

Estimation de la température de formation des paragenèses saponite-céladonite et glauconite-nontronite dans les altérations sous-marines de basalte, par la méthode des corrélations entre éléments au sein de populations monominérales

Joëlle DUPLAY, Hélène PAQUET, Anna KOSOVSKAYA et Yves TARDY

Résumé — Différents minéraux argileux ont été analysés à la microsonde dans des vésicules et dans une veine d'un basalte sous-marin altéré, de l'Atlantique Nord (DSDP, Leg 49). Dans chacun des sites, une série d'une dizaine d'analyses ponctuelles a été effectuée. Les résultats mettent en évidence la présence de saponite et de céladonite dans la veine, et de glauconite et nontronite dans les vésicules du même échantillon. A partir de l'étude des corrélations entre éléments au sein des différentes populations monominérales, on donne une hypothèse de formation à basse température pour la glauconite et la nontronite, et à plus haute température pour la céladonite et la saponite.

Estimation of the formation temperature of saponite-celadonite and nontronite-glauconite assemblage in altered oceanic basalts by the use of chemical element correlation method within monomineralic populations

Abstract — Microprobe analyses have been performed on clay minerals from vesicles and a vein in an altered oceanic basalt from the North Atlantic Ocean (DSDP, Leg 49). About ten microprobe analyses have been done in the vein and in the vesicles. The analytical results show the presence in the same sample, of celadonite and saponite in the vein, and of glauconite and nontronite in the vesicles. The correlations among chemical elements within a monomineralic population suggest that glauconite and nontronite have been formed at low temperature and saponite and celadonite at higher temperature.

Abridged English Version — Glauconite and celadonite associated with saponite and other clay minerals have been described in alteration products of marine basalts [1]. Some authors suggest that it is an hydrothermal alteration [2], some others think that it is a low temperature alteration [3] and that saponite forms during reducing conditions while celadonite equilibrates in oxydizing conditions [4]. Glauconite and celadonite, both exist in altered basalts ([5], [6]) but seem to form at different conditions: at temperatures below 25 and 60°C for the former ([6], [8], [13]) and between 22°C and 60°C for the latter ([7] to [12]). The problem is to determine whether or not, they are stable together in the altered basalts described by Kossovskaya *et al.* [1], and sampled SW of Island near the Reykjanes ride (DSDP, Leg 49, site 407).

Microprobe analyses have been done on clay assemblages appearing in the different samples. Within the same thin section, celadonite is pointed out, associated with saponite in the vein fillings, while glauconite is associated with nontronite in the vesicles. Celadonite and glauconite chemical compositions are consistent with the definition given by Bailey *et al.* [18] (Table I).

Correlations among elements (Al, Fe and Mg) and charges (tetrahedral, octahedral and total layer) in monomineralic populations allow to answer the question of formation conditions of the two species—celadonite and glauconite—which are present in the same core level; in fact, it has been shown ([14] to [17]) that at low temperature clay populations show a positive

Note présentée par Georges MILLOT.

correlation between tetrahedral charge and octahedral iron. On the other hand a positive correlation between octahedral magnesium content and tetrahedral charge is characteristic of a clay population formed at higher temperature.

Monomineralic clay particle populations of either glauconite, celadonite, nontronite or saponite, show large variations in chemical composition without noticeable structural modifications so that it can be assumed that clays are solid solution-like phases. In consequence, a solid solution model was used to describe the 2:1 clay compositions, and to understand the influence of temperature on composition variations and on correlations observed in the populations. Correlation tendencies may be predicted according to the temperature of formation. Comparison of correlation tendencies predicted and correlations observed in monomineralic populations of clay particles can lead to the knowledge of the temperature of formation. The solid solution model used [19] requires 36 end-members. The contribution of the different end members in the composition of the clays can be calculated by using computer programs. The mole fraction depends on the solubility product and so is temperature dependent. Correlation tendencies between octahedral cations and charges can be established from the mole fractions which change with temperature.

Correlation coefficients in the celadonite and glauconite populations have been calculated and the model has been used to calculate the mole fraction of each end members at different temperatures and to predict correlation tendencies in these conditions (Table II). The comparison leads to the conclusion that clays in the vein (celadonite and saponite) are formed at higher temperature than clays from the vesicles (glauconite and nontronite). The existence of celadonite and glauconite in different sites of the same thin section can be explained by two types of alteration conditions: 1. A warm hydrothermal alteration forming celadonite and saponite in the veins. 2. A low temperature alteration by sea water percolating through the basalt and producing glauconite and nontronite in the vesicles.

I. INTRODUCTION. — Kossovskaya et coll. [1] ont décrit différentes paragenèses associant la céladonite, la glauconite et la saponite dans les produits de l'altération sous-marine de basalte échantillonnés à l'Ouest de la ride de Reykjanes au SW de l'Islande (DSDP, Leg 49, site 407). Pour certains auteurs, il s'agit d'une altération hydrothermale; la saponite ferrifère que l'on y trouve en abondance se serait formée à des températures qui ont pu atteindre 200°C [2]. Pour les autres, l'altération des basaltes s'est produite à basse température, par percolation lente et prolongée d'eau de mer à travers la roche [3]. Certains [4] pensent que la formation de saponite, parce que celle-ci contient du fer ferreux, est liée à un milieu réducteur et celle de la céladonite, parce que cette dernière contient du fer ferrique, à un milieu oxydant.

La céladonite, minéral argileux de la famille des micas comme l'est la glauconite, a jusqu'à présent été répertoriée surtout dans des altérations hydrothermales de laves basiques [5]. La glauconite, principalement d'origine sédimentaire marine existe aussi dans les produits d'altération de basse température de basaltes sous-marins [6]. Les résultats d'analyses d'isotopes de l'oxygène donnent des températures de formation comprises entre 22 et 60°C ([7] à [12]) pour les céladonites, et inférieures à 25°C ([6], [8], [13]) pour les glauconites d'altération des basaltes. Il semble que ces deux phases micacées se forment dans des intervalles de températures distincts, puisque ceux-ci ne se chevauchent que très partiellement. La coexistence, dans un même échantillon de ces deux minéraux qui sont supposés stables dans des conditions différentes, pose donc problème.

Une étude antérieure du produit d'altération d'un basalte de Chypre, a montré qu'au sein d'un matériel caractérisé par diffraction des rayons X comme de la céladonite pure, on trouve aussi des particules présentant des compositions de glauconite [14]. Par l'étude des corrélations entre éléments majeurs dans les deux populations de particules, il a été possible de proposer deux origines différentes : nées à des températures différentes, ces deux populations coexistent à l'état métastable.

Nous avons vérifié la présence de céladonite, de glauconite, de nontronite et de saponite, à partir d'un même échantillon étudié par Kossovskaya et coll. [1], échantillonné à l'Ouest de la ride de Reykjanes (Leg 49, site 407) située au SW de l'Islande. Afin de distinguer leurs histoires respectives, nous avons étudié leurs variations de composition et appliqué la méthode des corrélations entre éléments au sein des populations monominérales ([14] à [17]).

III. RÉSULTATS DES ANALYSES. — 1. *Compositions chimiques moyennes.* — Les argiles secondaires se rencontrent dans deux sites distincts : les vésicules qui renferment la glauconite et la nontronite et les veines remplies, sur les bordures, par de la céladonite et, au centre, par de la saponite.

20 analyses quantitatives à la microsonde Camebax ont été effectuées dans les vésicules et 9 analyses dans la veine d'une même lame mince. La présence simultanée de céladonite et de glauconite dans des sites très proches est vérifiée. Les formules structurales calculées à partir des analyses chimiques moyennes (tableau I) correspondent bien aux dénominations recommandées par le comité de nomenclature [18] de glauconite, céladonite, nontronite et saponite.

2. *Corrélations entre éléments.* — Les coefficients de corrélation entre les différents cations et charges ont été calculés dans les quatre populations individualisées (tableau II). Les tendances de corrélation sont comparées à celles qui sont obtenues par calcul à partir d'un modèle de solution solide proposé par Tardy et Fritz [19]. En effet si l'on considère les phases argileuses comme des mélanges idéaux de 36 pôles, on peut calculer la contribution de chacun des pôles dans la composition moyenne des argiles. Cette distribution des fractions molaires X_i des pôles est une fonction des produits de solubilité K_i correspondants et donc de la température. Ces calculs sont effectués pour les céladonites et saponites, à la température de 200°C choisie comme exemple et pour les glauconites et nontronites, à 25°C. Ces températures ne sont qu'indicatives et ce choix ne préjuge pas des températures réelles de formation de ces argiles. Le signe des coefficients de corrélation donne une bonne idée des températures auxquelles ces minéraux se sont formés ([14] à [17]). Une corrélation positive CHT-Fe³⁺ est la propriété caractéristique d'une argile de basse température comme c'est le cas pour la glauconite (tableau II). Une corrélation positive CHT-Fe²⁺ comme d'ailleurs CHT-Mg²⁺ sont les propriétés caractéristiques des argiles de plus haute température comme c'est le cas pour la céladonite (tableau II).

IV. CONCLUSIONS. — Cette étude des paragenèses de minéraux phylliteux ferrifères formés lors de l'altération sous-marine de basaltes apporte une nouvelle vérification de la théorie plusieurs fois formulée ([14] à [17]), selon laquelle la température de formation d'une population monominérale de particules argileuses induit des corrélations spécifiques entre paramètres chimiques caractérisant chacune des particules. Ainsi dans le cas de basaltes altérés à l'Ouest de la ride de Reykjanes dans l'Atlantique Nord, plusieurs traits intéressants sont mis en évidence.

TABLEAU I

Formules structurales moyennes calculées à partir des analyses chimiques à la microsonde (Camebax). Populations de 4 céladonites et 5 saponites de la veine (Vn) ainsi que 10 nontronites et 10 glauconites des vésicules (Vs) (CHT et CHO : charges tétraédrique et octaédrique; CHF : charge totale du feuillet).

Mean structural formula calculated from microprobe analyses (Camebax). Populations of 4 celadonites and 5 saponites from the vein (Vn) and of 10 glauconites and 10 nontronites from the vesicles (Vs) (CHT and CHO: tetrahedral and octahedral charges; CHF: total layer charges).

Formule structurale calculée pour 22 charges négatives							Charges				
Site	Tetraèdre	Octaèdre	Interfoliaire	CHT	CHO	CHF					
Céladonite	Vn	Si _{3,94} Al _{0,06}	Al _{0,10} Fe _{1,135} ³⁺ Mg _{0,785}	K _{0,77}	O ₁₀ OH ₂	0,06	0,725	0,785			
Saponite	Vn	Si _{3,77} Al _{0,23}	Al _{0,08} Fe _{1,085} ²⁺ Mg _{1,68}	K _{0,195} Ca _{0,13}	O ₁₀ OH ₂	0,23	0,23	0,46			
Glauconite	Vs	Si _{3,85} Al _{0,08} Fe _{0,07} ³⁺	Al _{0,002} Fe _{1,455} ³⁺ Mg _{0,54}	K _{0,63} Ca _{0,03}	O ₁₀ OH ₂	0,15	0,55	0,70			
Nontronite	Vs	Si _{3,77} Al _{0,235} Fe _{0,005} ³⁺	Al _{0,05} Fe _{1,395} ³⁺ Mg _{0,77}	K _{0,10} Ca _{0,12}	O ₁₀ OH ₂	0,24	0,125	0,365			

TABLEAU II

Coefficients de corrélation observés (R observés) entre charges (CHT, CHO et CHF) et cations octaédriques (Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺) pour les quatre populations monominérales. Comparaison avec les coefficients de corrélation déduits de calculs (R calculés) à partir du modèle de solution solide (X_i : fractions molaires des pôles).

Correlation coefficients observed (R observés) between charges (CHT, CHO and CHF) and octahedral cations (Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺) for the four monomineralic populations. Comparison with the correlation coefficients deduced after calculations (R calculés) from the solid solution model (X_i: molar fractions of the poles).

Corrélation	Populations de céladonites				Populations de glauconite				
	R observés	R calculés	Répartition des pôles	X _i	R observés	R calculés	Répartition des pôles	X _i	
CHT-Fe ³⁺	-0,41	<0	mica Fe ³⁺	0,00	CHT-Fe ³⁺	+0,715	>0	mica Fe ³⁺	0,14
CHF-Fe ³⁺	+0,89	>0	pyro. Fe ³⁺	0,01	CHF-Fe ³⁺	+0,23	<0	pyro. Fe ³⁺	0,13
CHO-Fe ³⁺	+0,92	>0	célad. Fe ³⁺	0,67	CHO-Fe ³⁺	-0,42	<0	célad. Fe ³⁺	0,54
CHT-Al ³⁺	-0,59	<0	mica Al ³⁺	0,00	CHT-Al ³⁺	-0,90	<0	mica Al ³⁺	0,00
CHF-Al ³⁺	-0,75	<0	pyro. Al ³⁺	0,02	CHF-Al ³⁺	-0,83	<0	pyro. Al ³⁺	0,00
CHO-Al ³⁺	-0,20	>0	célad. Al ³⁺	0,03	CHO-Al ³⁺	-0,28	>0	célad. Al ³⁺	0,00
CHT-Mg ²⁺	+0,76	>0	mica Mg ²⁺	0,06	CHT-Mg ²⁺	-0,58	<0	mica Mg ²⁺	0,01
CHF-Mg ²⁺	-0,67	<0	talc Mg ²⁺	0,16	CHF-Mg ²⁺	-0,54	>0	talc Mg ²⁺	0,16
CHO-Mg ²⁺	-0,96	<0	célad. Mg ²⁺	0,05	CHO-Mg ²⁺	-0,17	>0	célad. Mg ²⁺	0,02

1. Céladonite et glauconite d'une part, sont deux micas ferrifères; nontronite et saponite, d'autre part, sont deux smectites ferrifères. Ces quatre minéraux coexistent deux à deux dans des sites différents, au sein de la même lame mince : céladonite et saponite dans une veine, nontronite et glauconite dans des vésicules.

2. L'étude des corrélations entre le fer, le magnésium et l'aluminium et, les charges tétraédrique, octaédrique et interfoliaire, menées ici en comparaison avec les calculs de contribution des pôles d'un modèle de solution solide proposé par Tardy et Fritz [19], donne de bonnes indications qualitatives sur la température de formation de ces argiles ([14] à [17]). Dans ce modèle en effet, les taux de contribution des pôles dépendent de leurs produits de solubilité relatifs qui sont des fonctions de la température. Les corrélations entre la charge tétraédrique et les teneurs en cations octaédriques par exemple, reflètent les contributions des pôles de type mica caractérisés par une charge tétraédrique.

3. On montre ainsi que la formation d'une population de particules où les teneurs en fer ferrique octaédrique sont directement corrélées avec la charge tétraédrique ($\text{CHT-Fe}^{3+} > 0$) est caractéristique d'une température basse. En revanche, la formation de minéraux phylliteux TOT à forte charge tétraédrique corrélée avec une forte teneur en magnésium ou en fer ferreux (CHT-Mg ou $\text{CHT-Fe}^{2+} > 0$) est caractéristique des milieux de plus haute température.

4. Céladonite et saponite se seraient donc formées par altération hydrothermale dans les veines, à température plus élevée que glauconite et nontronite formées par altération à basse température sous l'influence de l'eau de mer percolant dans le basalte poreux.

Note remise le 17 avril 1989, acceptée le 20 avril 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. G. KOSSOVSKAYA, V. V. PETROVA, K. G. SOKOLOVA, A. L. KARPOVA et S. I. TSIPURSKII, *Lithology and Mineral Resources*, 19, 1985, p. 337-355.
- [2] J. TOMASSON et H. KRISTMANNSDOTTIR, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 36, 1972, p. 123-134.
- [3] R. G. PRITCHARD, J. R. CANN et D. A. WOOD, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 49, 1978, p. 709-714.
- [4] A. J. ANDREWS, *Contr. Mineral. Petrol.*, 73, 1980, p. 323-340.
- [5] G.-S. ODIN, *Green Marine Clays. Oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies and celadonite bearing facies. A comparative Study, Dev. in Sedimentology*, 45, Elsevier, Amsterdam, 1988, 445 p.
- [6] P. T. ROBINSON, M. F. J. FLOWER, H. U. SCHMINKE et W. OHNMACHT, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 37, 1977, p. 775-793.
- [7] J. K. BOEHLKE, J. C. ALT et K. MUEHLENBACHS, *Can. J. Earth Sci.*, 21, 1984, p. 67-77.
- [8] K. MUEHLENBACHS, *Can. J. Earth Sci.*, 14, 1977, p. 771-776.
- [9] K. MUEHLENBACHS, in *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project*, 51-53, 1980, p. 1159-1167.
- [10] S. E. HUMPHRIS, W. G. MELSON et R. N. THOMPSON, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 70, 1989, p. 481-491.
- [11] C. J. ALT, J. HONNOREZ, C. LAVERNE et R. EMMEMANN, *J. geophys. Research*, 91, B10, 1986, p. 10309-10335.
- [12] D. S. STAKES et J. R. O'NEIL, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 57, 1982, p. 285-304.
- [13] W. E. SEYFRIED, W. C. SHANKS et W. E. DIBBLE, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41, 1978, p. 265-276.
- [14] J. DUPLAY, A. DESPRAIRIES, H. PAQUET et G. MILLOT, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 302, série II, 1986, p. 181-186.
- [15] Y. TARDY, J. DUPLAY et B. FRITZ, *7th internat. Clay Conf.*, Bologna-Pavia, 1981, in *Developments in Sedimentology*, 35, Elsevier, 1982, p. 441-450.
- [16] J. DUPLAY, *Sc. Géol., Bull.*, 37, n° 4, 1984, p. 307-317.
- [17] Y. TARDY, J. DUPLAY et B. FRITZ, *Internat. symposium on geochemistry of the earth surface and processes of mineral formation*, Grenade, 1986, p. 461-494.

[18] S. W. BAILEY, G. W. BRINDLEY, D. S. FANNING, H. KODAMA et R. T. MARTIN, *Clays and Clay Minerals*, 32, n° 3, 1984, p. 239-240.

[19] Y. TARDY et B. FRITZ, *Clay Minerals*, 16, 1981, p. 361-373.

J. D., H. P. et Y. T. : *Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface,*
Institut de Géologie, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex;

A. K. : *Geological Institute, Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, U.S.S.R.;*

Y. T. : *Institut français de Recherche scientifique pour le Développement en Coopération (O.R.S.T.O.M.),*
2/3, rue Lafayette, 75480 Paris Cedex 10.