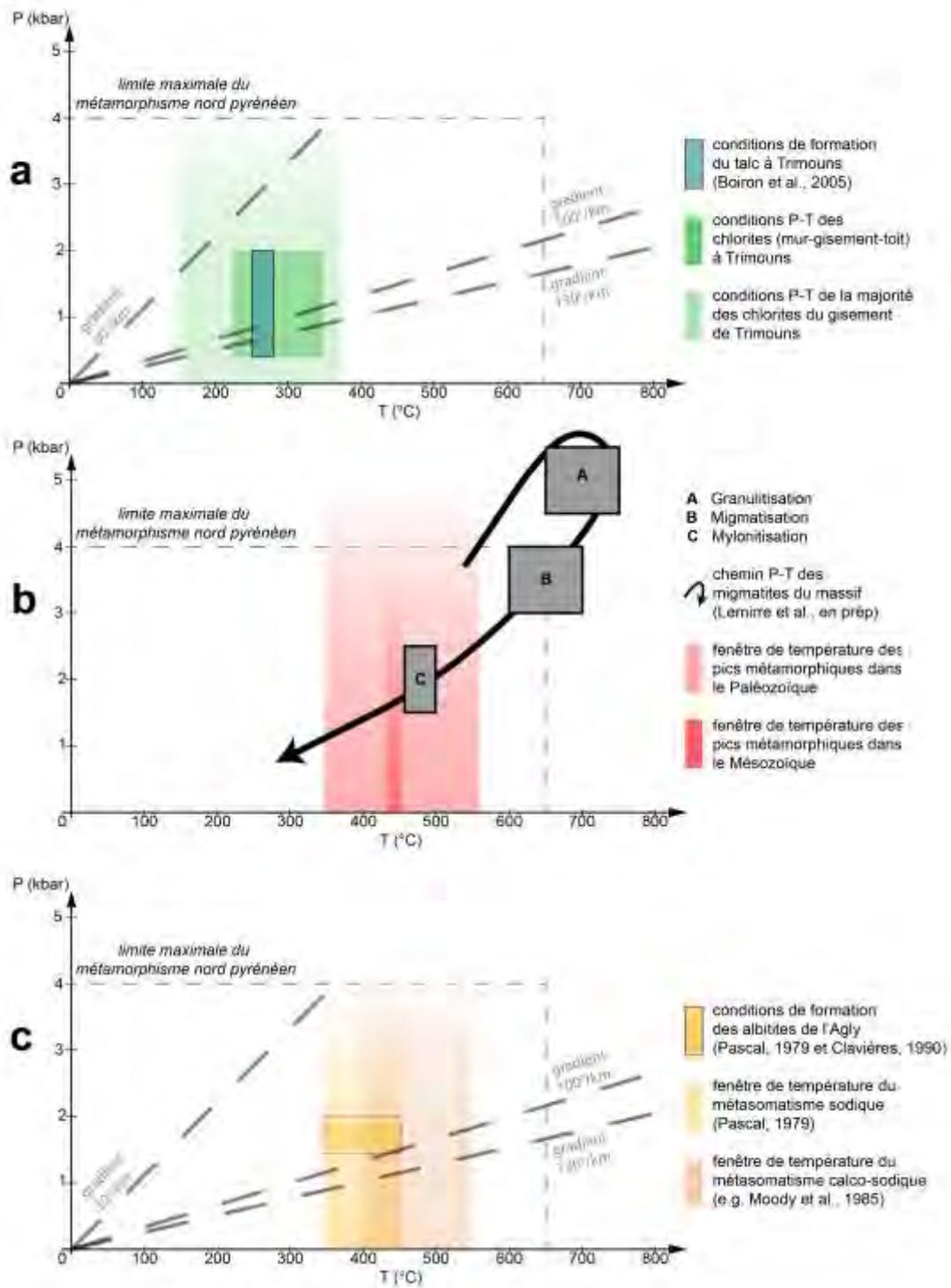
- 1) Des conditions chaudes varisques pour le socle (Saint Blanquat, 1989 ; Saint Blanquat, 1993 ; Lemirre & al., en préparation).
- 2) Des conditions plus froides tardi-varisques (Fortuné, 1971 ; Moine, 1982 ; Parseval, 1992) ou alpine (Boiron et al., 2005) pour la minéralisation.



**Figure III-30 :** Grille Pression-Température classique à Trimouns et sur le massif du Saint Barthélémy.

Notre étude permet de densifier les résultats thermométriques sur Trimouns pour des données liées à la formation des chlorites et d'acquérir des températures sur les pics de métamorphisme atteints dans la couverture paléozoïque et mésozoïque. En comparant nos résultats à ce que l'on sait déjà des conditions P-T dans le talc à Trimouns et dans le massif du Saint Barthélémy (**Fig. III-30**), ainsi que sur les températures des autres métasomatismes régionaux, on tire plusieurs conclusions de nos travaux.

Les températures de formation des chlorites (**Fig. III-31a**) s'inscrivent dans une histoire plus froide que les pics de températures varisques. Les chlorites du gisement sont en moyenne plus froides que toutes les autres chlorites (mur et toit). En supposant que la pression de formation des chlorites du gisement est la même que celle de l'étude thermobarométrique la plus récente (Boiron et al., 2005), on observe que les valeurs de notre étude s'échelonnent sur une gamme de température plus large que l'étude précédente. Outre le fait que l'on compare des méthodes différentes, la diversité des chlorites sur Trimouns exprime des conditions de formation variées. Ces chlorites peuvent être issues (1) d'un seul épisode de minéralisation long au cours duquel la température diminue ou (2) d'épisodes de minéralisation différents à des conditions de températures différentes (voir chapitre V).



**Figure III-31** : Grille Pression-Température (a) du talc et de la chlorite à Trimouns, (b) des événements chauds sur le massif du Saint Barthélémy, et (c) des épisodes métasomatismes sodiques et calco-sodiques dans les Pyrénées.

On observe que les pics de métamorphisme (« chaud ») dans la couverture paléozoïque se situent dans la dynamique tardi-varisque car ils s'insèrent dans le chemin P-T des roches du socle. Ces pics thermiques peuvent être contraints en pression (sous le chemin P-T des roches du socle - **Fig. III-31b**)

car la couverture paléozoïque est moins profonde que les migmatites lors de formation (fenêtre pression-température **B** de la **figure III-31b**). Les pics de métamorphisme dans le mésozoïque sont, quant à eux, en accord avec les conditions du métamorphisme nord pyrénéen, et sont moins élevés que les maxima atteints à la période varisque. Nous contraignons une pression maximale du métamorphisme nord pyrénéen dans les roches mésozoïques autour de Trimouns en fonction des épaisseurs de sédiments calculée par Goujou et al. (1988) (entre 3 et 6 km). Le Saint Barthélémy est donc affecté par deux épisodes thermiques chauds qui se situent entre la phase de compression hercynienne et l'inversion crétacée.

La minéralisation à Trimouns (le gisement) est non seulement plus froide que les conditions présentées au Varisque ou lors du métamorphisme nord pyrénéen, mais elle est également plus froide que le métasomatisme sodique/Na (350°C-450°C d'après Pascal, 1979), et calco-sodique/Ca-Na (400°C-550°C pour Moody et al., 1985) (**Fig. III-31c**). Le métasomatisme calco-sodique est lié à des flux de chaleur du métamorphisme nord pyrénéen (Fallourd et al., 2014). Les albitites de l'Agly se forment à des pressions similaires à Trimouns (1,5 à 2 kbar - Pascal, 1979 et Clavières, 1990) mais à des températures plus élevées. Le gradient géothermique lors de l'albitisation est donc plus élevé que celui de Trimouns. L'influence du métamorphisme nord pyrénéen à Trimouns ne semble pas être nécessaire pour avoir un fluide hydrothermal aux conditions décrites par Boiron et al. (2006) contrairement aux albitites.

La minéralisation de Trimouns s'inscrit donc bien dans une histoire froide distincte des épisodes chauds des métamorphismes tardi-varisque et nord pyrénéen.

L'étude des inclusions fluides sur l'ensemble des faciès (hétérogènes) du gisement permettrait de distinguer sur la grille P-T les différentes conditions de minéralisations de chlorites mise en évidence.