



HAL
open science

Interaction magma-sédiment et impact environnemental d'une intrusion doléritique - Antrim, Irlande du Nord

Morgane Ledevin

► **To cite this version:**

Morgane Ledevin. Interaction magma-sédiment et impact environnemental d'une intrusion doléritique - Antrim, Irlande du Nord. *Géochimie*. 2009. dumas-00453794

HAL Id: dumas-00453794

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00453794>

Submitted on 5 Feb 2010

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.



Année 2008 – 2009

Master 2 Recherche – Terre Solide

LEDEVIN Morgane

**Interaction magma-sédiment et impact
environnemental d'une intrusion doléritique**

Antrim, Irlande du Nord



Portrush Sill, Côte Ouest de la péninsule

Maître de Stage : Nicholas ARNDT, PR CE, LGCA Grenoble

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (LGCA)
Maison des Géosciences, Boite Poste 53
38041 Grenoble cedex 9

Collaborateur : Geological Survey of Northern Ireland (GSNI)

Résumé

Le sill de Portrush, Co.Antrim, en Irlande du Nord, est une intrusion de dolérite associée à la Province Magmatique Nord Atlantique. Mis en place il y a ~ 55 Ma dans les dépôts argileux du Jurassique, il provoque la formation d'une auréole de contact par métamorphisme thermique. Caractériser le sill de Portrush et son interaction avec l'encaissant sédimentaire est essentiel pour évaluer la quantité de gaz toxiques émis par l'auréole et estimer son impact sur l'environnement. Une approche multiméthodes est adoptée, combinant des analyses pétrologiques, pétrographiques et géochimiques. L'étude de terrain a permis de découvrir deux nouvelles unités magmatiques antérieures au sill principal: un sill supérieur, et de nombreuses intrusions mineures de dolérite. Les analyses en éléments majeurs et traces montrent deux processus de contamination des magmas : une assimilation crustale profonde, et une contamination superficielle par circulations fluides. Les données obtenues pour l'auréole de contact révèlent un métamorphisme isochimique de haute température dans les cornéennes (> 660 °C) : la nature argileuse du protolite, pauvre en CO₂, entraîne la libération d'eau uniquement, sans affecter l'environnement. Plus au Sud-Est, l'auréole de Scawt Hill montre un métamorphisme isochimique d'origine différent : l'absence de dégazage toxique est lié à la stabilité des carbonates encaissant à haute température. Ces deux sites montrent que l'impact environnemental lié au dégazage des auréoles de contact dépend essentiellement de la nature des sédiments et du degré de métamorphisme subit.

Abstract

Portrush Sill, Co.Antrim, Northern Ireland, is a dolerite intrusion related to the North-Atlantic Province. It was intruded in Jurassic mudstones about 55 My ago, forming a contact aureole by thermal metamorphism. Describing Portrush Sill and its interaction with sedimentary country rocks is essential to estimate aureole toxic gases emission and its environmental impact. We adopted a multi-method approach, including petrologic, petrographic and geochemistry analyses. The field study revealed two new magmatic units prior to the main sill: the upper sill, and numerous minor dolerite intrusions. Major and trace analyses show two magma contamination process: a deep crustal assimilation, and a superficial fluid circulation contamination. Data obtained for the contact aureole show isochemical high-T° metamorphism within hornfels (> 660 °C): the CO₂-poor shale facies of the protolite leads to only water liberation, without environmental effect. South-Eastward, the Scawt Hill contact aureole also revealed isochemical metamorphism, but from other origins: the lack of toxic gas releasing is due to the high-T° stability of carbonates. Those two intrusions show that environmental impact due to degassing process in aureole contact are essentially dependent on the sediment composition and the degree of peak metamorphism.

Remerciements

Pour commencer, je remercie infiniment Nick Arndt pour m'avoir permis de réaliser ce projet dans un contexte aussi agréable que formateur. Son aide permanente m'a permis d'élargir mes connaissances et de m'épanouir dans un sujet porteur et passionnant.

Cette étude a été soutenue financièrement par le *Geological Survey of Northern Ireland*. En plus de cet aspect matériel, je tiens à remercier sincèrement les chercheurs du GSNI qui m'ont accueillie à bras ouverts dans leur beau pays et m'ont fait découvrir les beautés de la côte Nord. Je salue en particulier Garth, Marc, Paul et Cora, qui m'ont aidée à mieux comprendre la géologie irlandaise (qui abouti souvent à l'étude approfondie des pubs...) et qui ont partagé avec moi des données essentielles à la compréhension de l'étude. Je remercie également l'INPG de Paris, et en particulier France Lagroix, pour la mise à disposition de leur laboratoire et leur participation dans mes analyses. Un grand merci à Charles Aubourg pour le temps précieux qu'il a bien voulu me consacrer. La découverte du monde de l'aimantation a été très enrichissante!

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire qui m'ont permis d'effectuer mes analyses dans une ambiance chaleureuse et conviviale: Merci à Sarah pour sa patience face à mes nombreuses maladresses en chimie...merci à Francis, pour son travail, sa bonne humeur permanente et son soutien moral quotidien lors du broyage manuel des échantillons. Je remercie également Daniel pour son travail, ainsi que Morgane et Bruno pour mon initiation aux techniques analytiques par diffraction X. Je salue également Martine, Julien et Matthieu pour leurs conseils et le matériel qu'ils ont bien voulu me prêter. Merci à Claudie, Claudine et Rodolph qui font tout pour que tout le monde travaille dans de bonnes conditions. Une pensée particulière pour Vincent, qui a sacrifié ses doigts pour polir mes lames et me permettre de finaliser mes analyses.

Les nombreuses discussions dans les couloirs du LGCA et les conseils éclairés de chacun m'ont permis d'avancer durant tout mon stage: merci donc à Catherine, Elisabeth, Olivier, et Manu en particulier pour leurs connaissances en géochimie et en minéralogie.

Je souhaite saluer mes copains de chambrée, Clément le survivant et Christophe le guerrier, qui sont une source de bonne humeur inépuisable !

Une dédicace très spéciale est nécessaire pour mes deux acolytes de M2, sans qui l'année aurait été bien différente: merci à Pierre, mon mini mentor, spécialiste des Alpes et gentillesse incarnée, pour absolument tout ce qu'il a pu faire pour moi ! Et merci à Marion la buveuse de café, toujours bien habillée et future géochimiste pleine de talent, pour tous les moments passés ensemble. Cette année a été riche en expériences.

Un immense merci enfin à ma famille : mes parents, mes deux merveilleux frères et Amandine, pour leur soutien inconditionnel, et sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Et merci à ma marmotte qui supporte mon tempérament si particulier...

Plan du Rapport

Index des figures et annexes	5
Introduction	6
I <u>Contexte Géologique</u>	7
1 – Rappels succincts sur les corps magmatiques intrusifs	7
a) Mise en place d'un complexe intrusif dans le contexte Irlandais	7
b) Nature des roches : nomenclature des magmas et encaissants sédimentaires	7
c) Métamorphisme thermique et auréole métamorphique	8
d) Contamination magmatique et signature géochimique	9
2 – Contexte magmatique en Irlande du Nord	9
a) Les unités magmatiques du Plateau d'Antrim	9
b) Portrush Sill	10
c) Scawt Hill	13
II <u>Etude de terrain et stratégie d'échantillonnage</u>	13
1 – Structure de Portrush Sill	13
2 – Echantillonnage	14
III <u>Méthodes Analytiques</u>	15
1 – Analyse minéralogique multi méthodes	15
2 – Géochimie des éléments MAJEURS sur roche totale	15
3 – Géochimie des éléments TRACES sur roche totale.	15
IV <u>Résultats</u>	16
1 – Caractéristiques pétrologiques des roches	16
a) Les Roches Magmatiques	16
b) Les Contacts Magma-Sédiments	18
c) Les Roches Sédimentaires	18
2 – Compositions géochimiques en éléments MAJEURS des Roches	21
a) Les Roches Magmatiques	21
b) Les Roches Sédimentaires	24
3 – Compositions géochimiques en éléments TRACES des Roches	24
a) Le Site de Portrush	24
b) Le Site de Scawt Hill	27
V <u>Discussions</u>	27
1 – Les trois unités de Portrush et les processus de contamination magmatique	27
2 – Auréole de contact et impact environnemental	30
Conclusion	33
Références	34
Annexes	37

INDEX DES FIGURES & ANNEXES

- p.7 Figure 1: Représentation schématique d'un système magmatique
- p.8 Figure 2: a – Illustration du profil thermique dans une auréole de contact responsable de l'évolution des faciès métamorphiques.
b – Diagramme P-T modifié d'après C.Nicollet
- p.11 Figure 3: Localisation du Sill de Portrush
- p.12 Figure 4: Coupe structurale du Sill de Portrush
- p.13 Figure 5: Echantillonnage et représentation schématique des trois unités du Sill de Portrush.
- p.17 Figure 6: Photographies en microscopie optique des échantillons magmatiques de Portrush.
- p.18 Figure 7: Photographies en microscopie optique de 2 échantillons sédimentaires de Portrush.
- p.19 Figure 8: Auréole réactionnelle autour d'un minérale de gedrite
- p.20 Figure 9: Photographies en microscopie optique des échantillons de Scawt Hill
- p.22 Figure 10: Tableaux des analyses en éléments majeurs sur roche totale.
- p.23 Figure 11: (a) diagramme de classification des magmas, d'après Cox, Bell & Pankhurst (1979).
(b) diagramme de Harker (1909) appliqué aux roches magmatiques
(c) diagramme de Harker appliqué aux roches sédimentaires
- p.23 Figure 12: Diagramme de l'évolution des compositions en éléments majeurs en fonction de la distance à la première intrusion dans le profil sédimentaire de Portrush.
- p.25 Figure 13: Spectres REE et multiéléments pour les différents sites et roches échantillonnées.
- p.26 Figure 14: Diagramme de l'évolution des anomalies en fonction de la distance à la première intrusion dans le profil sédimentaire de Portrush.
- p.26 Figure 15: Diagramme des rapports liés aux anomalies en Li, Ba et Th en fonction de l'anomalie en Nb et Ba.
- p.31 Figure 16: Modèle de diffusion thermique modifié d'après Best, 2003.
- p.37 Annexe 1: Analyse des Assemblages minéralogiques par diffraction X.
- p.39 Annexe 2: Analyse microsonde des phases minérales inconnues.
- p.40 Annexe 3: Analyses d'aimantation rémanente.
- p.41 Annexe 4: Analyses sur roche totale en éléments majeurs, Protocole, Résultats, Calibration.
- p.45 Annexe 5: Analyses sur roche totale en éléments traces, Protocole, Références.

Introduction

De nombreux changements climatiques et extinctions de masse sont reconnues aujourd'hui comme étroitement corrélées à l'apparition de grandes provinces magmatiques, et au dégazage massif de volatils toxiques qui leur est associé [Renne et al., 1995 ; Wignall, 2001 ; Courtillot et Renne, 2003 ; Ernst et al., 2005 ; Saunders, 2005; Cohen & Coe, 2007]. Svensen et al. (2007), puis Ganino (2008), proposent une approche nouvelle dans ce domaine, en s'intéressant essentiellement au dégazage des roches sédimentaires dans l'auréole de contact autour des provinces. Les magmas, en intrusion dans le domaine continental, interagissent thermiquement avec les sédiments, et le métamorphisme associés peut engendrer la libération de grandes quantités de gaz nuisibles pour l'environnement (e.g. CO₂, sulfures, méthane) [Svensen et al., 2007 ; Ganino, 2008 ; Ganino & Arndt, 2008]. Ce dégazage massif peut décupler la quantité de volatils produits par le magma [Self et al., 2006 ; Ganino, 2008], faisant du volcanisme intraplaque une source de perturbation importante pour le climat [Cohen & Coe, 2007 ; Svensen et al., 2007] et une menace majeure pour la biodiversité [Wignall, 2001 ; Courtillot et Renne, 2003].

A la transition Paléocène-Eocène, il y environ 55 Ma [Rohl et al., 2000 ; Farley & Eltgroth, 2003], le Terre enregistre un maximum thermique mis en place de manière brutale et accompagné de nombreux désastres climatiques et écologiques [Kennett & Scott, 1991 ; Thomas & Shackelton, 1996 ; Tripathi & Elderfield, 2005 ; Zachos et al., 2005]. Des études ont montré que 1500 à 2000 Gt de CO₂ et de méthane ont été relâchées dans l'atmosphère [Svensen et al., 2004]. Dans l'Atlantique Nord, c'est à cette période que le rifting se produit, après plusieurs millions d'années de volcanisme lié au panache Islandais et la formation de la Province Magmatique Nord Atlantique. Cette concordance temporelle indiquerait une origine volcano-sédimentaire pour le maximum thermique Paléocène-Eocène (PETM) [Schmitz et al., 2004 ; Storey et al., 2007].

En Irlande du Nord, le plateau basaltique d'Antrim est un reliquat de cette province, mis en place entre -61,9 +/- 0,4 Ma et -59 +/- 0,4 Ma [Comm. Pers. Mc Kenna, 2008 ; Ganerød et al., 2008], et est recoupé par de nombreuses intrusions en profondeur [Coulon, 2003 ; Lyle, 2003 ; GSNI, 2004]. Le sill de Portrush en particulier, est une intrusion tardive de dolérite qui se met en place après les grands évènements effusifs du plateau [Hawkes & Wilson, 1975 ; GSNI, 2004 ; McKenna, 2008, soumis]. Le but de cette étude est de tester l'approche proposée par Svensen et al., (2007) et Ganino (2008), c'est-à-dire de caractériser au mieux l'interaction entre le magma du sill et son encaissant sédimentaire, afin de déterminer les réactions en jeu et leur impact potentiel sur l'environnement : dans quelle mesure ont-ils pu contribuer au PETM ?

L'étude de terrain m'a permis de mettre en évidence une structure de l'intrusion plus complexe que celle décrite dans les études antérieures [Hawkes & Wilson, 1975]. Une approche multiméthodes est nécessaire pour caractériser chacune des unités du sill (nature du magma, contamination), évaluer le métamorphisme thermique dans les sédiments et déterminer l'impact environnemental de ce métamorphisme. La pétrologie est abordée par une étude en microscopie

optique des roches, et précisée par des analyses en diffraction X et microsonde électronique, et par des mesures d'aimantation rémanente. L'approche géochimique consiste à étudier la composition des roches par des analyses en éléments majeurs et traces sur roche totale.

I Contexte géologique

1 - Rappels succincts sur les corps magmatiques intrusifs

a) *Mise en place d'un complexe intrusif dans le contexte Irlandais*

L'Irlande se situe dans un contexte volcanique très particulier qui couple la présence d'une dorsale médio-océanique et d'un panache mantellique à moins de 1300km au Nord-Ouest de ses côtes [Coulon, 2003 ; Sigmundsson, 2006]. Le panache joue un rôle essentiel dans la mise en place du plateau volcanique d'Antrim et des intrusions associées [White & McKenzie, 1995 ; Scarrow et al., 2000 ; Landes et al., 2007]. La remontée de chaleur asthénosphérique bombe la lithosphère, place la zone en contexte extensif, et provoque la fusion partielle de roches mantelliques [Coffin & Eldhom, 1993a ; Courtillot et al., 1999 ; Pirajno, 2004]. Le liquide produit, moins dense que son encaissant, remonte vers la surface à travers un système de plomberie magmatique complexe (Fig. 1) et corrélé aux fracturations crustales. Comme pour le site de Portrush, le magma n'atteint pas toujours la surface et cristallise en profondeur : on parle de complexe **intrusif**. Le refroidissement lent permet la croissance de minéraux gros, visibles à l'œil nu, sauf à l'approche du contact avec l'encaissant où la roche magmatique est dite **figée** (texture fine). La forme spécifique de l'intrusion conditionne son appellation : les **dykes** sont des conduits verticaux, tandis que les **sills** sont des conduits horizontaux, parallèles à la stratification déjà en place [Kavanagh et al., 2006]. La profondeur de mise en place est variable (de la centaine de mètres à plusieurs kilomètres).

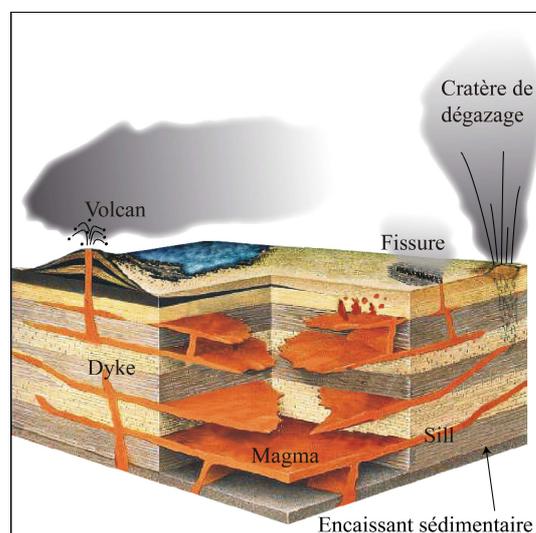


Figure 1 : Représentation schématique d'un système magmatique (C. Ganino, 2008, modifié d'après une Comm. pers. de Svensen)

b) *Nature des roches : nomenclature des magmas et encaissants sédimentaires*

Un magma est défini en fonction de son mode de mise en place (intrusif ou effusif), de ses propriétés chimiques (composition en éléments majeurs et traces) et physiques (viscosité, température) [Cox et al., 1979; McBirney, 1984 ; Hess, 1989]. Dans le cas de l'Irlande, les roches étudiées sont des **dolérites**. Ces roches intrusives sont l'équivalent des basaltes et gabbros en composition (cf. Partie III-2-b), mais différent par une taille de grain intermédiaire (0,06 à 2mm) [Lyle, 2003]. La température du magma à l'origine de ces roches avoisine les **1200°C**. La mise en place d'une intrusion à haute température dans un milieu froid provoque des changements physico-chimiques dans l'encaissant sédimentaire [Einaudi & Burt, 1982 ; Meinert, 1992]. Le **protolite**

désigne la roche sédimentaire originelle, c'est-à-dire non affectée par l'intrusion. Le terme **cornéenne** (ou **hornfels**) est utilisé pour les sédiments argileux métamorphisés. Si le protolite est essentiellement composé de carbonates, sa forme recuite est appelée **marbre**. Enfin, lors d'un métamorphisme particulièrement intense, les carbonates peuvent disparaître au profit d'une roche silicatée particulière nommée **parapyroxénite** ou **skarn**.

c) Métamorphisme thermique et auréole métamorphique

Le corps intrusif perturbe son encaissant sédimentaire par un apport brutal de chaleur. Lors du rééquilibrage thermique, la chaleur diffuse à travers la zone de contact, provoquant un métamorphisme local autour de l'intrusion : on parle d'**auréole de contact**, ou auréole métamorphique [Ganino, 2008 ; Kerrick, 1991]. La taille de l'auréole dépend de nombreux paramètres comme la taille de l'intrusion, sa température de mise en place, et la température de l'encaissant [Winkler, 1965]. Lorsque les réactions qui ont lieu sont isochimiques, le métamorphisme se traduit par des variations de texture, par l'apparition de nouveaux minéraux, et par la libération d'eau essentiellement. Les compositions chimiques des roches sont conservées, il n'y a pas de **métasomatisme**. Ces réactions sont conditionnées par le gradient thermique autour de l'intrusion et la pression n'intervient pas ou peu compte tenu de la faible profondeur des structures. Lorsque le **métamorphisme thermique** n'est pas isochimique, les roches peuvent perdre de la matière en émettant des volatils dont la nature et la quantité dépendent du protolite [Svensen et al., 2004 ; Self et al., 2006 ; Ganino, 2008 ; Ganino & Arndt, 2009].

Au sein de l'auréole de contact, les modèles de diffusion de la chaleur permettent de montrer que le gradient thermique est extrêmement fort aux abords du contact, puis décroît rapidement quand on s'en éloigne (Fig. 2a) [Best, 2003]. Le degré de métamorphisme associé varie en intensité en fonction de la distance à l'intrusion, entraînant une zonation concentrique des changements minéralogiques observés dans l'auréole. Pour les roches silicatées, l'apparition des nouvelles phases minérales permet de définir quatre faciès principaux pour le métamorphisme de

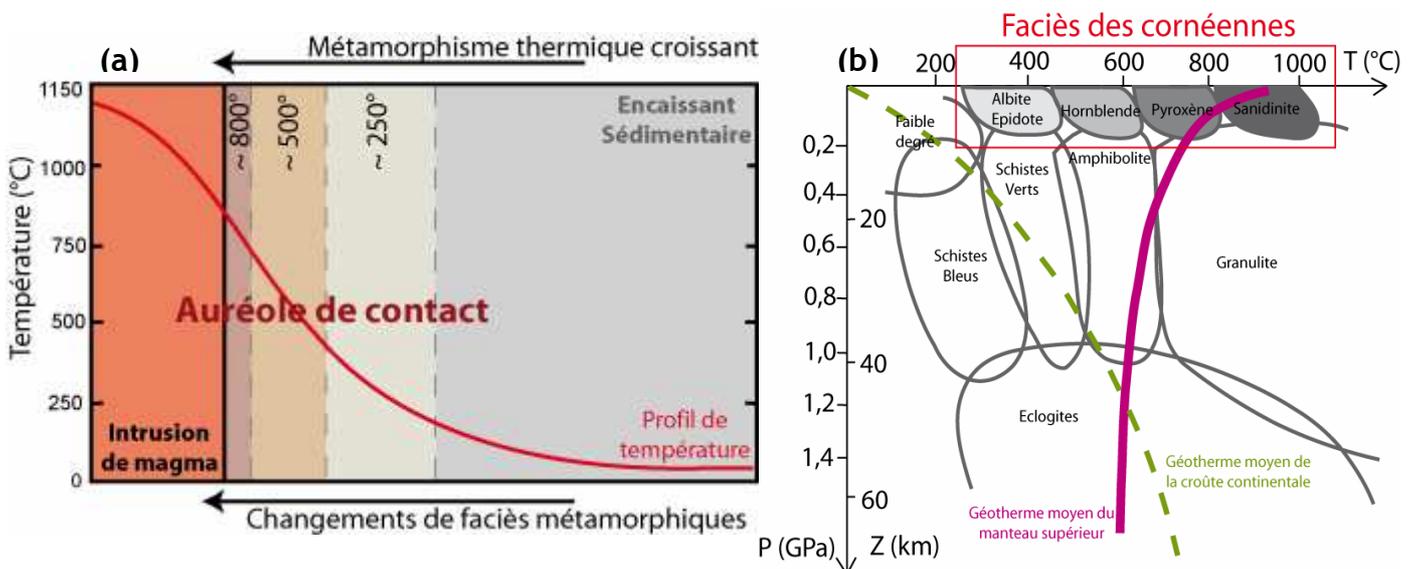


Figure 2 : a – Illustration du profil thermique dans une auréole de contact responsable de l'évolution des faciès métamorphiques. b – Diagramme P-T modifié d'après C.Nicollet (cours en ligne sur les roches métamorphiques : <http://christian.nicollet.free.fr/page/Figures/1.html>).

contact. Chaque faciès correspond à un domaine de stabilité P-T qui lui est propre (Fig. 2b): le faciès cornéenne à **albite-épidote** (> 220 °C), le faciès cornéenne à **hornblende** (> 420 °C), le faciès cornéenne à **pyroxène** (> 620 °C) et le faciès ultra haute température, **sanidinite**, qui intervient à plus de 800°C [Winkler, 1965 ; Turner, 1968]. La paragenèse des roches est un bon indicateur de l'intensité du métamorphisme, car elle permet de contraindre les conditions rencontrées dans l'auréole de contact [Deer, Howie & Zussman, 1992].

d) Contamination magmatique et signature géochimique

Lors de leur formation et de leur mise en place, les magmas peuvent interagir avec leur environnement et subir des changements dans leur composition chimique à travers différents processus de contamination. Les évidences de tels phénomènes sont particulièrement visibles au niveau des compositions en éléments traces des roches magmatiques analysées. Depuis leur site de fusion, et lors de leur remontée, les magmas peuvent interagir avec la croûte continentale et assimiler des fragments de roches de l'encaissant. La croûte étant 50 à 100 fois plus riche en éléments traces que les magmas basaltiques, un mélange des deux unités montrera donc une empreinte forte sur le spectre multiéléments des roches [Hofman, 1988 ; Taylor & McLennan, 1985]. Cette **contamination crustale** profonde se traduit notamment par un enrichissement en Terres Rares (REE) de l'ensemble du liquide magmatique, et par un déficit relatif en niobium (Nb) et tantale (Ta), et un excès en plomb (Pb), à l'image de la composition de la croûte. L'anomalie sera plus ou moins marquée en fonction du degré de contamination, qui dépend entre autre du temps de résidence du magma dans la croûte. Une autre source de contamination concerne la présence de fluides circulants aux abords du contact entre le magma cristallisé et son encaissant. Les alcalins et alcalino-terreux en particuliers sont facilement mobilisables par les fluides, qui les captent dans le sédiment et les redistribuent aux roches avoisinantes [Taylor & McLennan, 1985]. Le sédiment possède des caractéristiques chimiques propres liées à son origine (marine ou continentale), ce qui conditionne la nature du signal de la **contamination par circulations fluides** observé dans le spectre multiéléments du magma. Ce phénomène est tardif, local et non pénétratif, il n'affecte pas le cœur de l'intrusion. L'étude des spectres multiéléments permet de retrouver le type de contamination ayant affecté le magma.

2 – Contexte magmatique en Irlande du Nord

a) Les unités magmatiques du Plateau d'Antrim

Au Crétacé Supérieur et au début du Paléocène, la région Nord Atlantique voit l'émergence d'un point chaud à la base de la lithosphère sous l'actuelle Islande. Cette activité entraîne la production de larges volumes de magmas, formant notamment la Province Magmatique Nord Atlantique [White, 1989 ; White & McKenzie, 1995 ; Ernst, 2005]. L'influence du panache permet l'extraction de flux de laves dans des zones lointaines, comme à l'Ouest du Groënland, au Nord Ouest de l'Ecosse et en Irlande du Nord [Ritchie et al., 1999 ; GSNI, 2004]. Vers - 65 Ma, toute la région passe en dynamique extensive sous l'effet de la divergence des plaques Nord-américaine et

Eurasienne. Le rifting et l'ouverture de l'Atlantique Nord se produiront plus tard vers 55 Ma [White 1989 ; GSNI, 2004]. Durant son histoire, le panache Islandais montre une activité irrégulière, avec un pulse majeur à - 62 Ma, et deux plus récents à - 59 et - 55 Ma respectivement [GSNI, 2004].

En Irlande du Nord, cette activité a permis de former le Plateau d'Antrim qui regroupe une série de terrains magmatiques très étendus, « the Antrim Lava Group », et de nombreux complexes intrusifs [Tilley, 1929, 1933 ; Hawkes & Wilson, 1975 ; Lyle, 2003 ; GSNI, 2004 ; Ganerød et al., 2008]. Les évènements effusifs sont classés en deux groupes: les « lower basalts », datés à - 61,9 +/- 0,4 Ma, et les « upper basalts », datés à - 59 +/- 0,4 Ma [Comm. Pers. Cora McKenna, datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, 2008]. Ces deux formations correspondent aux pics d'activité du panache islandais. Le Plateau présente une extension sur près de 4000km² et une épaisseur d'au moins 700m d'après certains forages [McKenna et al., 2008, soumis]. Les coulées magmatiques et le sous bassement sédimentaire sont recoupés par des complexes intrusifs locaux de type dykes, sills, et dômes. Sur la côte Nord du pays, l'impressionnant sill de Fair Head montre par exemple une intrusion massive de dolérite à olivine recoupant plusieurs formations sédimentaires du Carbonifère au Crétacé il y a 60,2 +/- 0,6 Ma [Comm. Pers. Cora McKenna, datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, 2008]. A l'Ouest et au Sud de cette zone respectivement, deux autres intrusions de dolérites, Ballintoy et Scawt Hill, se mettent en place il y a ~ 60 Ma dans les craies à silex du Crétacé Supérieur [GSNI, 2004 ; Tilley, 1927, 1933, 1937]. Au Sud du pays, des complexes intrusifs majeurs recourent l'ensemble des formations magmatiques anciennes il y a près de 56 Ma. Les centres magmatiques de Slieve Gullion et Mourne Mountains montrent ainsi que le volcanisme lié au panache islandais fonctionne encore après ses phases d'activité majeures, c'est-à-dire après - 58 Ma [GSNI, 2004].

Ce magmatisme tardif est ciblé comme élément potentiellement déclencheur de la crise Paléocène-Eocène [Ref in. Storey et al., 2007]. Caractériser l'interaction magma-sédiment lors de la mise en place des intrusions est essentiel pour établir une telle causalité. Cette étude s'intéresse en particulier au Sill de Portrush, et s'attache à (1) décrire l'intrusion et les roches qui la composent, (2) étudier l'auréole métamorphique dans l'encaissant sédimentaire et (3) déterminer quel impact environnemental on peut attendre d'un tel évènement.

b) Portrush Sill

Le Sill de Portrush fournit un site d'étude privilégié situé sur la côte Nord de la contrée d'Antrim (Fig. 3a). Kirwan [cité par Hawkes & Wilson, 1975] avait reconnu dès 1799 que les roches de Portrush étaient magmatiques. Durant le 19^{ème} siècle, l'origine de ces magmas a largement fait débat au sein de la communauté scientifique mondiale, alors divisée en deux entre les Neptunistes et les Plutonistes. Cet attrait scientifique pour le sill de Portrush a permis le classement en réserve naturelle du site. L'étude la plus complète à ce jour a été réalisée par Hawkes & Wilson en 1975. L'intrusion de dolérite de Portrush s'est mise en place dans les sédiments argileux fossilifères du Jurassique (formation Waterloo), où de nombreuses ammonites sont référencées [Hawkes & Wilson, 1975 ; Lyle, 2003 ; GSNI, 2004].

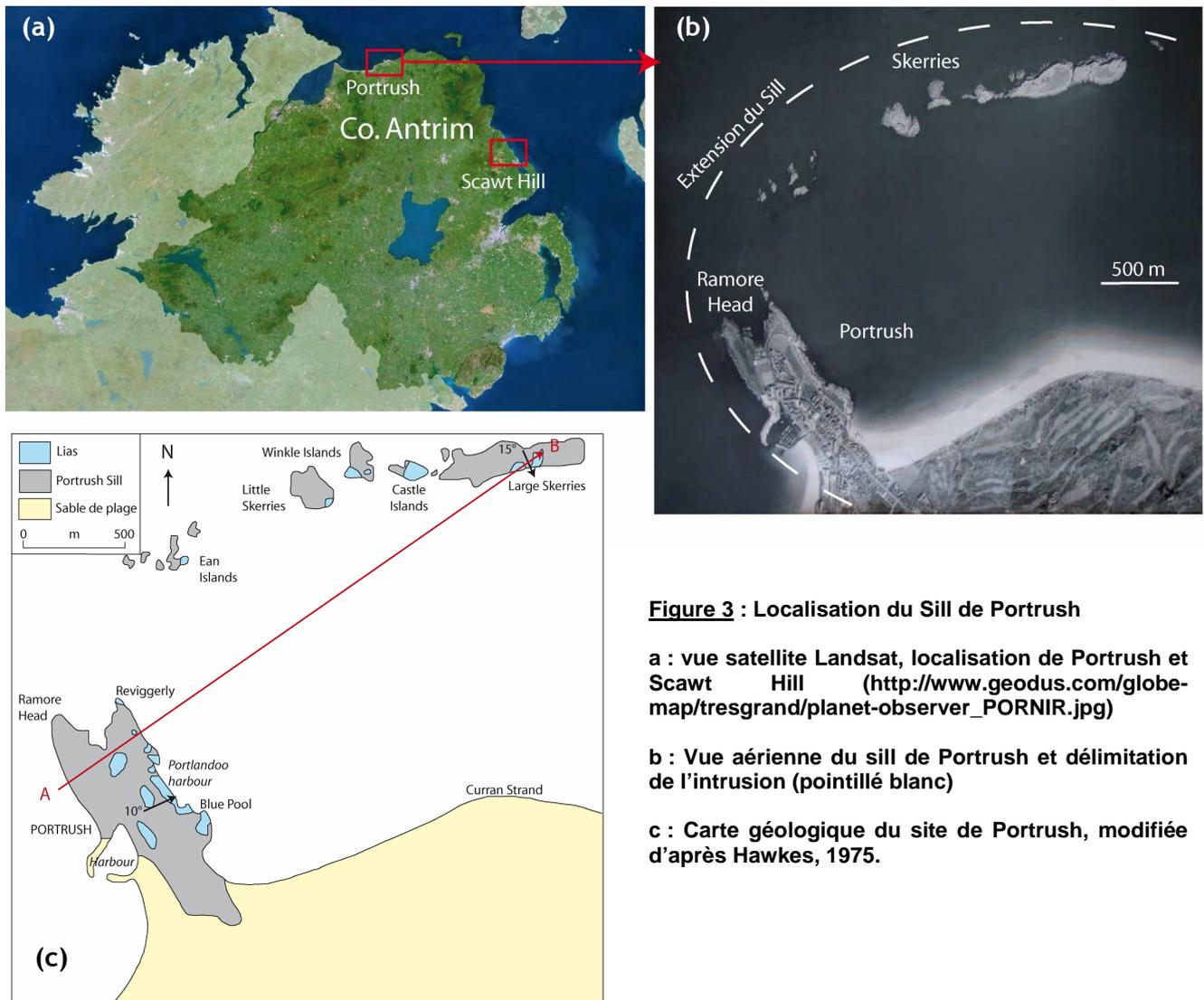


Figure 3 : Localisation du Sill de Portrush

a : vue satellite Landsat, localisation de Portrush et Scawt Hill (http://www.geodus.com/globe-map/tresgrand/planet-observer_PORNIR.jpg)

b : Vue aérienne du sill de Portrush et délimitation de l'intrusion (pointillé blanc)

c : Carte géologique du site de Portrush, modifiée d'après Hawkes, 1975.

La datation de l'intrusion donne un âge à $- 57,1 \pm 0,2$ Ma d'après Bergman, Phillips et Allen en 2003 (comm.pers. for the GSNI in « The Geology of Northern Ireland », 2004). Cet âge a récemment été revu à la baisse par la datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de Cora McKena en 2008, qui propose un âge à $- 54,9 \pm 0,6$ Ma (Comm. pers.). Ces données indiquent une mise en place du sill postérieure aux laves du Plateau d'Antrim. Un site en particulier confirme cette chronologie : le vent magmatique de White Rock, cheminée de dégazage associée à l'activité du sill de Portrush. Cette structure volcanique se compose de basaltes vacuolaires contenant des zéolites sous forme de xénolites. L'apparition de ces minéraux aluminosilicatés nécessite des conditions de pression et température élevées [Adair, 1990]. Après la mise en place de la deuxième série volcanique du Plateau d'Antrim, les upper basalts, ces conditions sont réunies à la base de la pile. La présence de ces zéolites dans le vent implique la mise en place du sill de Portrush après les Upper Basalts, ce qui est cohérent avec l'âge proposé par McKena.

L'intrusion de Portrush est l'une des plus accessibles d'Irlande. Elle forme la péninsule qui sert de sous bassement à la ville de Portrush (orientation N-NW), son extrémité Ouest forme la pointe

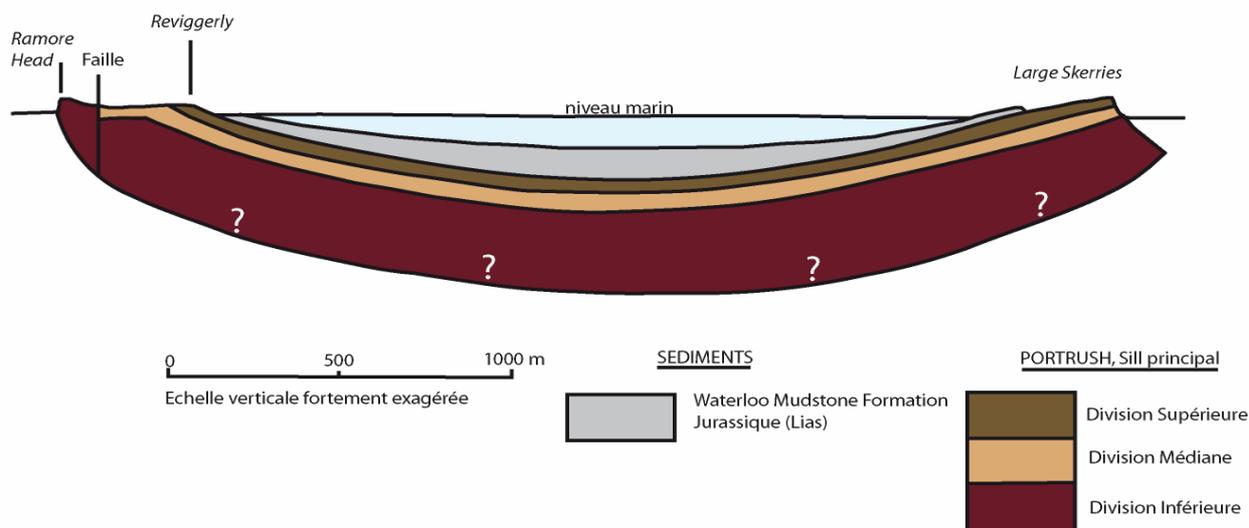


Figure 4 : Coupe structurale du Sill de Portrush, modifiée d'après Hawkes, 1975, et réalisée au niveau du trait de coupe A-B de la figure 3c. La limite inférieure du sill est inconnue et l'échelle verticale est volontairement exagérée.

de Ramore Head, et son extension au Nord se poursuit à 2km au large par l'alignement E-W des îles Skerries (Fig. 3b et 3c). La base du sill n'affleure pas, mais son épaisseur a été estimée à au moins 45m d'après le GSNI (2003), voire à plus de 60m au dessus du niveau de la mer d'après Hawkes & Wilson (1975). L'étude géométrique a montré une forme générale du sill en coupole à pentes douces (<10-15°). On parle aussi de forme lopolithique, ou bassin allongé, avec un plongement axial léger vers le S-E.

La minéralogie de l'intrusion a été particulièrement détaillée par Hawkes & Wilson (1975), qui définissent trois divisions principales au cœur du sill (Fig. 4) : (1) la division supérieure correspond au contact avec les sédiments et se caractérise par une zone figée étroite (<20 cm) dans la roche magmatique. La dolérite est à grains fins (<0,01mm) sur les premiers centimètres et passe progressivement à une texture ophitique plus grossière jusqu'à 7m au-delà du contact. La proportion en olivine est faible avec seulement 4% par rapport aux autres constituants de la roche. (2) La division médiane, sur les 23 à 24 m suivants, se compose d'une matrice doléritique où l'olivine est rare. Les grains sont grossiers mais inférieurs au centimètre et Hawkes & Wilson (1975) notent 50 à 60% de constituants felsiques. Cette matrice est tâchée par de multiples nodules de constituants mafiques, marquant une ségrégation au cœur de l'intrusion. (3) Enfin, la division inférieure s'étend sur les 27 derniers mètres jusqu'au niveau de la mer, et se compose de dolérite plus riche en olivine (~12%). Sa texture est ophitique et les grains sont grossiers (jusqu'au centimètre). Dans l'ensemble de ces trois divisions, la composition en minéraux varie principalement au niveau de l'olivine. Le reste des constituants représente en moyenne 50 à 60% de plagioclases, 20 à 30% de pyroxènes et 2 à 6% d'oxydes.

Hawkes & Wilson (1975) décrivent le sédiment liasique comme étant recuit sur près de 8m au-delà du contact. Cette donnée est similaire à la valeur proposée par le GSNI (2004). Les

cornéennes sont composées de pyroxènes, oxydes, pyrrhotite et cordiérite principalement, pris dans une matrice quartzo-feldspathique à grains fins (<50µm).

Les anciennes études de l'intrusion de Portrush s'inscrivent essentiellement dans une approche pétrologique fine des unités en place. Mon but est de revisiter cette approche, en incorporant les outils communs de la géochimie et en les appliquant au problème essentiel de l'impact environnemental d'une telle intrusion. Dans cette optique, une dimension spatiale doit être envisagée: l'étude le long d'une coupe dans l'auréole de contact est nécessaire pour mettre en évidence d'éventuelles variations de compositions (chimique et minéralogique) et caractériser les réactions métamorphiques en jeu. Une approche structurale a donc été menée pour optimiser la stratégie d'échantillonnage, révélant de nouvelles unités aux abords du sill.

c) Scawt Hill

Une seconde intrusion est étudiée selon les mêmes critères que pour Portrush Sill, afin de pouvoir évaluer l'importance de la nature du protolite sédimentaire dans le métamorphisme de contact et le dégazage associé. L'intrusion de Scawt Hill, situé au S-E de Portrush, proche de la ville de Ballygalley (Fig. 3a), s'élève à plus de 30m au-dessus du plateau d'Antrim. Il se compose de dolérite à olivine en intrusion dans les craies à silex du Crétacé. L'auréole de contact a été largement étudiée par Tilley (1929, 1933, 1937). Il décrit une zone exogène, loin du contact, où les carbonates sont relativement purs, une zone endogène, proche du contact, où les carbonates sont recristallisés en matrice granulaire calcitique pour former les marbres, et une zone hybride, au contact de la roche magmatique (< 60 cm), où le sédiment est entièrement métamorphisé en roche calco-silicatée de type skarn, ou parapyroxénite.

II Etude de terrain et stratégie d'échantillonnage

1 – Structure de Portrush Sill

Lors de la mission de terrain, le sill de Portrush a montré une complexité nouvelle où trois unités se distinguent (Fig. 5). (1) La première correspond au **sill principal** décrit par Hawkes & Wilson (1975). Les faibles pentages rendent difficile l'appréciation des épaisseurs, mais on y retrouve les trois divisions (supérieure, médiane et inférieure) dans les mêmes proportions qu'énoncées précédemment. (2) Au dessus de cette unité, à plus de 10 m du contact avec les sédiments, une seconde formation magmatique est mise en évidence. Cette intrusion est désignée sous l'appellation **sill supérieur**. L'épaisseur de cette unité n'a pu être déterminée : sa continuité latérale est masquée sous une plage de sable et son extension supérieure s'enfonce sous la ville de Portrush. (3) La dernière zone observée se situe entre les deux sills, et comprend de nombreuses intrusions mineures de dolérite intercalées au cœur des sédiments. Ces intrusions apparaissent à partir de 6 m au dessus du sill principal et se poursuivent vers le haut jusqu'à recouper le sill supérieur. Leur épaisseur varie de la dizaine de centimètres jusqu'au mètre. Il faut noter que sur les îles Skerries on ne retrouve pas le sill supérieur, tandis que plusieurs **intrusions doléritiques** sont à noter.

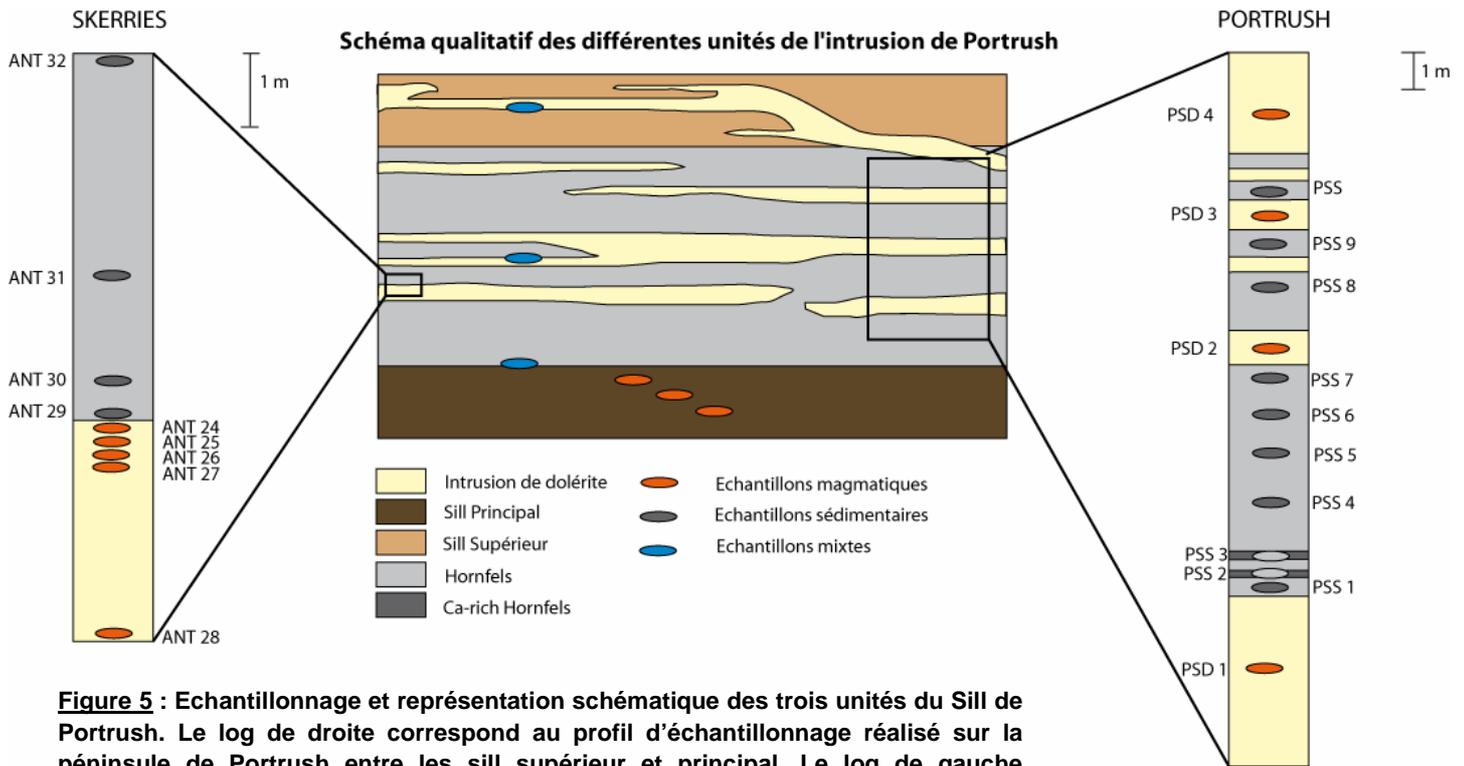


Figure 5 : Echantillonnage et représentation schématique des trois unités du Sill de Portrush. Le log de droite correspond au profil d'échantillonnage réalisé sur la péninsule de Portrush entre les sill supérieur et principal. Le log de gauche correspond au profil réalisé sur les îles Skerries autour d'une intrusion doléritique.

2 – Echantillonnage

Pour étudier le sill principal, en minéralogie, texture et composition chimique, 3 échantillons sont prélevés au cœur de la formation à Portrush, et un est pris en partie inférieure du sill sur les îles Skerries (Fig. 5). Un profil sur les 10 premiers mètres de la pile sédimentaire est réalisé afin de caractériser au mieux l'auréole de contact liée à l'intrusion : mon but est de rechercher une évolution potentielle de la minéralogie et des compositions chimiques en fonction de la distance au contact. Aucun protolite (sédiment en dehors de l'auréole) n'a pu être récolté en raison de la présence des infrastructures. Cette auréole est rendue plus complexe par la présence des multiples intrusions de dolérite à partir de ~ 6 m au-delà du contact. Des roches issues de plusieurs intrusions sont collectées pour étudier leurs caractéristiques pétrologiques et chimiques. Sur les îles Skerries, un profil plus complet est effectué sur une des intrusions afin d'analyser précisément son effet sur l'encaissant. Il comprend 4 échantillons sédimentaires et 5 magmatiques, échelonnés de part et d'autre du contact. Le sill supérieur est échantillonné au niveau du contact avec les intrusions de dolérite qui le recoupent. Deux autres contacts sont ciblés, entre le sill principal et les sédiments, et les intrusions doléritiques et les sédiments. Pour ces trois derniers échantillons, seules des observations en microscopie optique sont possibles : la séparation des deux types de roches présentes est impossible, et aucune analyse chimique ne sera proposée dans ce cas.

Le site de Scawt Hill est choisi en parallèle pour comparer son auréole métamorphique à celle de Portrush. Un seul échantillon magmatique est prélevé. Un profil de 6 échantillons est réalisé dans la pile sédimentaire en s'éloignant du contact jusqu'à plus de 3 m de l'intrusion.

III Méthodes Analytiques

1 – Analyse minéralogique multi méthodes

Une partie des échantillons est montée en lames couvertes à l'atelier de lamellage du LGCA, Grenoble, le reste en lames polies non couvertes au Centre Géologique Terrae Genesis dans le massif vosgien. Une observation fine au microscope polarisant permet de déterminer les assemblages minéralogiques et les textures des roches de chaque site échantillonné. Pour les roches du profil sédimentaire de Portrush, une approche complémentaire par diffraction X est nécessaire pour confirmer les observations : de nombreux minéraux sont difficiles à déterminer compte tenu de leurs propriétés optiques ou de leur taille trop petite. Pour cette analyse, les échantillons sont réduits manuellement en poudre grossière dans une enclave en alliage de fer-nickel, puis mécaniquement en poudre fine ($< 80 \mu\text{m}$) dans un broyeur à agathes à l'atelier de broyage du LGCA. Les poudres sont ensuite placées sur un montage permettant le passage au spectromètre par diffraction X au LGCA, Grenoble (Annexe 1). Une dernière phase inconnue a nécessité une analyse monominérale par microsonde Cameca SX 50 (Annexe 2). Les lames sont polies manuellement à $3 \mu\text{m}$ puis $1 \mu\text{m}$, et métallisées à l'ENSEEG de Grenoble avant le passage en machine au LGCA, Grenoble. Enfin, des analyses d'aimantation rémanente ont été réalisées à l'Observatoire du Parc Saint-Maur, Paris, pour étudier la composition des roches en minéraux magnétiques (Annexe 3).

2 – Géochimie des éléments MAJEURS sur roche totale

Une partie des poudres est utilisée pour les analyses en éléments majeurs sur roche totale. L'ensemble des poudres est séché avant manipulation pour s'affranchir des teneurs en eau atmosphérique. La mise en solution des roches suit la méthode adaptée de Cotten et al. (1995) décrite en Annexe 4a. Les étapes de préparation et les mesures de perte au feu (LOI) sont réalisées en salle blanche du LGCA, Grenoble. L'analyse se fait sur l'ICP-AES du LGCA et les résultats sont donnés en pourcentages normalisés de poids d'oxyde. L'erreur sur les mesures est estimée inférieure à 5 %. Les standards utilisés sont donnés en annexe 4c.

3 – Géochimie des éléments TRACES sur roche totale

La dissolution des poudres séchées issues des échantillons, et les manipulations diverses se font dans la salle blanche du LGCA, Grenoble, d'après la méthode décrite en Annexe 5a. Les sédiments sont placés en bombes pour s'affranchir de la présence potentielle de minéraux réfractaires. Les roches magmatiques, supposées « pures », sont attaquées uniquement en béchers savillex, et les solutions préparées sont analysées sur l'ICP-MS du LGCA. Les résultats obtenus sont donnés en ppm (partie par million = 10^{-6} g) avec une erreur $< 5 \%$. Cette valeur est valable pour la plupart des éléments mesurés, à l'exception de ceux dont la concentration est proche de la limite de détection de la machine, comme le phosphore (P) et le cadmium (Cd). Les teneurs en éléments traces sont normalisées par rapport à la composition du manteau primitif

d'après McDonough (1995). Les teneurs en terres rares (ou REE) sont normalisées par rapport aux valeurs chondritiques d'après Evensen et al. (1978) (Annexe 5b).

IV Résultats

1 – Caractéristiques pétrologiques des roches

a) Les Roches Magmatiques

Le Sill principal de Portrush montre une texture gabbroïque caractéristique mais inconstante sur toute l'intrusion (Fig. 6a). Dans les trois divisions du sill décrites précédemment, les assemblages minéralogiques observés sont cohérents avec ceux décrit par Hawkes & Wilson (1975) : ~ 60 % de plagioclases, 20 à 30 % de clinopyroxènes et 3 à 5 % d'oxydes. La distinction entre les trois divisions du sill se situe au niveau des textures, taille des grains et de la présence plus ou moins importante d'olivine. La division supérieure correspond à la zone figée au contact du métasédiment, et montre une texture amorphe à grains extrêmement fins (quelques μm). Cette zone contient des xénolithes de plagioclases parfois accompagnés d'olivine. Sur le terrain, la zone figée apparaît avec une épaisseur étonnamment fine compte tenu de la taille du sill : à 20 cm à peine au-delà du contact, la texture de la roche magmatique devient grenue à gros cristaux centimétriques.

La division moyenne du sill est à texture gabbroïque avec des minéraux de taille importante. Les plagioclases se présentent en baguettes longues ($> 1 \text{ mm}$) et larges ($> 0,5 \text{ mm}$), et les clinopyroxènes et oxydes atteignent des tailles millimétriques. Dans les interstices, l'olivine (~ 5 %) se présente essentiellement sous sa forme altérée (iddingsite). Dans la division inférieure du sill, les olivines sont plus abondantes (~10 à 15 % de la lame) et de taille importante ($> 2 \text{ mm}$). L'altération est localisée aux fissures dans le minéral. Les pyroxènes et plagioclases sont de taille millimétrique.

Le sill supérieur de Portrush (Fig. 6c), à texture gabbroïque, a une composition plus riche en olivine que le sill principal (~ 20 %) et en clinopyroxènes ($> 30 \%$). Les plagioclases représentent toujours l'essentiel de la roche ($> 50 \%$) et sont en baguettes de taille moyenne ($< 1 \text{ mm}$). Les oxydes sont en phase largement minoritaire ($< 1 \%$). La taille des grains reste millimétrique sur toute la lame.

Les petites intrusions de dolérite entre les deux sills sont hétérogènes en termes de texture et de composition minéralogique (Fig. 6b). Deux formes particulières sont reconnaissables. (1) La première montre une texture microlithique fine où une matrice homogène de plagioclases en baguettes (70 %), de pyroxènes (10-15 %) et d'oxydes (~ 5 %) (tous de taille micrométrique) baignent des xénolithes éparses. Ces xénolithes sont des baguettes de plagioclases plus développées ($< 0,5 \text{ mm}$) parfois associées à des minéraux d'olivine. (2) La seconde forme est plus grossière avec une texture gabbroïque où les minéraux sont subautomorphes et de taille millimétrique. L'assemblage minéralogique est similaire avec près de 70 % de plagioclases, 10 à 20 % de clinopyroxènes et près de 7 % d'oxydes. Les olivines représentent 5 % de la roche et se retrouvent en tant que constituants de la matrice. Les dolérites du profil réalisé dans une intrusion

des îles Skerries montrent une évolution mixte entre ces deux descriptions : loin du contact avec l'encaissant, la texture est de type 2. En se rapprochant du contact, elle évolue pour devenir microlithique. Le long du contact, la texture magmatique se perd partiellement et les minéraux montrent un degré d'altération important.

L'intrusion de Scawt Hill est similaire aux roches constitutives du sill principal de Portrush. La texture est gabbroïque avec des minéraux de taille inférieure au millimètre, et l'assemblage minéralogique montre près de 60 % de plagioclases en baguettes, 20 à 30 % de clinopyroxènes, 5 à 10 % d'olivines (et de sa forme altérée), et environ 5 % d'oxydes (Fig. 9a, voir plus loin).

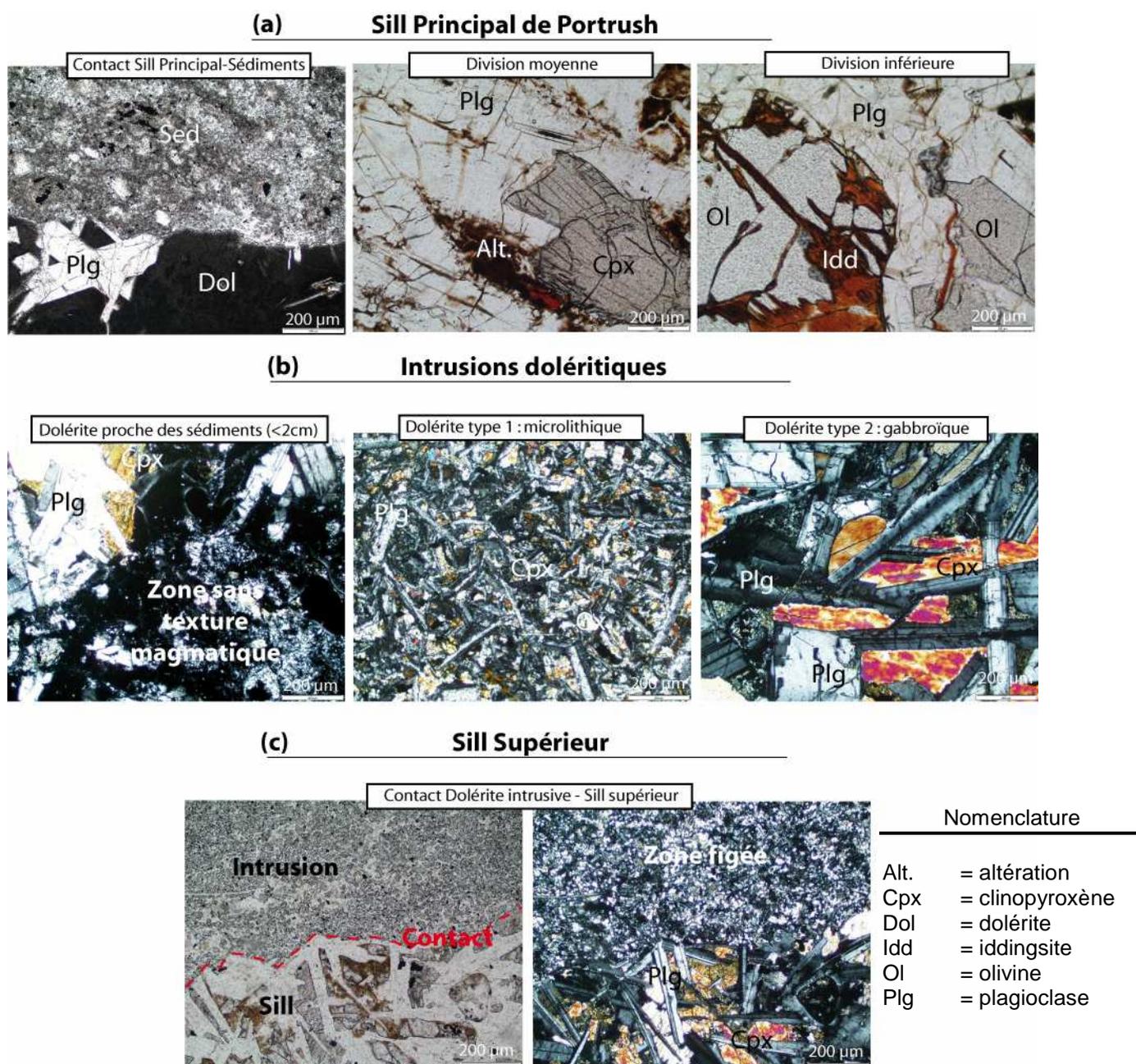


Figure 6: Photographies en microscopie optique des échantillons magmatiques de Portrush. (a) Images en Lumière Polarisée Non Analysée (LPNA) des trois divisions du sill principal. (b) Images en Lumière Polarisée Analysée (LPA) des différents faciès de dolérites intrusives. (c) Images en LPNA (gauche) et LPA (droite) du contact entre les intrusions doléritiques et le sill supérieur.

b) Les Contact Magma – Sédiments

A Portrush, les lames minces ont révélé que le contact entre les sédiments et le sill principal est similaire à celui observé entre les intrusions doléritiques et leur encaissant. La figure 6a est représentative de ces deux contacts. La zone est figée, avec peu de reliefs, mis à part quelques indentations. Par endroits, des fragments sédimentaires se retrouvent isolés dans la zone magmatique, et inversement avec des fragments magmatiques emportés dans le sédiment. Autour des xénolithes magmatiques, le sédiment montre des figures ductiles.

Le second contact observé se situe entre les intrusions de dolérite et le sill supérieur (Fig. 6c). Ce contact est irrégulier et anguleux sur l'ensemble de la lame. La zone figée est présente uniquement du côté des intrusions: la roche montre une texture quasiment amorphe, ou microlithique fine (< 5-10 µm). La partie correspondant au sill supérieur ne présente pas de zone figée: la texture au contact est directement gabbroïque à grains épais (< 2-3 mm). Ce contact correspond à la mise en place des intrusions dans un sill supérieur déjà cristallisé.

c) Les Roches Sédimentaires

La pile sédimentaire de Portrush est formée d'argiles et calcaires siliceux recuits par les différentes intrusions. Aucun protolite n'a pu être échantillonné, mais la roche garde des traces d'une composition riche en bioclastes de type Spongiaires à spicules siliceux (Fig. 7a). Les tests se désagrègent lors de la mort de l'organisme et les spicules se retrouvent dans la matrice sédimentaire. Ces spicules montrent une orientation préférentielle plus ou moins marquée en fonction des échantillons. La présence de cette orientation même à plusieurs mètres du contact avec l'intrusion exclu l'hypothèse d'une réorientation des grains sous la poussée du magma, et privilégie des phénomènes de compaction syn-diagénétique. Loin des intrusions, la diagénèse se traduit également par un remplissage des bioclastes: la silice constitutive des spicules est dissoute et recristallise dans les sites où la matière organique n'existe plus. Le reste de la roche est formé

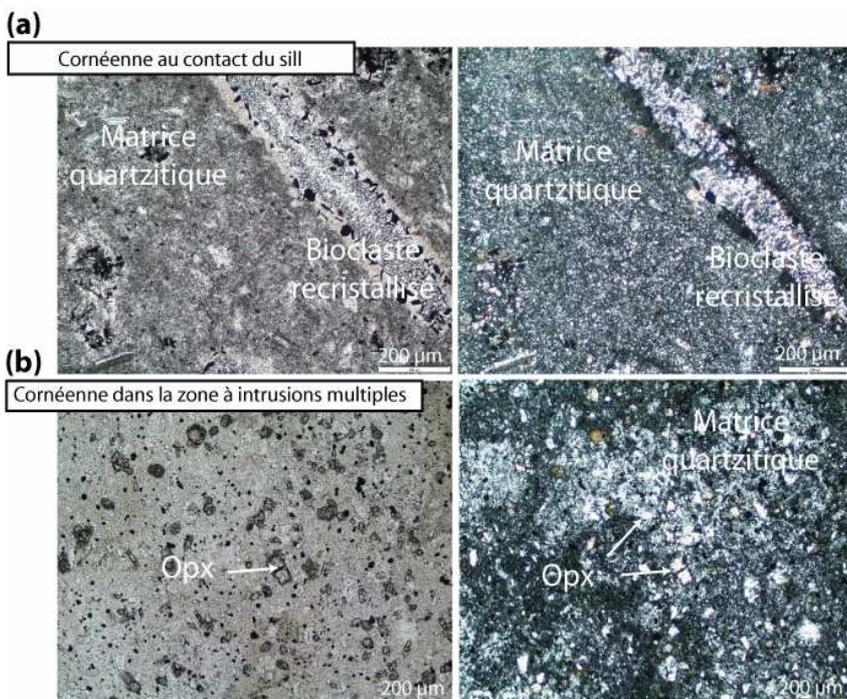


Figure 7 : Photographies en microscopie optique de deux échantillons de la pile sédimentaire de Portrush.

(a) Image en LPNA (gauche) et LPA (droite) d'un échantillon pris à plus de 1m d'une intrusion doléritique.

(b) Image en LPNA (gauche) et LPA (droite) d'un échantillon pris dans la partie supérieure de la pile, où les intrusions de dolérites qui recoupent le sédiment sont nombreuses.

Nomenclature

Opx = orthopyroxène

d'une matrice quartzitique fine où la taille des minéraux varie de < 10 µm à < 100 µm. La recristallisation est d'autant plus marquée que l'échantillon est proche des intrusions doléritiques de Portrush. Les oxydes enfin sont très présents dans tous les échantillons. Ils tâchent de manière éparses et homogène l'ensemble de la matrice, mais ne dépassent pas quelques micromètres de diamètre. Sur plusieurs échantillons, des baguettes fines de chlorite automorphe sont observées. Elles ne représentent pas plus de 0,2 % de la lame et cristallisent tardivement dans la roche.

Pour rechercher les phases minérales inaccessibles en microscopie optique, les échantillons sont analysés par diffraction X (Annexe 1). Il faut noter que cette méthode détecte les phases présentes dans des quantités supérieures au pourcent. Le premier résultat est l'absence d'argiles dans les sédiments. Les feldspaths sont identifiés comme étant potassiques ou calciques (plagioclases). De nouvelles phases sont mises en évidence comme la cordiérite (silicate de magnésium et d'aluminium) et le spinel (oxyde de magnésium et d'aluminium). Ces minéraux sont importants car ils indiquent des températures élevées dans les roches sédimentaires.

Sur les trois échantillons situés dans la zone la plus chaude du site (PSS 8, 9 et 10 ; Fig. 5), une phase minérale inconnue est repérée en microscopie optique : ce minéral de taille < 100 µm, à fort relief et biréfringence du 3^{ème} ordre se retrouve de manière éparses sur ces lames sous forme arrondie ou losangique. Une analyse ponctuelle par microsonde Cameca SX50 a permis de montrer qu'il s'agit d'un orthopyroxène, probablement de type hypersthène (Fig. 7b ; Annexe 2). Un site en particulier permet de retracer une des réactions ayant lieu lors de la mise en place de Portrush. La figure 8 est l'image BSE d'un minéral soumis à une recristallisation sur ses bordures. Le cœur du minéral déstabilisé présente une composition proche d'une amphibole : la gedrite, avec 36wt% de SiO₂, 12wt% de MgO, 17wt% d'Al₂O₃ et plus de 32wt% de FeO. La bordure est composée d'hypersthène avec 50wt% de SiO₂, 11wt% de MgO et 33wt% de FeO. La réaction relative à cet assemblage est [Deer, Howie & Zussman, 1992 ; Winkler, 1965 ; Akella & Winkler, 1965]:

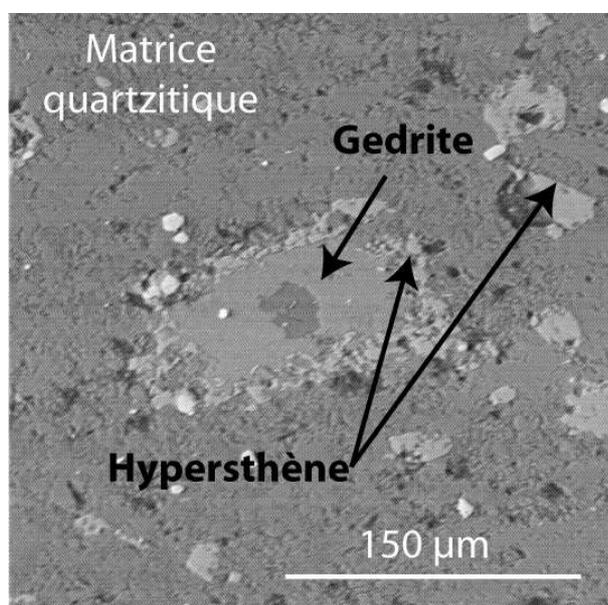


Figure 8 : Auréole réactionnelle autour d'un minérale de gedrite, formation d'hypersthène en réponse à des températures élevées. Image BSE, microsonde Cameca SX50

Cette réaction nécessite une température minimum du milieu de 663 +/- 11 °C d'après Akella & Winkler (1965), plus si la pression partielle en H₂O excède 500 bars.

Sous l'effet de la température, les minéraux hydratés instables réagissent pour former des minéraux anhydres stables. La déstabilisation de la gedrite permet de contraindre les conditions minimales rencontrées par les sédiments lors de la mise en place des différents corps magmatiques.

L'identification d'un dernier minéral a été permise par des mesures d'aimantation rémanente à l'Observatoire du Parc Saint-Maur, Paris. Les données obtenues montrent la présence de pyrrhotite (Fe_{1-x}S) dans la partie centrale du profil sédimentaire de Portrush (Annexe 3). Ce sulfure de fer est produit par la déstabilisation de la pyrite lors du métamorphisme thermique, et traduit des conditions de températures supérieures à 700 °C dans la pile sédimentaire [Barnes, 1997].

Les sédiments de Scawt Hill sont très différents de Portrush. Il s'agit de craies à silex relativement pures. Les variations dans le profil échantillonné sont dues à différents stades de recristallisation (Fig. 9c). Le protolite, observé loin de l'intrusion, est un sédiment micritique à

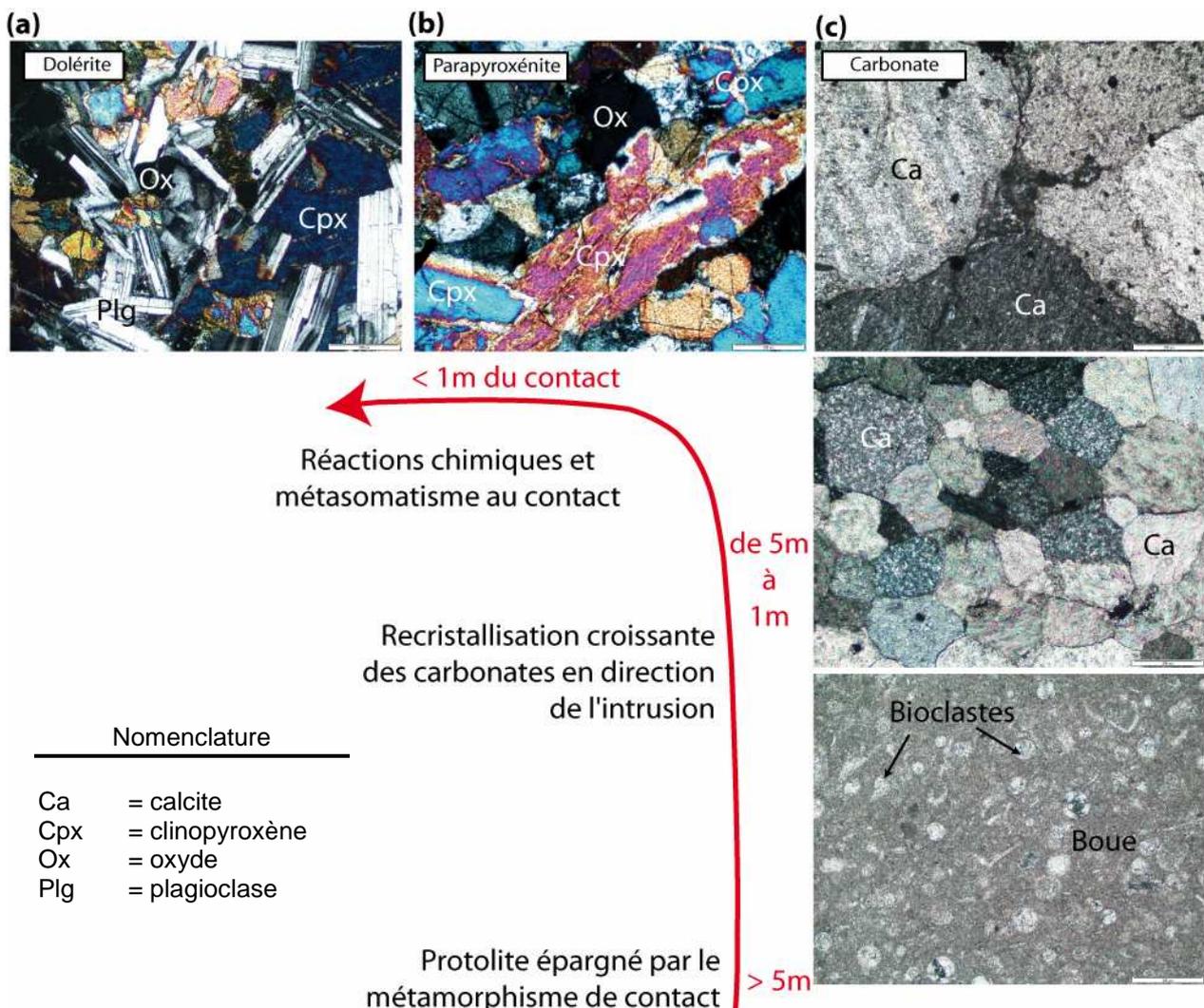


Figure 9: Photographies en microscopie optique des échantillons de Scawt Hill, toutes prises en LPA. L'image (a) montre la dolérite de l'intrusion. L'image (b) correspond à la parapyroxénite au contact de l'intrusion. Les trois images (c) montrent l'évolution du degré de recristallisation des carbonates de l'encaissant.

bioclastes nombreux et variés (échinodermes, lamellibranches, radiolaires et globigérines). En se rapprochant de l'intrusion, la matrice est remplacée par de la calcite recristallisée de plus en plus grossièrement (de micrométrique à millimétrique). La roche la plus proche de l'intrusion est en revanche très différente (Fig. 9b). Il s'agit d'une roche calco-silicatée composée à plus de 90 % de pyroxènes associés à quelques feldspaths (< 2 %), l'ensemble étant de taille millimétrique. On parle de skarn, ou parapyroxénite.

2 – Compositions géochimiques en éléments MAJEURS des roches

a) Roches Magmatiques

La figure 10 est une sélection représentative des compositions obtenues en éléments majeurs pour les différents sites étudiés. La figure 11 tient compte de l'ensemble des résultats et les replace dans les diagrammes de Cox et al. (1979) et Harker (1909) pour certains éléments choisis. La totalité des analyses se trouve en annexe 4b.

L'ensemble des roches magmatiques analysées sont des dolérites basiques sub-alkalines (ou basalte tholéitiques de plateau continental) : les teneurs en silice sont comprises entre 47 et 53 wt% (Fig. 11b), et le calcium est toujours majoritaire par rapport aux alcalins (Fig. 11a). Le sill de Portrush montre une signature chimique homogène sur son ensemble, à l'exception de la division inférieure (ANT22). Cette unité est moins riche en silice, en titane et en potassium, mais contient plus d'aluminium, de magnésium, et de calcium. Cette composition est en revanche comparable à celle obtenue pour les intrusions doléritiques de Portrush, où on retrouve un déficit en SiO_2 , en TiO_2 et en K_2O , et un excès en Al_2O_3 , MgO et CaO .

Un des échantillons se distingue du reste des intrusions. ANT24, a été prélevé sur les îles Skerries à moins de 2 cm du contact avec les sédiments. Sa composition est marquée par des teneurs en SiO_2 , K_2O et Al_2O_3 supérieures de 1 à 3,7 % par rapport aux autres intrusions, tandis que FeO et MgO sont plus faibles de 1 à 3 %.

La roche magmatique prélevée à Scawt Hill montre une composition similaire aux intrusions doléritiques de Portrush. On retrouve des valeurs fortes pour Al_2O_3 (17 wt%), le MgO (7,8 wt%) et CaO (12,5 wt%), mais faibles pour SiO_2 (47,3 wt%) et K_2O (0,3 wt%). TiO_2 en revanche est élevé avec 1,14 wt%.

Les données obtenues pour les magmas de Portrush sont traitées grâce au logiciel Petrolog. (Danyashevsky, Comm. pers.). Ce programme permet de prédire l'évolution d'un liquide parental soumis à des processus de cristallisation fractionnée (CF). La flèche noire de la figure 11b souligne cette évolution. La composition de la zone figée des intrusions de dolérite est considérée comme représentative du liquide parental [Cox et al., 1979]. Les résultats montrent (1) que l'ensemble des intrusions de dolérite se situe autour de la composition du liquide parental, même pour les échantillons pris hors de la zone figée; (2) qu'il est nécessaire d'appliquer au moins 50% de CF pour obtenir des compositions semblables à celles du sill principal de Portrush.

ROCHES MAGMATIQUE Normalized (wt%)	Sill de Portrush			Intrusions doléritiques				Dôme de Scawt Hill
	Portrush	Portrush	Skerries	Portrush	Portrush	Skerries	Skerries	Scawt Hill
	ANT34	ANT 36	ANT 22	PSD1	PSD2	ANT24	ANT28	SCH1
SiO2	53,73	50,59	48,20	48,31	48,13	51,77	48,02	47,27
TiO2	1,18	1,51	0,68	0,97	0,94	0,96	0,89	1,14
Al2O3	14,09	13,19	17,14	16,46	16,27	19,37	16,62	17,04
Fe2O3 t	11,84	14,61	11,02	11,64	11,71	9,74	11,20	11,38
FeO	9,59	11,83	8,93	9,43	9,48	7,89	9,08	9,22
Fe2O3	1,18	1,46	1,10	1,16	1,17	0,97	1,12	1,14
MnO	0,21	0,24	0,18	0,18	0,19	0,13	0,18	0,20
MgO	4,63	5,29	7,54	8,22	8,33	5,82	8,66	7,89
CaO	8,63	9,40	12,15	11,14	11,78	8,57	11,54	12,47
Na2O	3,40	3,34	2,62	2,57	2,09	1,93	2,52	2,22
K2O	2,07	1,83	0,45	0,37	0,26	1,43	0,35	0,27
P2O5	0,22	0,00	0,00	0,14	0,30	0,27	0,00	0,12
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mg#	0,46	0,44	0,60	0,61	0,61	0,57	0,63	0,60

ROCHES SEDIMENTAIRES Normalized (wt%)	Profil de Portrush									
	PSS 1	PSS2	PSS 3	PSS 4	PSS 5	PSS 6	PSS 7	PSS 8	PSS 9	PSS 10
SiO2	56,82	44,72	42,03	63,92	59,84	59,55	54,19	55,60	59,01	56,36
TiO2	1,02	0,75	0,78	1,01	0,98	1,05	0,99	1,02	1,07	1,01
Al2O3	22,30	15,98	18,87	18,73	19,84	21,33	22,01	22,42	20,56	22,30
Fe2O3 t	7,20	8,91	7,72	6,38	6,99	6,79	7,91	7,51	7,68	8,21
FeO	5,83	7,21	6,25	5,17	5,66	5,50	6,41	6,09	6,22	6,65
Fe2O3	0,72	0,89	0,77	0,64	0,70	0,68	0,79	0,75	0,77	0,82
MnO	0,05	0,21	0,23	0,05	0,06	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07
MgO	2,91	3,70	2,73	2,28	2,70	2,76	3,61	3,07	2,69	3,01
CaO	5,23	24,22	23,99	3,25	5,33	3,79	6,54	5,09	4,16	4,49
Na2O	1,01	0,83	0,90	1,16	1,05	1,15	1,17	1,15	1,30	1,04
K2O	3,46	0,69	2,74	3,22	3,20	3,37	3,50	3,93	3,48	3,52
P2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,14	0,00	0,00
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mg#	0,47	0,48	0,44	0,44	0,46	0,47	0,50	0,47	0,43	0,45
Distance de la 1ère intrusion (m)	0,20	0,60	1,00	2,80	4,10	5,00	5,70	8,10	9,00	10,40

ROCHES SEDIMENTAIRES Normalized (wt%)	Profil de Scawt Hill					
	SCH2	SCH3	SCH5	SCH6	SCH7	SCH8
SiO2	48,16	2,45	1,55	0,00	1,37	0,00
TiO2	0,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al2O3	9,98	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2O3 t	8,35	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	6,76	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2O3	0,83	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,16	0,03	0,05	0,04	0,07	0,04
MgO	11,07	0,53	0,77	0,30	0,43	0,29
CaO	20,16	95,74	97,43	99,35	98,05	99,59
Na2O	1,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
K2O	0,13	0,00	0,00	0,00	0,07	0,08
P2O5	0,00	0,25	0,20	0,31	0,00	0,00
LOI						
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mg#	0,74	0,65	1,00	1,00	1,00	1,00
Distance du dôme magmatique (m)	< 1	1,50	~ 3	~ 5	~ 10	> 10

Figure 10: Tableaux des analyses en éléments majeurs sur roche totale.

Les valeurs sont données en pourcentages de poids d'oxyde normalisés à 100%. Seule une sélection représentative de l'ensemble des données est présentée ici.

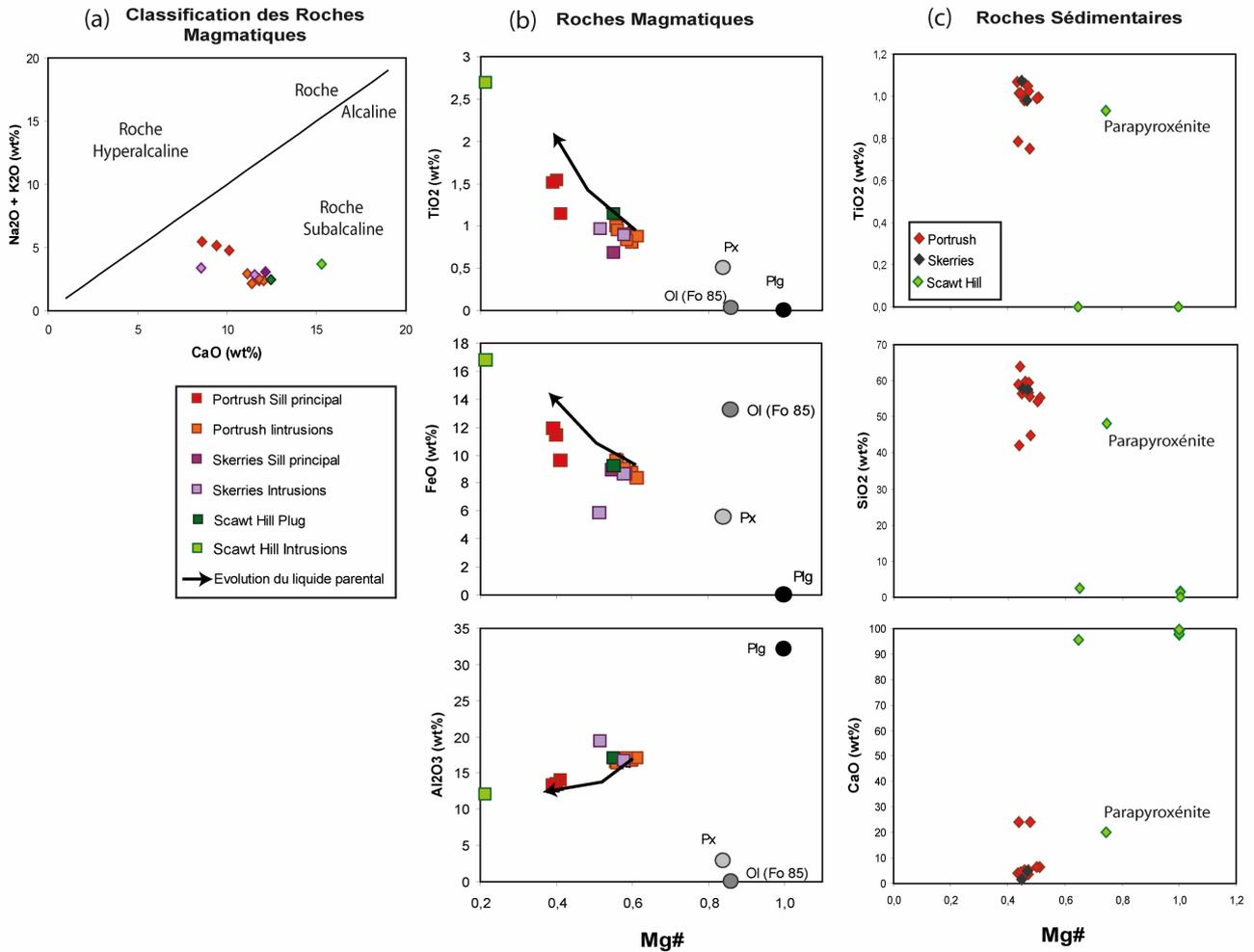


Figure 11 : (a) diagramme de classification des magmas traduisant le caractère subalcalin des roches analysées, d'après Cox, Bell & Pankhurst (1979). (b) diagramme de Harker (1909) appliqué aux roches magmatiques pour les éléments TiO₂, FeO et Al₂O₃. La flèche noire montre l'évolution du liquide parental (de composition identique à la zone figée des intrusions) soumis à 60% de cristallisation fractionnée. (c) diagramme de Harker appliqué aux roches sédimentaires pour les éléments TiO₂, SiO₂ et CaO. Les compositions pour l'olivine, le pyroxène et le plagioclase sont d'après Cox, Bell & Pankhurst (1979).

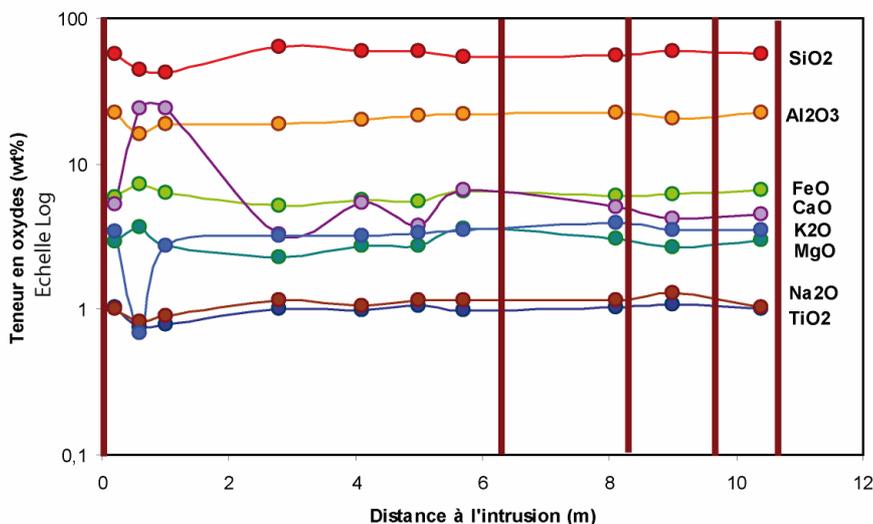


Figure 12 : Diagramme de l'évolution des compositions en éléments majeurs en fonction de la distance à la première intrusion dans le profil sédimentaire de Portrush. Les barres verticales rouges signalent la position des différentes intrusions.

b) Roches Sédimentaires

Au niveau des corps sédimentaires, on retrouve une homogénéité dans les compositions des différents sites échantillonnés (Fig. 10; Fig. 11c). Le groupe formé par les sédiments de Portrush et des Skerries montre une faible variabilité quelque soit l'élément chimique considéré. La silice varie entre 54 wt% et 60 wt% en moyenne, voire 64 wt% pour l'échantillon le plus riche. L'aluminium est relativement élevé avec des valeurs comprises entre 18 wt% et 22,3 wt%. Le magnésium et le potassium restent autour de 3 wt%, tandis que le calcium est plus variable (de 3 à 6,5 wt% environ). Seuls deux échantillons sont différents : ils sont nettement plus riches en CaO, avec ~ 24wt % au lieu de 3 à 6 % dans le reste des échantillons, mais moins en silice et en titane que leurs homologues. Les observations de terrain montrent que ces deux échantillons présentent une lithologie différente du reste de la pile sédimentaire.

La figure 12 montre la variation de composition des échantillons le long du profil sédimentaire de Portrush en fonction de la distance. La zone est rendue complexe par les nombreuses intrusions doléritiques de tailles variables. Sur ce profil, la composition des sédiments reste constante quelque soit leur position, y compris au contact direct des intrusions. Les deux anomalies en début du profil correspondent aux deux échantillons de lithologies différentes décrits précédemment.

Comme pour l'étude minéralogique, les sédiments de Scawt Hill diffèrent de ceux de Portrush (Fig. 11c): ils forment un panel homogène constitué à plus de 95 wt% de calcium. Seul un échantillon diffère et montre une composition géochimique de type calco-silicaté avec plus de 48 wt% de SiO₂, 11 wt% de MgO, à peine 10 wt% d'Al₂O₃ et plus de 20 wt% de CaO. Cette composition est cohérente avec la paragenèse type parapyroxénite observée au microscope optique.

3 – Compositions géochimiques en éléments TRACES des Roches

a) Le Site de Portrush

La figure 13a représente les spectres REE et multiéléments des roches de Portrush. Les différentes roches magmatiques de Portrush ont une signature similaire dans leur composition en REE (Fig. 13a) malgré un enrichissement global du sill par rapport aux intrusions. La distinction entre ces deux unités se fait au niveau du spectre multiéléments, ou spidergram. Chacune présente une anomalie négative marquée en niobium (Nb) et tantale (Ta), mais elles diffèrent au niveau du barium (Ba), du plomb (Pb) et du lithium (Li). L'anomalie positive visible pour Ba est nettement plus marquée dans les échantillons du sill principal. Les anomalies en Pb et en Li en revanche sont nettement plus fortes dans les intrusions de dolérite. Le lithium se retrouve même en anomalie négative dans les roches issues du cœur du sill.

Pour les métasédiments de Portrush, le spectre REE est typique des compositions moyennes des sédiments argileux post-archéen [Taylor & McLennan, 1985]. Les échantillons sont enrichis en terres rares légères et présentent tous une anomalie négative en europium (Eu). Les

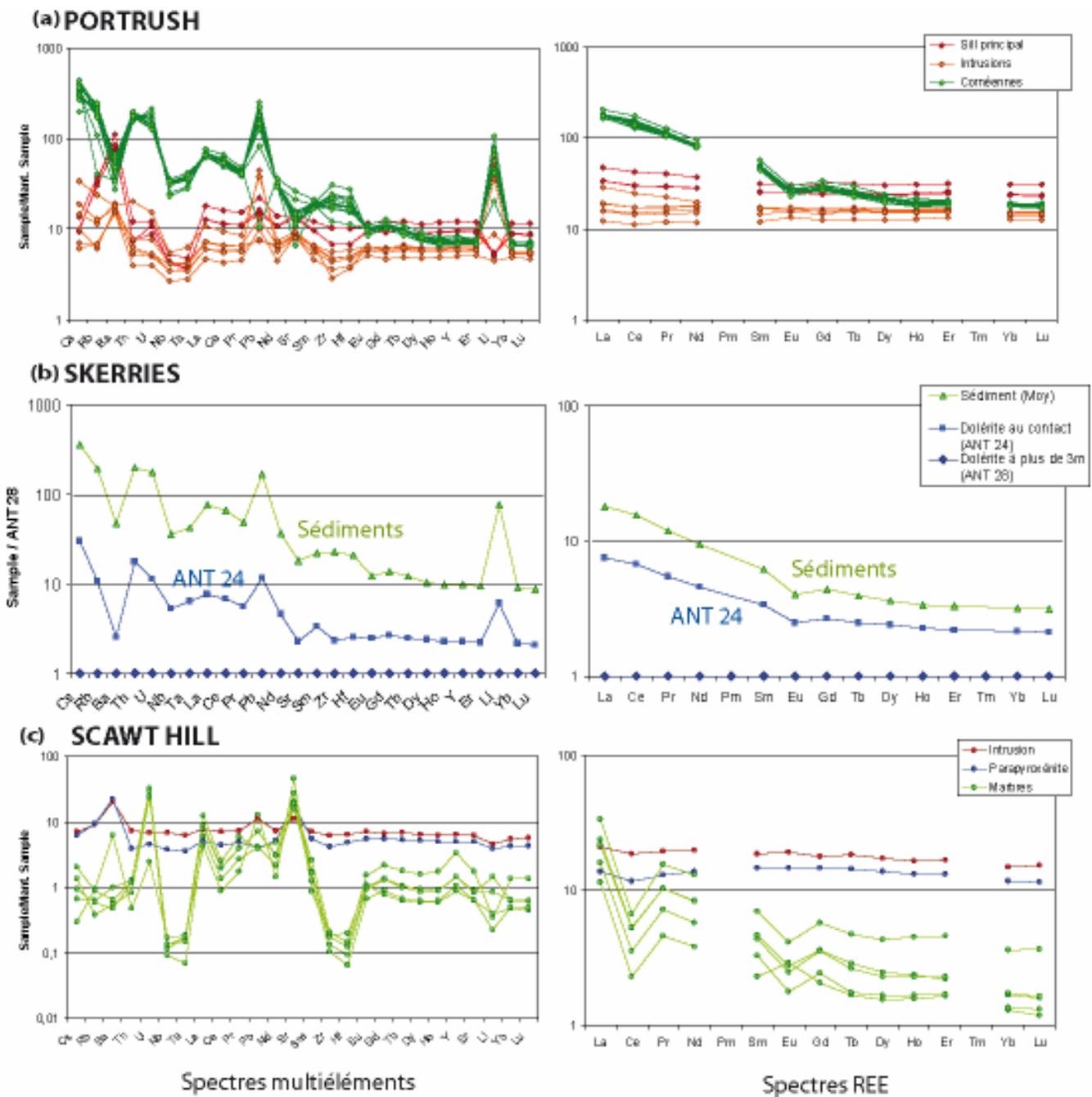


Figure 13: Spectres REE et multiéléments pour les différents sites et roches échantillonnées. Les valeurs REE sont normalisées aux valeurs chondritiques d'après Evensen et al., 1978. Les valeurs multiéléments sont normalisées aux valeurs du manteau primitif d'après McDonough, 1995. (Annexe 5b)

spectres multiéléments montrent les mêmes anomalies négatives en Nb et Ta que pour les roches magmatique. Les spidergrams montrent également une anomalie variable, positive ou négative, en zirconium (Zr) et en hafnium (Hf). Trois autres anomalies sont remarquables: le barium montre une forte anomalie négative tandis que le plomb et le lithium dessinent deux anomalies positives très marquées. L'évolution de ces anomalies dans la pile sédimentaire est présentée dans la figure 14. Comme pour les éléments majeurs précédemment, les sédiments montrent une homogénéité particulière dans l'amplitude des anomalies décrites. Seuls les deux échantillons de nature différente se distinguent. Parmi les données collectées, deux échantillons sont particulièrement

intéressants dans l'étude des roches magmatiques: ANT 24 et ANT 28, provenant de l'intrusion échantillonnée sur les îles Skerries. ANT24, pris à moins de 2cm du contact, montre une signature en éléments traces complètement différente d'ANT28, pris à plus de 3m (Fig. 13b).

En normalisant la composition d'ANT24 par rapport à son homologue, un signal exclusivement sédimentaire apparaît à la fois en REE et en multiéléments. La signature magmatique de cet échantillon a entièrement disparue, mis à part sa concentration en éléments traces toujours inférieure celle des sédiments.

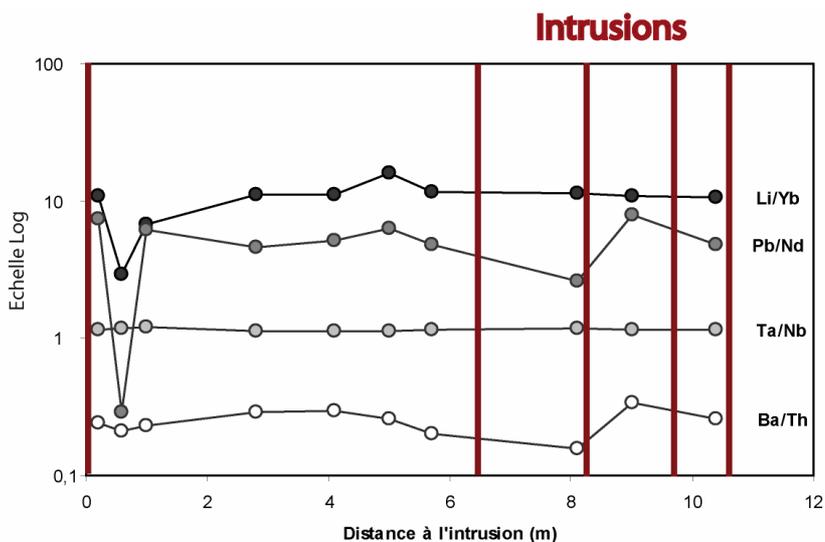


Figure 14 : Diagramme de l'évolution des anomalies en fonction de la distance à la première intrusion dans le profil sédimentaire de Portrush. Les anomalies sont représentées par leur valeur normalisée à l'élément trace plus lourd le plus proche.

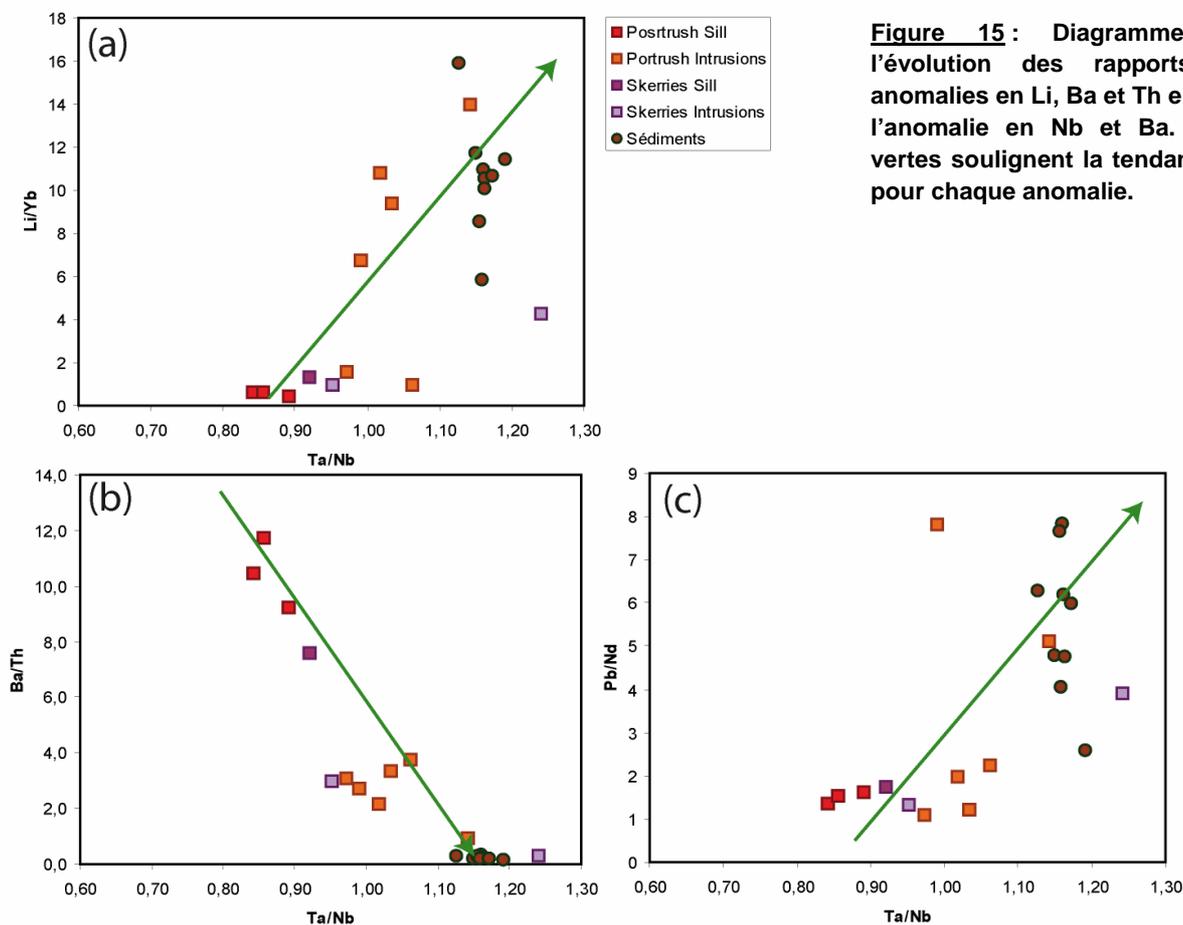


Figure 15 : Diagramme traduisant l'évolution des rapports liés aux anomalies en Li, Ba et Th en fonction de l'anomalie en Nb et Ba. Les flèches vertes soulignent la tendance observée pour chaque anomalie.

La figure 15 est une représentation graphique des anomalies en Nb, Ta, Ba, Li et Pb observées à la fois dans les sédiments et dans les roches magmatiques de Portrush. Les anomalies sont représentées par leur valeur normalisée à l'élément lourd le plus proche. L'anomalie en Nb et Ta est étonnamment homogène à la fois pour le Sill principal et pour les sédiments. En revanche ce rapport varie beaucoup pour les intrusions doléritiques, qui s'étalent entre ces deux pôles. Les anomalies Ba, Li et Pb montrent à nouveau le caractère homogène du sill principal. Pour Li/Yb et Pb/Nd, les sédiments perdent cette particularité et se répartissent sur une large gamme de valeurs, toujours supérieures aux valeurs du sill. L'anomalie en Ba semble en revanche quasiment inexistante dans les sédiments.

b) Le Site de Scawt Hill

L'intrusion de Scawt Hill a une composition similaire au sill de Portrush au niveau des REE (Fig. 13c). Le spectre étendu en revanche est très différent: les anomalies négatives en Nb et Ta sont absentes, et les anomalies en Li, Pb et Ba sont moins marquées, voire inexistantes.

Les métasédiments montrent un spectre caractéristique de carbonates issus des eaux océaniques [Taylor & McLennan, 1985]. Le spectre REE montre deux anomalies marquées négatives en césium (Ce) et en europium (Eu), et le spectre multiélément fournit en plus deux anomalies négatives en Nb/Ta et en Zr/Hf.

Un des échantillons sédimentaires se distingue des autres : ses spectres REE et multiéléments indiquent une composition similaire à l'échantillon magmatique de l'intrusion de Scawt Hill. Il s'agit de la parapyroxénite décrite précédemment dans l'étude pétrologique et dans les analyses en éléments majeurs.

V Discussion

1 – Les trois unités de Portrush et les processus de contamination magmatique

Le sill de Portrush est une intrusion de dolérite plus complexe que le schéma simplifié présenté par Hawkes & Wilson en 1975. Dans cette étude, nous avons pu mettre en évidence trois unités magmatiques au lieu d'une, à savoir le sill principal, formation la plus importante en taille, le sill supérieur, et les petites intrusions de dolérites qui le recoupent. Le contact entre ces deux dernières unités est irrégulier et anguleux. Il juxtapose la zone figée des intrusions doléritiques avec la texture gabbroïque bien développée du sill supérieur, indiquant une mise en place des intrusions dans une unité magmatique déjà cristallisée.

L'étude pétrologique a montré que chacune des unités de Portrush présente la même paragenèse de base avec 50 à 60 % de plagioclases, 20 à 30 % de pyroxènes et 2 à 6 % d'oxydes. L'olivine est une phase variable de 0 à ~ 12 % en fonction des unités, nettement plus abondante dans la division inférieure du sill et dans les intrusions de dolérite que dans le sill principal.

Les compositions en éléments majeurs et traces mettent en évidence une distinction claire entre les dolérites intrusives et le sill principal. Elles diffèrent par leurs teneurs plus élevées en calcium et en aluminium, et plus faibles en silice, titane et potassium. Le magnésium en particulier

renseigne sur le degré de différenciation des magmas: avec plus de 9wt% de MgO, les intrusions montrent un caractère plus primitif que le sill principal. Cette observation se retrouve dans le modèle d'évolution du liquide parental de la figure 11b: les intrusions montrent une composition proche du liquide parental, alors qu'il faut appliquer plus de 50% de cristallisation fractionnée pour obtenir des valeurs comparables à la composition des roches du sill principal. Pour ce qui est du sill supérieur, l'absence de données géochimiques ne permet pas de statuer sur l'état de différenciation. Le caractère évolué des magmas du sill principal peut s'expliquer par une mise en place tardive de cette unité par rapport aux intrusions doléritiques. A partir de la zone de fusion en profondeur (i.e. la chambre magmatique), les premières laves remontent de manière précoce et signent une composition similaire au liquide parental. Avant le prochain évènement intrusif, le liquide restant subit des processus de cristallisation fractionnée qui changent sa composition. Le sill de Portrush correspondrait à l'émission de ce magma évolué. Cette hypothèse implique donc une chronologie particulière de mise en place des unités décrites par l'étude, à savoir en premier lieu l'apparition du sill supérieur, puis des intrusions doléritiques qui le recoupent, et enfin du sill principal différencié. Une autre hypothèse cependant ne peut être écartée: deux liquides parentaux issus de chambres magmatiques différentes peuvent avoir la même composition chimique. Dans ce cas, l'évolution séparée des deux systèmes dans le temps ne permet plus de statuer sur la chronologie des évènements intrusifs qu'ils produisent.

Les analyses en éléments traces sont importante pour mettre en évidence les processus de contamination magmatique lors de la mise en place des intrusions. Les spectres multiéléments des différents échantillons magmatiques de Portrush montrent plusieurs anomalies dont l'origine me permet de mettre en évidence deux processus de contamination:

(1) Les anomalies négatives en Nb et Ta, visibles dans les roches sédimentaire, sont le reflet de la composition chimique de la croûte continentale supérieure [Taylor & McLennan, 1985; Hofman, 1988]. Lors sa différenciation, la croûte est appauvrit en Nb et Ta qui sont retenus préférentiellement dans le manteau résiduel. Les sédiments étant le produit d'altération de la surface continentale, ils présentent une signature chimique similaire. Cette anomalie négative se retrouve dans l'ensemble des roches magmatiques analysées à Portrush, que ce soit au cœur du sill ou dans les intrusions doléritiques, alors qu'il s'agit de magmas issus d'un manteau enrichit en Nb et Ta. Pour provoquer une telle anomalie, il faut introduire une contamination profonde par la croûte continentale. Lors de leur remontée, les magmas interagissent avec leur encaissant et des fragments de roches continentales (e.g. granites) sont ingérés par le liquide. La teneur en éléments traces de la croûte étant largement supérieure à celle de la source des magmas (manteau supérieur), le signal apporté par les nouveaux éléments assimilés efface l'ancien excès en Nb et Ta. L'absence de l'anomalie en Nb et Ta dans la dolérite de Scawt Hill peut s'expliquer par une remontée rapide des produits de fusion et par un temps de résidence très court dans la croûte continentale. L'assimilation de fragments crustaux n'a pas le temps de se mettre en place.

(2) Les anomalies en Li, Pb et Ba sont d'origine différente. Les spidergrams de la figure 13a, couplés aux graphiques de la figure 15, traduisent la présence d'une contamination par les sédiments limitée aux petites intrusions de dolérite. Contrairement à la contamination crustale profonde, l'interaction avec l'encaissant sédimentaire réside dans un échange d'éléments chimique mobiles entre les deux unités: la teneur élevée des sédiments en Li et en Pb enrichi les intrusions, et le déficit en Ba les appauvrit pour cet élément. L'anomalie en Nb et Ta liée à la contamination profonde par assimilation crustale est toujours présente, mais limitée par cette nouvelle contamination sédimentaire: malgré un déficit en Nb et Ta dans les sédiments, leurs concentrations restent supérieures aux concentrations initiales dans les magmas. De ce fait, la deuxième contamination compense légèrement les effets de la première, et les intrusions se retrouvent "enrichies" par rapport au sill principal. La figure 15 me permet de mettre en évidence ces différentes interactions chimiques, marquées par la dispersion des roches de dolérite intrusive entre les valeurs du sill principal, qui n'a subi qu'une seule contamination profonde, et celles des sédiments qui surimposent un nouveau signal contaminant.

Les échantillons des Skerries nous apportent un argument important permettant de préciser le type de contamination en jeu. Sur ce site, la roche magmatique prise au plus près du contact intrusion-sédiments correspond au magma le plus contaminé de ceux collectés, et présente un spectre similaire au spectre moyen des cornéennes. A contrario, la dolérite prise à 3m du contact n'est que peu marquée par les anomalies, confirmant une contamination croissante en direction du contact. L'étude de ce contact en lame mince a montré une texture magmatique partiellement préservée à ce niveau, et associée à une altération intense des minéraux. Grâce à ces deux arguments, nous montrons la présence de circulations fluides au niveau de l'interface magma-sédiments. Les fluides en mouvement lessivent les cornéennes et véhiculent les éléments chimiques produits. Ils redistribuent les éléments mobiles collectés dans les formations en place où ils sont captés par les roches magmatiques. Les analyses en éléments majeurs sont cohérentes avec une telle contamination: l'échantillon pris au contact est enrichi en K_2O , et appauvri en FeO par rapport à son homologue. Les alcalins et alcalino-terreux sont particulièrement mobiles dans les processus de circulations fluides. Le potassium est donc rapidement redistribué, tandis que le fer reste dans le sédiment. L'ensemble de nos observations traduit une contamination locale des dolérites intrusives par des circulations fluides intenses au niveau du contact avec les cornéennes. L'absence de contamination en profondeur, i.e. au cœur du sill principal, peut s'expliquer par une distance de pénétration limitée des fluides dans les roches : ils se localisent préférentiellement au niveau de discontinuités comme le contact entre les roches magmatiques et sédimentaires. La variabilité du signal de contamination observé dans les dolérites (Fig. 15) s'explique par l'hétérogénéité de l'échantillonnage: toutes les roches sont prises sur des sites différents et n'ont pas été prélevées à la même distance d'un contact avec l'encaissant. Le caractère très local des circulations fluide engendre des degrés de contamination différents pour chaque échantillon.

A Scawt Hill, la contamination par circulations fluide n'est pas marquée dans la composition chimique de la dolérite que nous avons analysé. Deux hypothèses sont envisageables: (1) les réactions métamorphiques liées à la mise en place de l'intrusion ne libèrent pas suffisamment d'eau, ou l'eau disponible sur le site de Scawt Hill n'est pas suffisamment abondante, et les circulations fluides sont trop limitées pour interagir de manière évidente avec la roche magmatique. (2) Les teneurs en éléments traces des carbonates est largement inférieure à celles de la dolérite, de sorte que même si une contamination par les fluides se met en place, le signal sera noyé dans le spectre initial des roches.

2 – Auréole de contact et impact environnemental

La présence des trois unités (i.e. sill principal, sill supérieur et petites intrusions doléritiques) engendre un métamorphisme de contact particulier dans les sédiments argileux du Jurassique il y a 54,9 +/-0,6 Ma [Comm. pers. McKenna, 2008; Ganerød et al., 2008]. De par sa taille non négligeable, le sill de Portrush devrait inscrire une empreinte forte dans les sédiments qui l'entourent, mais les missions de terrains, l'étude des lames minces et les analyses géochimiques de cette étude montrent que l'auréole de contact est étonnamment peu marquée en terme de variations chimiques. La composition invariante des métasédiments pris dans l'auréole de contact illustre ce phénomène. La présence en périphérie du sill principal des deux nouvelles unités décrites dans cette étude est un élément clé pour comprendre le métamorphisme lié au sill.

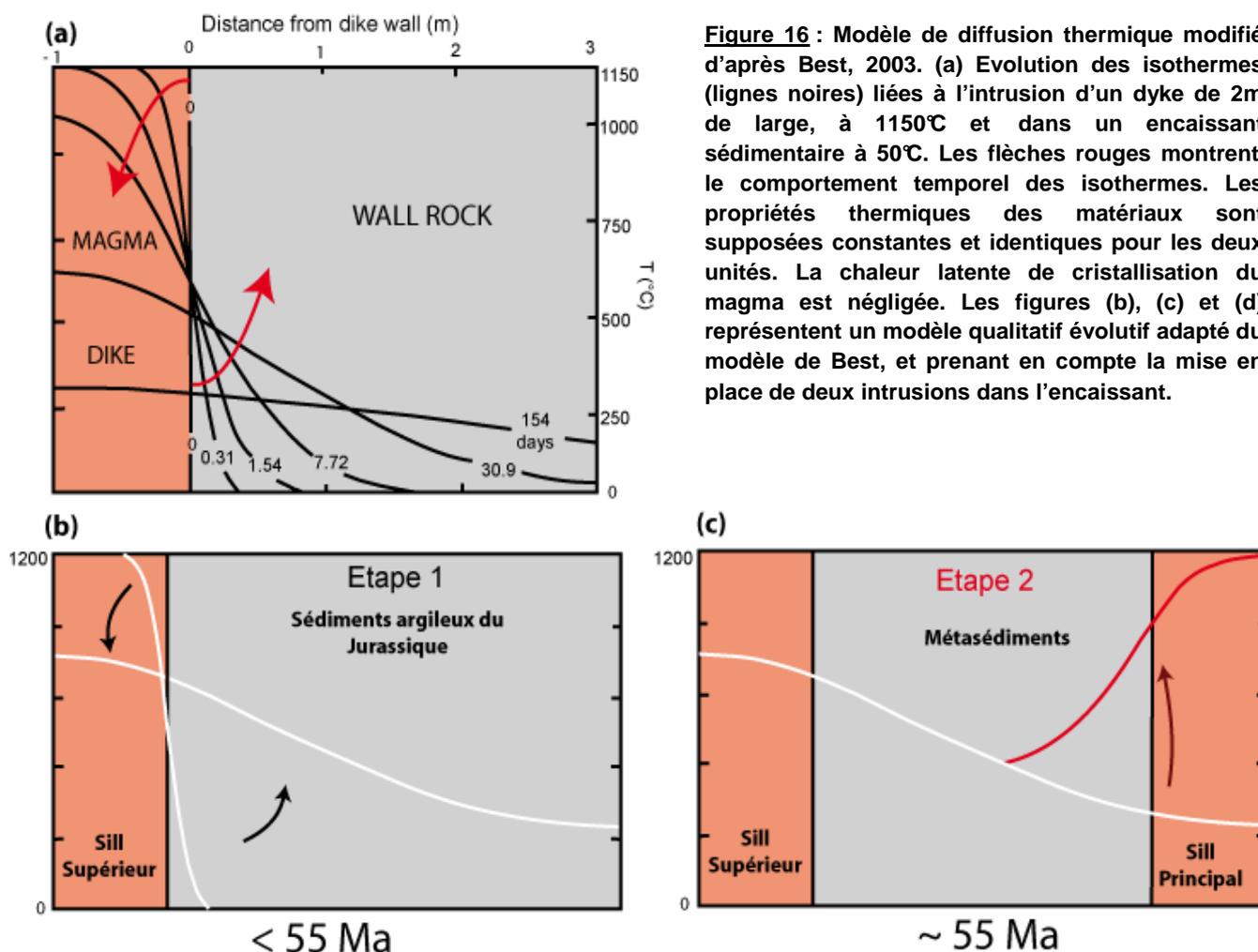
L'intrusion de Portrush nous montre une zone figée étonnamment limitée compte tenu de la taille du sill : elle ne dépasse pas les vingt premiers centimètres depuis le contact avec l'encaissant. La finesse de cette zone peut s'expliquer par une mise en place du magma dans un milieu anormalement chaud: si l'encaissant est à température élevée (plusieurs centaines de degrés), le gradient thermique dans l'auréole est amoindri, et le magma cristallise jusqu'à très proche du contact avec les sédiments. Les caractéristiques thermiques de l'encaissant sont un élément essentiel dans le degré de métamorphisme.

Un premier indice concernant la température de l'encaissant concerne la forme du contact entre le magma et le sédiment. Au niveau des indentations, le sédiment est déformé de manière ductile. La poussée du magma ne peut pas être responsable de telles déformations compte tenu du contraste de viscosité trop important en faveur du sédiment, seul un réchauffement de la zone est envisageable pour changer la rhéologie de la roche. Un tel changement ne peut se faire sous la seule influence thermique du magma, et nécessite une température préalablement haute dans l'encaissant. Pour évaluer ces conditions thermiques lors de la formation du sill, il faut s'attacher à l'étude de l'auréole de contact aux abords de l'intrusion.

Les analyses en éléments majeurs et traces dans l'ensemble du profil sédimentaire de Portrush montrent une constance remarquable dans les compositions chimiques jusqu'à plus de 10m du contact. Pourtant, l'évolution du gradient thermique dans l'auréole de contact devrait induire un gradient métamorphique associé, c'est-à-dire la mise en place de réactions métamorphiques

différentes en fonction de la distance à l'intrusion (voir Fig. 2). Les analyses minéralogiques nous permettent de caractériser le métamorphisme réel subit par les cornéennes. Il se traduit tout d'abord par une disparition totale des argiles, associée à une recristallisation massive du protolite sous la forme d'une matrice quartzitique à grains fins. Le degré de recristallisation est plus marqué à l'approche des intrusions doléritiques, montrant la présence à ce niveau d'un gradient thermique, même limité. Dans l'ensemble de la pile sédimentaire, de nouvelles phases minérales déshydratées, stables à haute température, apparaissent comme la cordiérite et la pyrrhotite. L'assemblage gedrite et orthopyroxène (hypersthène) en particulier permet d'estimer la température dans le sédiment à plus de 660°C environ après la mise en place du sill de Portrush, et place les cornéennes dans le faciès cornéennes à pyroxènes.

Cette condition thermique est anormale car commune à toute la pile sédimentaire analysée : elle n'est pas cohérente avec des profils de diffusion de chaleur classiques, où la température transmise par l'intrusion doit décroître très rapidement quand on s'éloigne du contact (Fig. 16a). D'après le modèle de Best (2003), ~ 8 jours après la mise en place d'un dyke à 1150°C dans des sédiments à 50°C, le contact est encore à plus de 500 °C, alors que la température 50 cm plus loin est à 300°C seulement. Ce modèle de diffusion peut être adapté qualitativement pour notre site afin de mettre en évidence l'impact thermique des intrusions précoces (dolérites intrusives, sill supérieur) sur l'encaissant sédimentaire, et donc sur le site de mise en place du sill principal.



La figure 16a montre les résultats du modèle modifiés d'après Best (2003). Les figures 16b et 16c présentent un modèle schématique analogique pour l'évolution particulière des isothermes de l'encaissant sédimentaire de Portrush. Dans la première étape (Fig. 16b), les sédiments voient la mise en place d'une première intrusion, et l'initiation d'un rééquilibrage thermique intense. Le fort gradient thermique initial diminue au fur et à mesure que l'intrusion refroidie et se rééquilibre. Une seconde intrusion (Fig. 16c), se met en place dans ce milieu, avant que le rééquilibrage thermique ne soit complet. Le sédiment est encore chaud grâce à l'intrusion précédente, ce qui amoindrit le gradient thermique au contact de la nouvelle intrusion et implique le développement extrêmement limité de la zone figée à ce niveau. En parallèle, la diffusion de chaleur apportée par la seconde intrusion va influencer les conditions thermiques dans l'ensemble de l'encaissant sédimentaire : une intrusion seule ne peut pas maintenir de hautes températures sur de grandes distances, à moins de coupler son effet thermique à d'autres événements intrusifs.

Ce modèle, appliqué au site de Portrush, nous permet d'expliquer les observations minéralogiques. La mise en place précoce du sill supérieur et des intrusions doléritiques réchauffe l'encaissant sédimentaire. L'arrivée du sill principal dans ce milieu chaud empêche le développement de sa zone figée et entraîne un couplage des effets thermiques des différentes unités. Ce couplage maintient l'ensemble de la pile sédimentaire à haute température, probablement à plus de 660 °C (apparition de l'hypersthène), et permet l'apparition des phases minérales décrites précédemment, typiques du faciès cornéennes à pyroxènes. Lors de la mise en place du sill, le gradient thermique au niveau du contact magma-sédiment est amoindri, permettant une cristallisation optimale de l'intrusion et expliquant la finesse de la zone figée observée.

L'auréole de contact de Portrush s'inscrit finalement dans un contexte métamorphique particulier, où les 10 premiers mètres de la pile sédimentaire subissent les mêmes conditions thermiques et les mêmes transformations minéralogiques. Nous montrons ainsi que l'impact de ces changements sur l'environnement est minime. En effet, la recristallisation des argiles en matrice quartzitique est un phénomène isochimique : quelque soit la distance par rapport aux intrusions, et donc quelque soit le degré de recristallisation, les compositions en éléments majeurs et traces ne varient pas. Les argiles sont pauvres en CO₂, mais extrêmement riches en eau. Lors du métamorphisme, l'eau est donc relâchée sans production de gaz nocifs pour le climat et les écosystèmes. De la même manière, la transformation des minéraux hydratés (gedrite), stables à basse température, en minéraux anhydres (hypersthène), stables à haute température, est un processus qui s'accompagne d'une libération de l'eau interstitielle contenue dans le réseau cristallin [Deer, Howie & Zussman, 1992 ; Winkler, 1965 ; Akella & Winkler, 1965]. Là encore, il n'y a pas de production de volatils "toxiques" et l'impact environnemental est négligeable.

Il faut noter que la présence de chlorites, minéraux hydratés, dans les roches sédimentaires analysées s'explique par un rétro-métamorphisme tardif des cornéennes. La température du milieu

lors du métamorphisme n'aurait pas permis la conservation des chlorites qui sont stables à basse température (moins de 400 °C). De plus, elles se présentent sous forme de minéraux automorphes mis en place tardivement par rapport aux autres minéraux.

L'intrusion de Scawt Hill se met en place dans un encaissant sédimentaire de nature différente: ce sont des craies à silex relativement pures (> 95 wt% de CaO). Nos observations montrent que le métamorphisme de contact se traduit essentiellement par une recristallisation totale des échantillons en marbres à matrice calcitique. La recristallisation est progressive et la taille des grains augmente en direction du contact avec l'intrusion, soulignant le gradient thermique positif dans cette direction. Ce processus est isochimique, et correspond à une simple croissance des réseaux cristallins par diffusion thermique en bordure de chaque grain. Tilley (1929, 1931 et 1933) décrit l'apparition de nouveaux minéraux (non observés dans cette étude) lors de cette recristallisation, mais là encore, aucune variation de composition chimique n'est observée. Nos deux observations sont à relier à la nature du protholite : les carbonates sont stables à haute température et sont non-réactifs. En revanche, sur les premiers 60 cm au niveau du contact, nous avons montré que le protholite change complètement de nature chimique : la quantité de carbonates diminue en faveur de l'apparition d'une roche calco-silicatée, ou parapyroxénite. Les réactions chimiques mises en jeu s'accompagnent de la libération de CO₂ dans l'atmosphère, mais compte tenu de la pureté du protholite carbonaté initial, Ganino (2008) estime à moins de 5 % la perte massique en volatils durant un tel processus. Ce faible pourcentage, associé à la zone très limitée concernée par les réactions, rend négligeable l'impact d'un tel dégazage sur l'environnement.

Dans cette étude, nous avons pu démontrer qu'à Scawt Hill, comme à Portrush, l'impact environnemental des intrusions est largement minimisé par la nature de l'encaissant sédimentaire : les argiles de Portrush ne peuvent pas relâcher de gaz toxiques car elles sont dépourvues des éléments nécessaires à un tel processus, et les carbonates de Scawt Hill sont trop stable par rapport aux conditions métamorphiques rencontrées dans leur milieu pour réagir.

Conclusion

L'étude pétrologique, géochimique et structurale de l'intrusion doléritique de Portrush nous a permis de mettre en évidence deux nouvelles unités magmatiques distinctes essentielles à la compréhension du métamorphisme thermique subit par l'encaissant sédimentaire. Les intrusions précoces de dolérite en particulier signent une histoire magmatique différente du sill principal: le magma source est moins différencié, et une contamination par circulations fluides s'ajoute à la contamination par assimilation crustale profonde rencontrée par les deux unités. Ces intrusions, couplées à la mise en place précoce du sill supérieur, fournissent un environnement à haute température lors de l'intrusion du sill principal, expliquant l'épaisseur anormalement faible de sa zone figée. La température de l'encaissant a pu être estimée à plus de 660 °C sur plus de 10 m au-delà du contact. Les sédiments argileux du Jurassique, pauvres en CO₂, subissent un métamorphisme à haute température, se traduisant par un faciès de type cornéennes à pyroxènes.

La nature du protolite limite le métamorphisme à des réactions isochimiques s'accompagnant uniquement d'échappements d'eau contenue dans les argiles et dans les minéraux hydratés. A Scawt Hill, la pureté et la stabilité des carbonates à haute température est le facteur limitant pour le dégazage de volatils nocifs pour l'environnement. Seuls les premiers 60 cm au-delà du contact avec la roche magmatique présentent les conditions métamorphiques suffisantes à la transformation des carbonates en parapyroxénite. Cette réaction est cependant peu productive en CO₂. Dans ce contexte, notre étude montre que la nature du protolite est essentielle pour ces deux intrusions, où la libération de volatils toxiques dans l'atmosphère par les auréoles de contact est négligeable, voire inexistante. Dans ce contexte, l'impact environnemental des intrusions de Portrush et Scawt Hill ne peut être mis en relation avec l'initiation de la crise Paléocène-Eocène, où les quantités de CO₂ mesurées dans l'atmosphère dépassent les 1500 Gt.

Svensen et al., (2007) traite des phénomènes de dégazages de méthane et de CO₂ lors de la désintégration de la matière organique durant un événement intrusif en Norvège. A Portrush, les échantillons sédimentaires ont montrés moins de 0,01 % de matière organique (Comm.pers. Aubourg, 2009). Le protolite étant riche en bioclastes, il est difficile d'imaginer une telle valeur dans les roches actuelles sans évoquer des événements précoces qui ont consommé la matière organique. Une hypothèse à envisager est une dégazage massif de méthane et/ou CO₂ des sédiments lors de la mise en place précoce du sill supérieur. Dans ce cas, une étude complémentaire est nécessaire pour (1) estimer l'âge du sill supérieur et des dolérites intrusives qui le recourent, et (2) estimer les réactions qui ont pu avoir lieu dans l'histoire précoce de Portrush et les conséquences sur l'environnement d'un dégazage massif éventuel de volatils toxiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adair, B.J., 1990. Zeolites and zeolitisation of the Tertiary basalts of North Eastern Ireland. PhD, Queen's University, Travaux universitaires, vol.51, n°3 (soutenance en 1987)

Akella, J., & Winkler, G.F., 1965. Orthorhombic amphibole in some metamorphic reactions. Contribution to Mineralogy and Petrology, vol.12, n°1, pp.1-12.

Alegret, L., & Ortiz, S., 2006. Global extinction event in benthic foraminifera across the Palaeocene/Eocene boundary at the Dababiya Stratotype section. Micropaleontology, vol.52, n°5, pp.443-447.

Barnes, H.L., 1997. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Publié par John Wiley and Sons.

Best, M.G., 2003. Igneous and Metamorphic Petrology. 2nd edition, Published by Wiley-Blackwell.

Carlson, R.W., 1991. Physical and chemical evidence on the cause and source characteristics of flood basalt volcanism. Australian Journal of Earth Sciences, vol.38, pp.525-544.

Coffin, M.F., Eldholm, O., 1993a. Large igneous provinces. Sci. Amer., vol.269, pp.42-49.

Coffin, M.F., & Eldholm, O., 1994. Large igneous provinces. Reviews of Geophysics, vol.32, n°1, pp.1-36.

Cohen, A.S., Coe, A.L., 2007. The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr- and OS-isotopes evolution if the seawater. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology, vol.244, pp.374-390.

- Cole, G.A.J.**, 1906. On contact phenomena at the junction of Lias and dolerite at Portrush. Proc. R. Irish Acad., vol.26 B, pp.56-66
- Coulon, C.**, 2003. Conférence "Panaches, magmatisme associé et déchirure continentale", Univ. d'Aix Marseille.
- Courtilot et al.**, 1999. On causal links between flood basalts and continental breakup. EPSL, vol.166, pp.177-195.
- Courtilot, V.E., Renne, P.R.**, 2003. On the ages of flood basalt events. Comptes Rendus Geosciences, vol.335, pp.113-140.
- Cox et al.**, R.J., 1979. The interpretation of igneous rocks. Ed. George Allen & Unwin.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J.**, 1992. An introduction to the rock-forming minerals, 2nd edition.
- Einaudi, M.T., Burt, D.M.**, 1982. A special issue devoted to skarn deposits. Introduction-Terminology, classification, and composition of skarn deposits. Economic Geology, vol.77, n^o4, pp.745-754.
- Ernst et al.**, 2005. Frontieres in Large Igneous Province research. Lithos, vol.79, pp.271-297.
- Farley, K.A. & Eltgroth, S.F.**, 2003. An alternative age model for the Palaeocene—Eocene thermal maximum using extraterrestrial ³He. EPSL, vol.208, issues 3-4, pp.135-148.
- Ganerød et al.**, 2008. The age of the Antrim Lava Group, Northern Ireland, and its correlation to the North Atlantic Igneous Province. Am. Geoph. Union., Fall Meeting, abstract #V53A-2124.
- Ganino, C., & Arndt, N.**, 2009. Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous province. Geol. Soc. of Am., vol.37, n^o4, pp.323-326.
- Ganino, C.**, 2008. Interaction magma-sédiments dans les grandes provinces volcaniques: implications pour la formation de gisements et impact sur l'environnement. Thèse doctorale, Univ. Joseph Fourier.
- Geological Survey of Northern Ireland (GSNI)**, 2004. The Geology of Northern Ireland, 2nd edition. Ed. W.I. Mitchell.
- Harker, A.**, 1909. The natural history of igneous rocks. New York: Macmillan.
- Hawkes, J.R., Wilson, H.E.**, 1975. The Portrush Sill, County Antrim, Northern Ireland. Bulletin of the Geological Survey of Great Britain, n^o51, pp.1-19.
- Hess, P.C.**, 1989. Origins of Igneous Rocks. Publié par Harvard University Press.
- Hoffman, A.W.**, 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. EPSL, vol.90, pp.297-314.
- Kavanagh et al.**, 2006. An experimental investigation of sill formation and propagation in layered elastic media. EPSL, vol.245, pp.799-813.
- Kennett, J.P. & Stott, L.D.**, 1991. Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene. Nature, vol.353, pp.225-229.
- Kerrick, D.M., (Ed) 1991. Contact Metamorphism**, In "Reviews in Mineralogy" , vol.26. Miner. Soc. of Am..**Landes et al.**, 2007. Proto-Iceland plume caused thinning of Irish lithosphere. EPSL, vol.255, pp.32-40.
- Lyle, P.**, 2003. The north of Ireland, Ed.Environment and Heritage Service.
- McBirney, A.R.**, 1984. Igneous Petrology. Ed. Freeman, Cooper & Company books in Earth Sciences.
- McKenna et al.**, 2008. The age and petrogenesis of Palaeogene flood basalt volcanism in NE Ireland, Soumis.
- Meinert, L.D.**, 1992. Skarns and skarn deposits. Geoscience Canada, vol.19, pp.145-162.
- Pirajno, F.**, 2004. Hotspots and mantle plumes: global intraplate tectonics, magmatism and ore deposits. Mineralogy and Petrologie, vol.82, pp.183-216.
- Renne et al.**, 1995. Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and Siberian flood volcanism. Science, vol.269, pp.1413-1416.
- Ritchie et al.**, 1999. Early Tertiary magmatism in the offshore NW UK margin and surrounds. In

"Petroleum geology of Northwest Europe", publié par Geological Society, pp.573-584.

Rohl et al., 2000. New chronology for the late Paleocene thermal maximum and its environmental implications. *Geology*, vol.28, issue 10, pp.927-930.

Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In the "Treatise on Geochemistry", Volume 3, Ed. Roberta L. Rudnick.

Saunders, A.D., 2005. Large igneous province: origin and environmental consequences. *Miner. Soc. of Am.*, vol.1, n°5, pp.259-263.

Scarrow et al., 2000. Major element records of variable plume involvement in the North Atlantic Province Tertiary flood basalts. *Journ. Of Petro.*, vol.41, n°7, pp.1155-1176.

Schmitz et al., 2004. Basaltic explosive volcanism, but no comet impact, at the Paleocene-Eocene boundary: high-resolution chemical and isotopic records from Egypt, Spain and Denmark. *EPSL*, vol.225, pp.1-17.

Self et al., 2006. Volatile fluxes during flood basalt eruptions and potential effects on the global environment: A Deccan perspective. *EPSL*, vol.248, pp.518-532.

Sigmundsson, F., 2006. Iceland Geodynamics. Publié par Birkhäuser.

Storey et al., 2007. Paleocene-Eocene Thermal Maximum and the Opening of the Northeast Atlantic. *Science*, vol.316.

Svensen et al., 2004. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature*, vol.429, pp.542-545.

Svensen et al., 2007. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *EPSL*, vol.256, pp.554-566.

Taylor, S.R., & McLennan, S.M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. Ed. Blackwell.

Thomas, E. & Shackleton, N.J., 1996. The Paleocene-Eocene benthic foraminiferal extinction and stable isotope anomalies. *Geological Society London, Special Publications*, vol.101, issue 1, pp.401.

Tilley, C.E., 1929. On larnite (calcium orthosilicate, a new mineral) and its associated minerals from limestone contact-zone of Scawt Hill, Co. Antrim. *The Mineralogical Magazine*, vol.22, n°125, pp.77-86.

Tilley, C.E., 1933. Portlandite, a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim. *The Mineralogical Magazine*, vol.23, pp.419-420.

Tilley, C.E., 1937. Wollastonite solid solutions from Scawt Hill, Co. Antrim. *The Mineralogical Magazine*, vol.24, issue 158, pp.569-572.

Tripati, A. & Elderfield, H., 2005. Deep-Sea Temperature and Circulation Changes at the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, vol.308, pp.1894-1898.

Turner, F.J., 1968. *Metamorphic Petrology. Mineralogical and field aspects.* Ed. McGraw-Hill Book Company.

White, R. S., 1989. Initiation of the Iceland plume and opening of the North Atlantic. In Tankard, A. J. & Balkwill, H. R. (eds.), *Extensional Tectonics and Stratigraphy of the North Atlantic Margins.* AAPG Memoir, vol.46, pp.149-154.

White, R.S., McKenzie, D., 1995. Mantle plumes and flood basalts. *J. Geophys. Res.* 100, 17543-17585.

Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews*, vol.53, pp.1-33.

Winkler, H.F.G., 1965. *Petrogenesis of metamorphic rocks.* Ed. Springer-Verlag NY Inc.

Zachos et al., 2005. Rapid Acidification of the Ocean During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, vol.308, pp.1611-1615.

ANNEXE 1

ANALYSE DES ASSEMBLAGES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION X

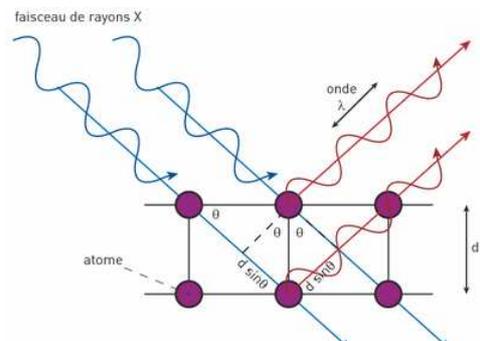
Les illustrations non référencées sont toutes issues du site <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique316>

Appareillage

L'appareil disponible au LGCA, Grenoble, est un Siemens D500 dont les caractéristiques techniques sont les suivantes: réflexion de type $\theta/2\theta$, générateur au cobalt, qui produit des rayons X de longueur d'onde caractéristique $K\alpha_1$ du Co, détecteur à oscillation Sili.

Principe

La radiocristallographie est la détermination des paramètres d'un cristal par diffraction. Les rayons X sont envoyés sur un réseau cristallin et subissent des phénomènes de diffraction car leur longueur d'onde, de l'ordre de l'angström, est du même ordre de grandeur que les paramètres du réseau. Du fait de l'organisation régulière du cristal, le déphasage des ondes incidentes lors de l'interaction avec la matière



Interaction onde - réseau

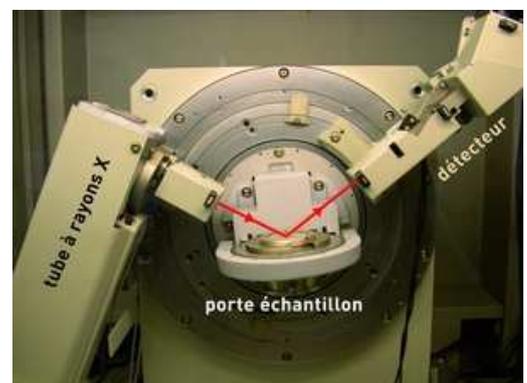
montre des directions particulières dans l'espace où les ondes s'additionnent: elles subissent le même déphasage et on parle d'interférences constructives. Ces directions particulières se retrouvent dans le signal par des pics d'intensité, ou pics de diffraction, et correspondent à un certain angle d'incidence du faisceau. Pour chaque pic observé, la relation entre l'angle d'incidence, la longueur d'onde du faisceau et la distance entre les plans réticulaires du réseau est donnée par la loi de Bragg (1915):

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

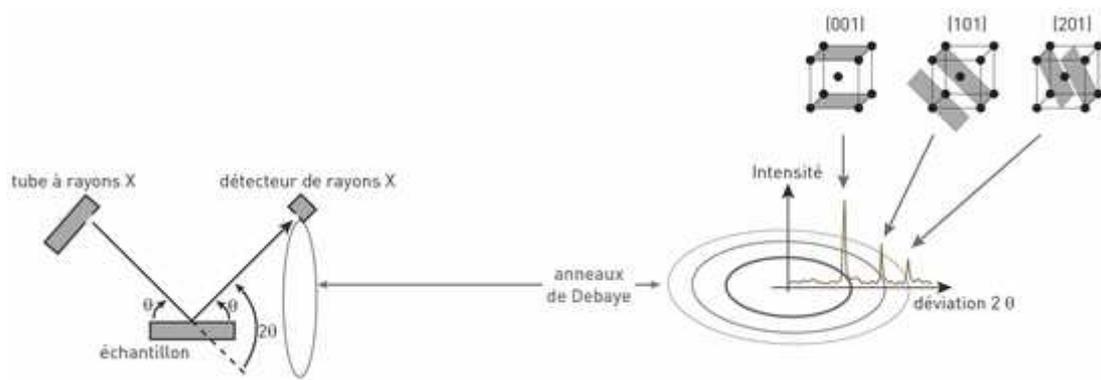
Avec d = distance interréticulaire; θ = angle de Bragg (demi-angle de déviation du faisceau); n = ordre de diffraction et λ = longueur d'onde du faisceau.

Application

En pratique, les échantillons sont réduits en poudre, pour avoir une meilleure statistique sur les différents cristaux en présence: il n'y a donc pas d'orientation préférentielle due à la forme des cristaux. Les échantillons sont placés sur un montage au cœur de l'appareillage. En faisant varier progressivement l'angle d'incidence du faisceau, pour obtenir un spectre de l'intensité mesurée en fonction de l'angle de Bragg, puis en fonction des distances interréticulaires en appliquant la relation décrite précédemment.

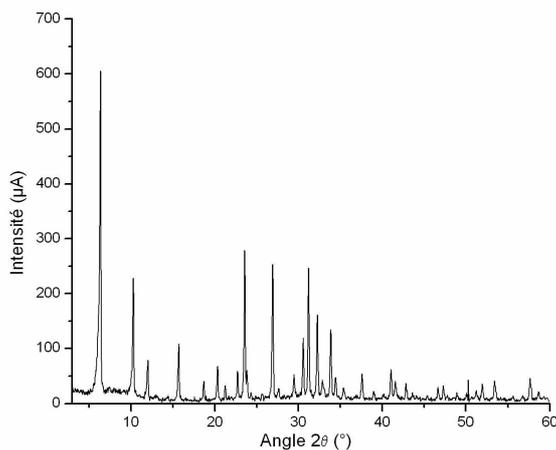


Appareillage et positionnement des éléments



Mesure angulaire de l'intensité et spectre de diffraction X

Chaque minéral va présenter un spectre particulier, sous forme d'une combinaison de plusieurs pics d'intensités, qui correspondent à plusieurs distances interréticulaires représentatives de la structure interne propre à ce minéral.



Exemple de spectre obtenu par XRD (X-Ray Diffraction)

Limitation

Pour pouvoir identifier une phase minérale, il faut qu'elle soit présente dans la roche à hauteur de 1% au moins. Par ailleurs, la qualité des spectres, et la quantité de pics observés sont des facteurs limitant pour une identification efficace des minéraux.

Bibliographie

"Cours de cristallographie", Université Paris Sud

"Cristallographie géométrique et radiocristallographie" Rousseau, ed. Masson

"Elements de radiocristallographie", R. Ouamès

"Radiocristallographie", P. Ducros, ed. Dunod

"Introduction à la cristallographie", Van Meersche

ANNEXE 2

ANALYSE MICROSONDE DE PHASES MINERALES INCONNUES

La microsonde permet de faire des mesures ponctuelles sur un minéral pour quantifier ses concentrations en éléments chimiques. Les analyses se font sur lame mince polies et métallisées. Le polissage a été optimisé à la main par deux étapes successives à 3 µm puis 1µm. La métallisation est faite à l'ENSEEG.

Principe:

La zone ciblée est bombardée par un faisceau d'électrons qui va provoquer une excitation des atomes de l'échantillon, et plus précisément des électrons périphériques. Lors de la désexcitation, les électrons reviennent à un niveau d'énergie plus stable en produisant un rayonnement X. Ce rayonnement est caractéristique de la transition électronique qui a eu lieu. Les spectromètres de masse enregistrent le rayonnement X caractéristique de l'élément analysé, et l'intensité du pic obtenu sur les spectres renseigne sur la quantité d'élément présent en comparant avec les spectres de standards connus. Tous les résultats fournis sont donnés en poids d'Oxydes (wt%).

Analyse:

Les analyses microsonde sont effectuées au LGCA de Grenoble sur une microsonde CAMECA SX 50 à 5 spectromètres. La tension est réglée à 15 Kev, et l'intensité du faisceau à 10nA. Le diamètre du faisceau est de 3µm. Les standards utilisés sont : Almandin (Fe), Bustamite (Mn), Diopside (Mg, Si, Ca), Jadéite (Na), Plagioclase (Al), Rutile (Ti), Sanidine (K) et Zirconia (Zr).

Le tableau suivant présente les analyses obtenues pour deux minéraux inconnus. La qualité des données est visible en dernière ligne du tableau, où la somme des éléments est très proche de 100%. Pour la gedrite, le caractère hydraté du minéral explique les totaux obtenus à 87 et 88%, car l'eau n'est pas mesurée.

Ox%	Coeur		Gedrite		Bordure		Hypesthène		Hypersthène dans la matrice	
	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 1	
Si	32,12	31,82	49,22	51,42	48,88					
Ti	0,10	0,05	0,23	0,60	0,61					
Al	14,79	15,70	3,33	2,44	2,86					
Fe	28,31	28,62	32,73	32,24	32,87					
Mn	0,18	0,13	0,30	0,26	0,24					
Mg	11,23	10,91	11,58	10,65	13,12					
Ca	0,67	0,53	1,11	0,61	0,49					
Na	0,08	0,12	0,22	0,06	0,03					
K	0,16	0,15	0,13	0,09	0,14					
Somme	87,64	88,03	98,85	98,37	99,24					

ANNEXE 3

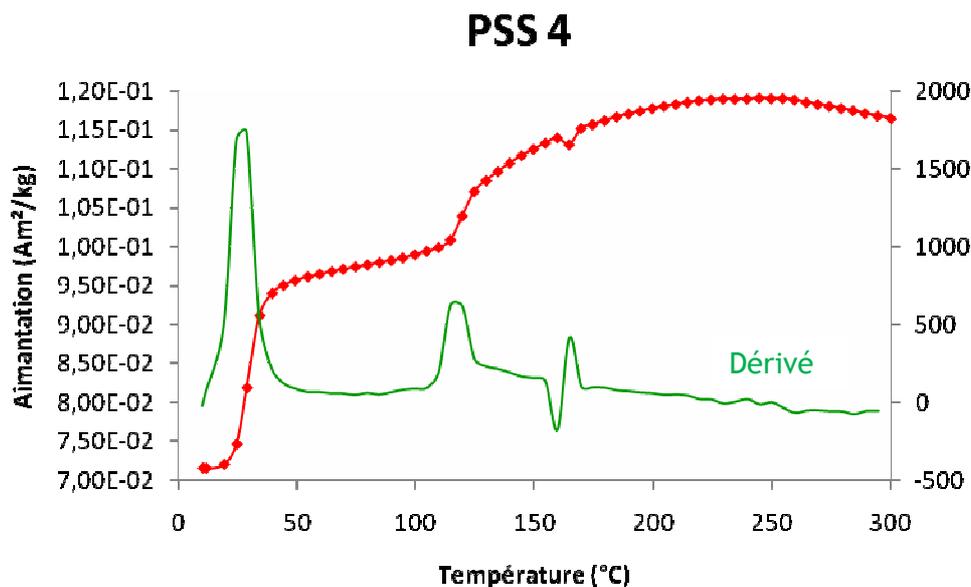
ANALYSES D'AIMANTATION REMANENTE

Les analyses d'aimantation rémanente ont été réalisées à l'Observatoire du Parc Saint Maur à Paris, sous la direction de France Lagroix, Chargée de recherche CNRS à l'IPGP. Le but de l'analyse est de repérer les différents oxydes magnétiques présents dans les échantillons. Les mesures sont faites grâce au *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS). Les magnétomètres de type SQUID quantifient l'aimantation rémanente des minéraux magnétiques dans un environnement à champ nul et en fonction de la température.

- La courbe ZFC (*Zero Field Cooling*) montre l'évolution de l'aimantation quand on refroidit l'échantillon de 300K à 10K.
- La courbe RT-SIRM correspond au chemin inverse, c'est-à-dire un retour à 300K.

L'identification des minéraux se fait grâce à leur transition magnétique: cette chute brutale dans l'aimantation se produit à une température propre au minéral analysé.

Le graphique ci-dessous montre une courbe ZFC pour un des échantillons sédimentaires de Portrush. Il montre deux transitions magnétiques à 120K et 35K, qui correspondent respectivement aux signaux de la magnétite, et de la pyrrhotite.



Pour plus de renseignements:

Aubourg et al., soumis. Paleothermicity of Cretaceous and Triassic claystones from est Greenland volcanic margin (73°N): new magnetic and K-Ar information.

Dekkers et al., 1989. Grain-size dependence of the magnetic behavior of pyrrhotite during its low-temperature transition at 34 K. *Geoph. Res. Let.*, vol. 16, n°8, pp.855-858.

Gillet, S.L., 2003. Paleomagnetism of the Notch Peak contact metamorphic aureole, revisited: Pyrrhotite from magnetite + pyrite under submetamorphic conditions. *J. of Geoph. Res.*, vol. 108.

Katz et al., 1998. Authigenesis of magnetite in organic-rich sediment next to a dike: implications for thermoviscous and chemical remagnetizations. *EPSL*, vol.163, pp.221-234.

ANNEXE 4

ANALYSES SUR ROCHE TOTALE EN ELEMENTS MAJEURS

A – Protocole expérimental

Préparation des échantillons

L'atelier de broyage de la Maison des Géosciences propose un broyage en deux temps : un premier broyage grossier à l'aide de mâchoires en carbure tungstène (WC), et un second plus fin à l'aide d'un broyeur à agates. La première étape présentant des risques de contamination pour les mesures en éléments traces, nous avons préféré un broyage manuel de tous les échantillons à l'aide d'une enclave en alliage de fer-nickel (Fe-Ni). La seconde étape est considérée comme non contaminante et est conservée. Pour s'affranchir des teneurs en eau atmosphérique des poudres, une étape de séchage ajoutée: les échantillons sont placés 24 h dans un four réglé à 60 °C.

Dissolution et mise en solution des poudres

Méthode adaptée de Cotten et al. , 1995

Laboratoire et Matériel

La dissolution et la préparation des solutions pour les mesures analytiques sont réalisées dans la salle blanche du LGCA de Grenoble, à la Maison des Géosciences. Les matériaux en contact avec les échantillons (bêchers savillex) sont lavés 3 jours sur plaque chauffante à 120°C dans les bêchers de lavage : 1 jour en HNO₃ 7 N*, 1 jour en HCl 7N*, 1 jour en eau millipore. Les manipulations d'acides sont réalisées sous hotte aspirante et les évaporations sur plaques chauffantes montées dans des "boîtes à gants". Les analyses sont réalisées sur l'ICP-AES du LGCA de Grenoble.

Mise en solution des échantillons

Pour chaque échantillon, 50mg de poudre sont pesés et placés dans un bécher savillex de 60mL avec 40 gouttes d'HClO₄* (* = distillé une fois) et 15 gouttes d'HF. Les bêchers sont ensuite placés sur plaque chauffante à 120°C pendant 3 jours. Après avoir vérifié la qualité de la dissolution, 20mL d'acide borique à 25 mg/L sont ajoutés pour inhiber l'HF en excès par complexation. Cette capacité étant optimale à basse température, les solutions sont placées au frigo pendant 3 jours. Le jour de l'analyse, le contenu des bêchers est transvasé dans des bouteilles de 250mL préalablement tarées. Chaque bouteille est complétée par de l'eau millipore puis pesée afin de pouvoir calculer la concentration exacte de la solution obtenue.

Passage à l'ICP-AES

Les solutions sont transvasées dans des tubes à essai au moment de l'analyse, suivant une séquence adaptée permettant de calibrer la machine et d'évaluer sa fiabilité tout au long de la mesure. Après une première série de lavages, un panel de 5 standards synthétiques est analysé pour calibrer les données brutes. Après chaque échantillon, un lavage permet de s'affranchir d'éventuelles contaminations. Un blanc permet d'évaluer la propreté du matériel utilisé lors de la préparation des échantillons. Un DUP permet de quantifier les problèmes liés à l'homogénéité des échantillons. Un BIS permet d'évaluer la reproductibilité de la machine. Les standards naturels servent à quantifier la précision des analyses. Les résultats obtenus sont ensuite traités dans les feuilles de calcul spécifiques à la méthode adoptée.

Perte au feu

Après avoir taré les creusets en porcelaine, 1g de poudre est pesé et placé à l'étuve à 1000°C pendant 4h. La seconde pesée permet d'évaluer le pourcentage d'eau liée perdue par l'échantillon.

ANNEXE 4

ANALYSES SUR ROCHE TOTALE EN ELEMENTS MAJEURS

B – Résultats

Les trois tableaux des pages suivantes présentent les résultats obtenus par les analyses sur roche totale des éléments majeurs : toutes les compositions des roches ayant été analysées et utilisées dans les différentes figures du rapport apparaissent ici. Les concentrations sont données en pourcentage de poids d'oxyde et sont normalisées par rapport à la somme des oxydes, à laquelle on enlève la perte au feu (LOI) , pour obtenir un total de 100 %.

Un dernier tableau montre les valeurs comparées pour deux échantillons sédimentaires et leur duplicata respectifs. Les différences, exprimées en pourcentage, montrent une barre d'erreur **inférieure à 4 %** sur les mesures obtenues en traitant deux fois le même échantillon, depuis la pesée initiale jusqu'au passage en machine.

PORTRUSH	Sill Principal			Intrusions Doléritiques						
	ANT34	ANT 35	ANT 36	PSD1	PSD2	PSD3	PSD4	ANT38a	ANT40a	
wt%										
SiO ₂	53,73	50,52	50,59	48,31	48,13	48,24	47,90	48,41	49,32	
TiO ₂	1,18	1,53	1,51	0,97	0,94	0,81	0,86	0,90	0,83	
Al ₂ O ₃	14,09	13,44	13,19	16,46	16,27	16,63	17,37	16,63	17,03	
Fe ₂ O ₃ t	11,84	14,02	14,61	11,64	11,71	10,70	10,20	11,07	10,64	
FeO	9,59	11,35	11,83	9,43	9,48	8,66	8,26	8,96	8,62	
Fe ₂ O ₃	1,18	1,40	1,46	1,16	1,17	1,07	1,02	1,11	1,06	
MnO	0,21	0,24	0,24	0,18	0,19	0,17	0,16	0,18	0,17	
MgO	4,63	5,26	5,29	8,22	8,33	8,91	9,26	8,51	8,42	
CaO	8,63	10,11	9,40	11,14	11,78	12,07	11,72	11,79	11,41	
Na ₂ O	3,40	3,23	3,34	2,57	2,09	2,09	2,22	2,19	1,70	
K ₂ O	2,07	1,52	1,83	0,37	0,26	0,26	0,30	0,31	0,48	
P ₂ O ₅	0,22	0,13	0,00	0,14	0,30	0,11	0,00	0,00	0,00	
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
	Sédiments									
	PSS 1	PSS2	PSS 3	PSS 4	PSS5	PSS 6	PSS 7	PSS 8	PSS9	PSS 10
wt%										
SiO ₂	56,82	44,72	42,03	63,92	59,84	59,55	54,19	55,60	59,01	56,36
TiO ₂	1,02	0,75	0,78	1,01	0,98	1,05	0,99	1,02	1,07	1,01
Al ₂ O ₃	22,30	15,98	18,87	18,73	19,84	21,33	22,01	22,42	20,56	22,30
Fe ₂ O ₃ t	7,20	8,91	7,72	6,38	6,99	6,79	7,91	7,51	7,68	8,21
FeO	5,83	7,21	6,25	5,17	5,66	5,50	6,41	6,09	6,22	6,65
Fe ₂ O ₃	0,72	0,89	0,77	0,64	0,70	0,68	0,79	0,75	0,77	0,82
MnO	0,05	0,21	0,23	0,05	0,06	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07
MgO	2,91	3,70	2,73	2,28	2,70	2,76	3,61	3,07	2,69	3,01
CaO	5,23	24,22	23,99	3,25	5,33	3,79	6,54	5,09	4,16	4,49
Na ₂ O	1,01	0,83	0,90	1,16	1,05	1,15	1,17	1,15	1,30	1,04
K ₂ O	3,46	0,69	2,74	3,22	3,20	3,37	3,50	3,93	3,48	3,52
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,14	0,00	0,00
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

SKERRIES	Sill Principal	Intrusions Doléritiques			Sédiments	
	ANT 22	ANT24	ANT28	ANT29	ANT32	
wt%						
SiO2	48,20	51,77	48,02	57,48	57,96	
TiO2	0,68	0,96	0,89	0,98	1,07	
Al2O3	17,14	19,37	16,62	21,72	24,31	
Fe2O3 t	11,02	9,74	11,20	7,34	7,59	
FeO	8,93	7,89	9,08	5,94	6,14	
Fe2O3	1,10	0,97	1,12	0,73	0,76	
MnO	0,18	0,13	0,18	0,06	0,04	
MgO	7,54	5,82	8,66	2,93	2,83	
CaO	12,15	8,57	11,54	4,96	1,61	
Na2O	2,62	1,93	2,52	1,65	1,11	
K2O	0,45	1,43	0,35	2,61	3,48	
P2O5	0,00	0,27	0,00	0,27	0,00	
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

SCAWT HILL	Dôme	Sédiments					
	SCH1	SCH2	SCH3	SCH5	SCH6	SCH7	SCH8
wt%							
SiO2	47,27	48,16	2,45	1,55	0,00	1,37	0,00
TiO2	1,14	0,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al2O3	17,04	9,98	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2O3 t	11,38	8,35	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	9,22	6,76	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2O3	1,14	0,83	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,20	0,16	0,03	0,05	0,04	0,07	0,04
MgO	7,89	11,07	0,53	0,77	0,30	0,43	0,29
CaO	12,47	20,16	95,74	97,43	99,35	98,05	99,59
Na2O	2,22	1,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
K2O	0,27	0,13	0,00	0,00	0,00	0,07	0,08
P2O5	0,12	0,00	0,25	0,20	0,31	0,00	0,00
Somme	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

DUPLICATATS

	Sédiment			Sédiment		
	PSS5	PSS5dup	diff %	ANT40b	ANT40bdup	diff %
SiO2	58,01	57,96	0,09	58,55	58,24	0,54
TiO2	0,95	0,95	-0,51	1,04	1,05	-0,66
Al2O3	19,23	19,03	1,07	21,48	21,67	-0,85
Fe2O3 t	6,78	6,78	0,00	6,82	6,76	0,82
MnO	0,06	0,06	1,38	0,04	0,04	1,50
MgO	2,62	2,60	0,75	2,67	2,62	1,85
CaO	5,17	5,19	-0,42	2,99	3,01	-0,65
Na2O	1,02	1,06	-3,45	1,06	1,03	2,96
K2O	3,10	3,10	0,13	3,56	3,48	2,34
P2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LOI	3,93	3,93	0,00	1,46	1,46	0,00
Somme	100,87	100,66	0,22	99,68	99,36	0,32

ANNEXE 4

ANALYSES SUR ROCHE TOTALE EN ELEMENTS MAJEURS

C – Standards de Calibration

Le premier tableau consigne les compositions en éléments majeurs des standards artificiels utilisés pour calibrer les données brutes. Les valeurs sont données en ppm (10^{-6} g).

Le second tableau donne les compositions des principaux standards naturels utilisés pour estimer la précision des mesures effectuées. Les valeurs sont données en pourcentage de poids d'oxyde (wt%).

ppm	Blanc	std Majeur1	std Majeur2	std Majeur3	std Majeur4	std Majeur5
Si 251.611	0	1,65	6,56	16,49	32,73	70,46
Si 212.412	0	1,65	6,56	16,49	32,73	70,46
Si 288.158	0	1,65	6,56	16,49	32,73	70,46
Ti 334.941	0	0,05	0,20	0,51	1,02	2,20
Ti 336.121	0	0,05	0,20	0,51	1,02	2,20
Ti 337.280	0	0,05	0,20	0,51	1,02	2,20
Al 308.215	0	0,62	2,47	6,21	12,33	26,54
Al 396.152	0	0,62	2,47	6,21	12,33	26,54
Al 237.312	0	0,62	2,47	6,21	12,33	26,54
Fe 238.204	0	0,41	1,65	4,15	8,23	17,72
Fe 239.562	0	0,41	1,65	4,15	8,23	17,72
Fe 259.940	0	0,41	1,65	4,15	8,23	17,72
Mn 257.610	0	0,02	0,08	0,21	0,41	0,89
Mn 260.569	0	0,02	0,08	0,21	0,41	0,89
Mg 279.079	0	0,77	3,06	7,69	15,27	32,87
Mg 280.270	0	0,77	3,06	7,69	15,27	32,87
Mg 285.213	0	0,77	3,06	7,69	15,27	32,87
Ca 317.933	0	0,77	3,06	7,70	15,29	32,92
Ca 396.847	0	0,77	3,06	7,70	15,29	32,92
Na 589.592	0	0,31	1,23	3,08	6,12	13,18
Na 588.995	0	0,31	1,23	3,08	6,12	13,18
K 766.491	0	0,26	1,03	2,59	5,14	11,06
P 213.618	0	0,05	0,21	0,52	1,04	2,23
Sr 407.771	0	0,01	0,04	0,10	0,21	0,45
Sr 407.771	0	0,01	0,04	0,10	0,21	0,45
Ba 233.527	0	0,01	0,04	0,10	0,21	0,45

valeur en % de poids d'oxyde	BHVO2	BR24	BIR1	RGM1	JSd1	AGV1	G2	UB-N
SiO ₂	49,9	46,2	47,7	73,45	66,55	58,84	68	39,43
TiO ₂	2,73	2,96	0,97	0,267	0,643	1,05	0,48	0,11
Al ₂ O ₃	13,5	13,6	15,4	13,72	14,65	17,15	15,2	2,9
Fe ₂ O ₃ t	12,3	12,5	11,3	1,86	5,02	6,77	2,6	8,34
MnO	0,17	0,16	0,176	0,036	0,0924	0,1	0,03	0,12
MgO	7,23	9,6	9,7	0,275	1,813	1,53	0,79	35,21
CaO	11,4	9,4	13,4	1,15	3,034	4,94	1,98	1,2
Na ₂ O	2,22	3,06	1,81	4,07	2,727	4,26	4,02	0,1
K ₂ O	0,52	0,76	0,03	4,3	2,183	2,92	4,4	0,02
P ₂ O ₅	0,27	0,45	0,027	0,048	0,122	0,49	0,12	0,04
LOI*		0,71				1,2		12,06

ANNEXE 5

ANALYSES SUR ROCHE TOTALE EN ELEMENTS TRACES

A – Protocole expérimental

Préparation des échantillons, Laboratoire et Matériel

Le broyage des échantillons est effectué suivant le même protocole que pour les analyses en éléments majeurs. De même, l'ensemble des manipulations et des analyses est réalisé au LGCA de Grenoble. Le matériel savillex utilisé suit les mêmes conditions de lavage que pour les majeurs. Les bombes sont placées en étuve à 150°C pendant un jour en HF* (3 mL) et HNO₃ 7N* (15 gouttes), puis un jour en HCl*.

Attaque des roches sédimentaires en bombes

La présence potentielle de minéraux réfractaire dans les échantillons sédimentaires nécessite une étape de dissolution en bombes. Pour chaque échantillon, 100 mg de poudre sont pesés et placés en bombe en présence de 20 gouttes d'HClO₄* (plus efficace que HNO₃ 7N en présence de matière organique) et 5 mL d'HF*. Après 5 jours à l'étuve à 150°C, les échantillons dissous sont placés en bécher savillex.

Attaque des roches magmatiques en savillex

Pour chaque échantillon, 100 mg de poudres sont placés en béciers savillex dans une solution acide de 20 gouttes d'HClO₄* (et non en HNO₃ 7N* afin de respecter le protocole choisi pour les sédiments) et 4 mL d'HF*. Les béciers sont chauffés fermés durant 3 à 5 jours sur plaque chauffante à 120°C.

Partie commune, préparation des solutions mères et filles

Les béciers sont ouverts et la température est montée à 150 °C pour permettre l'évaporation totale d'HClO₄*. Après évaporation, les échantillons sont repris en HNO₃ 7N* sur plaque chauffante à 120 °C pendant 24h. Cette étape est répétée 2 fois, puis une dernière phase d'évaporation à 120 °C permet de conserver les échantillons au sec.

- Solutions mères

Les échantillons sont repris en HNO₃ 7N* et placés dans des piluliers vides préalablement tarés : l'ajustement en HNO₃ 7N* se fait à 40mL. Les piluliers pleins sont pesés à nouveau et placés au frigo jusqu'au jour de l'analyse.

- Solutions filles

Une feuille de calcul Excel permet de déterminer la masse de solution mère à prélever pour obtenir des facteurs de dilution et des facteurs de spike homogènes dans toute la série. Le spike se compose de Be, As, In, Tm et Bi, et est ajouté aux échantillons comme élément de standardisation. L'assemblage regroupant une fraction d'échantillon, ~300 mg de Spike et le reste en HNO₃ 7N, est placé sur plaque chauffante à 120°C jusqu'à évaporation totale. Le jour du passage en machine, les échantillons au sec sont repris en HNO₃ 7N* à 2 % de concentration, puis placés sur plaque chauffante à 80 °C pour favoriser leur dissolution et leur homogénéité. Après cette étape, il faut transvaser à nouveau les échantillons dissous dans des piluliers vides et ajuster à 40 mL à l'HNO₃ à 2%.

Passage à l'ICP-MS

Citation : Ganino, 2008, Interaction magma-sédiments dans les grandes provinces volcaniques: implications pour la formation de gisements et impact sur l'environnement. Thèse doctorale, Univ. Joseph Fourier.

« La procédure suivie est adaptée de celles décrites par Barrat et al.(1996), modifiée par Marini et al. (2005) et décrite avec précision par Carpentier (2007). Elle comprend un étalonnage externe à l'aide d'un matériel de référence naturel BR dont les concentrations sont connues (Eggins et al., 1997). Elle comprend également une standardisation grâce au

spike enrichi en Be, As, In, Tm et Bi ajouté aux échantillons (les concentrations dans les échantillons des 5 éléments du spike sont supposées négligeables par rapport à celles ajoutées). La réponse de l'appareil sur les blancs de chimie et sur l'étalon permet de calculer les concentrations de chaque élément dans les échantillons. Chaque session d'analyse débute par le passage de «solutions d'interférence» (décrites par Carpentier (2007)). Les séries de mesures se poursuivent par les blancs de chimie, l'étalon BR, puis 4 standards de roche (AGV1, BHVO, BEN, BR24). Les compositions en éléments traces des échantillons sont ensuite mesurées, en intercalant une mesure de l'étalon BR tous les quatre échantillons. Lorsque tous les échantillons ont été analysés, les 4 standards de roches sont analysés de nouveau. »

Précision des résultats

La comparaison des duplicata avec leur échantillon d'origine permet d'évaluer la précision des mesures. Pour la plupart des éléments, cette précision est inférieure à 5 %. Certains éléments en revanche montrent des précisions beaucoup moins satisfaisantes : le Cd par exemple est inférieur à 15 %. Cette valeur s'explique par la très faible teneur en Cd des roches analysées qui rend difficile la détection par la machine. Les éléments Sc, As et Rb ont des précisions estimées respectivement à < 10 %, 6 % et < 5,5 %.

Tableau : Calcul de l'incertitude sur les mesures des compositions en éléments traces à partir du rapport entre les concentrations mesurées dans l'échantillon et dans son duplicata. Les concentrations sont en ppm et les incertitudes en % .

DUPLICATA (ppm)	PSS10	PSS10dup	diff %	ANT29	ANT29DUP	diff %	ANT40a	ANT40adup	diff %
Li	113,93	116,32	-2,06	67,10	64,82	3,51	123,22	124	-0,63
Sc	20,70	21,21	-2,40	20,64	20,74	-0,46	39,27	43,4	-9,51
Ti	6098,58	6152,89	-0,88	5843,65	5824,32	0,33	5035,68	5122	-1,69
V	209,09	213,71	-2,16	137,78	136,59	0,87	259,08	262	-1,11
Cr	136,78	137,90	-0,81	142,62	139,86	1,98	184,80	187	-1,17
Co	20,88	21,08	-0,98	21,64	21,58	0,24	47,75	48,1	-0,72
Ni	58,86	61,53	-4,33	67,48	66,59	1,34	135,12	136	-0,64
Cu	12,37	12,86	-3,78	47,50	46,51	2,12	162,87	163	-0,08
Zn	117,43	119,90	-2,06	73,66	73,51	0,21	87,51	89,1	-1,78
Ga	23,72	24,26	-2,24	23,17	22,85	1,36	13,03	13,1	-0,51
As	1,89	2,01	-6,09	4,53	3,49	29,60	0,74	0,744	-0,64
Rb	142,45	150,37	-5,27	117,20	115,18	1,75	14,44	14,9	-3,07
Sr	290,22	287,51	0,94	283,97	284,47	-0,18	184,74	188	-1,73
Y	31,43	31,71	-0,89	34,10	34,43	-0,95	25,27	25,7	-1,66
Zr	208,01	200,86	3,56	185,99	184,35	0,89	58,78	60,1	-2,20
Nb	21,42	21,34	0,37	20,14	20,18	-0,21	3,61	3,66	-1,38
Mo	0,35	0,36	-3,63	0,35	0,34	3,70	0,23	0,239	-3,66
Cd	0,05	0,06	-14,81	0,05	0,05	-3,35	0,05	0,0462	10,88
Cs	7,49	7,35	1,92	6,45	6,45	-0,03	0,71	0,715	-0,77
Ba	321,04	328,69	-2,33	235,14	236,72	-0,67	119,16	118	0,98
La	42,97	42,55	0,99	44,75	45,26	-1,13	7,08	7,12	-0,57
Ce	96,04	96,79	-0,77	91,41	91,87	-0,50	15,81	15,8	0,08
Pr	10,47	10,58	-0,97	10,94	11,06	-1,10	2,16	2,17	-0,25
Nd	38,94	37,91	2,73	40,09	40,91	-2,01	9,39	9,6	-2,18
Sm	7,57	7,37	2,63	7,40	7,74	-4,37	2,60	2,65	-1,73
Eu	1,50	1,47	1,72	1,56	1,55	0,61	1,00	1,03	-3,35
Gd	5,91	5,81	1,83	6,19	6,16	0,43	3,17	3,16	0,26
Tb	0,95	0,92	3,38	0,99	0,99	-0,48	0,61	0,605	0,27
Gd	5,99	6,14	-2,49	6,35	6,44	-1,33	3,39	3,45	-1,61
Dy	5,41	5,42	-0,33	5,73	5,63	1,74	3,91	3,91	0,07
Ho	1,09	1,10	-0,39	1,15	1,17	-1,49	0,86	0,874	-1,22
Er	3,09	3,04	1,53	3,34	3,37	-0,82	2,57	2,63	-2,32
Yb	2,98	2,97	0,33	3,18	3,08	3,14	2,43	2,44	-0,53
Lu	0,46	0,45	3,14	0,48	0,48	-0,40	0,37	0,376	-0,48
Hf	5,05	4,98	1,45	4,97	4,84	2,87	1,67	1,69	-1,16
Ta	1,40	1,41	-1,11	1,31	1,32	-0,63	0,23	0,226	2,51
Tl	0,77	0,75	2,56	0,33	0,32	5,06	0,20	0,196	3,43
Pb	22,18	23,13	-4,09	19,35	19,40	-0,25	5,74	5,75	-0,21
Th	15,08	15,19	-0,74	15,24	15,67	-2,72	1,61	1,65	-2,44
U	2,89	2,95	-2,22	2,61	2,62	-0,41	0,31	0,309	0,16

ANNEXE 5
ANALYSES SUR ROCHE TOTALE EN ELEMENTS MAJEURS
B – Références des normalisations

Le tableau ci-dessous correspond aux valeurs de références utilisées pour normaliser les compositions géochimiques des roches en éléments traces :

Les valeurs chondritiques d'Evensen et al. (1978) sont utilisées pour normaliser les compositions en Terres Rares (Rare Earth Element = REE, ou Lanthanides) dans les spectres REE.

Les valeurs du manteau primitif d'Hofman (1988) sont utilisées pour normaliser les compositions des éléments traces dans les spectres multi-éléments.

<u>Valeurs chondritiques</u> (Evensen et al. 1978)		<u>Manteau primitif</u> (Hofmann, 1988)	
La	0,2446	Cs	0,0268
Ce	0,6379	Rb	0,5353
Pr	0,09637	Ba	6,049
Nd	0,4738	Th	0,0813
		U	0,0203
Sm	0,154	Nb	0,6175
Eu	0,05802	Ta	0,0351
Gd	0,2043	La	0,6139
Tb	0,03745	Ce	1,6011
Dy	0,2541	Pr	0,2419
Ho	0,0567	Pb	0,175
Er	0,166	Nd	1,1892
Tm		Sr	18,21
Yb	0,1651	Sm	0,3865
Lu	0,0254	Zr	9,714
		Hf	0,2676
		Eu	0,1456
		Gd	0,5128
		Tb	0,094
		Dy	0,6378
		Ho	0,1423
		Er	0,4167
		Y	3,94
		Tm	
		Yb	0,4144
		Lu	0,0637

