

**LA DISTRIBUTION ET LE COMPORTEMENT DU BORE  
DANS LA LITHOSPHERE OCEANIQUE**

By

**MARIO BERGERON, B. Sc., M. Sc.**

A Thesis

Submitted to the School of Graduate Studies

in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree

Doctor of Philosophy

McMaster University

© February 1985

LE COMPORTEMENT DU BORE DANS LA LITHOSPHERE OCEANIQUE

DOCTOR OF PHILOSOPHY (1985)

McMASTER UNIVERSITY

(Geology)

Hamilton, Ontario

TITLE:

La Distribution et le Comportement du Bore dans la  
Lithosphère Océanique

AUTHOR:

Mario Bergeron, B. Sc. (Univ. de Sherbrooke)

M. Sc. (Univ. du Québec à Rimouski)

SUPERVISOR:

Professor Denis M. Shaw

NUMBER OF PAGES:

xx, 272

## RESUME

De façon à mieux comprendre le comportement du bore en milieu océanique, nous avons analysé des échantillons représentant les différents faciès que l'on retrouve dans la lithosphère océanique pour leurs contenus en bore (B) par A.N.A.G.P. (activation neutronique à gamma prompt). Ces échantillons consistent en 1) des basaltes frais 2) des basaltes altérés à basse température 3) des basaltes altérés hydrothermalement aux faciès: zéolites, schiste vert et amphibolites 4) des ultramafiques 5) des serpentinites 6) des argiles 7) des minéraux du fer (Fe). Nous avons aussi effectué des extractions liquides sur certains de ces échantillons afin de déterminer les phases minéralogiques responsables de la rétention du B.

Les basaltes frais des dorsales océaniques contiennent environ 2 p.p.m. de B. Leurs altérations à basse température provoquent un enrichissement en B qui augmente en fonction du degré d'altération. Ainsi il existe des corrélations positives entre les contenus en B des basaltes altérés à basse température et des indicateurs d'altération tels que: le rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  et les teneurs en potassium (K), rubidium et  $\text{H}_2\text{O}$ . Un graphique

des rapports K/B versus K des basaltes altérés à basse température, indique deux tendances qui peuvent refléter des étapes de l'altération à basse température des basaltes. La première est caractérisée par une augmentation des teneurs en B alors que celles du K sont relativement constantes. La deuxième est marquée par une augmentation simultanée des concentrations en B et en K. Dans les basaltes altérés à haute température (faciès schiste vert-amphibolite) provenant d'ophiolites, les teneurs en B sont similaires à celles des basaltes frais. Par contre, des spilites du Pelvoux (France) sont riches en B (environ 60 p.p.m.). Les ultramafiques contiennent des teneurs en B inférieures à 0.5 p.p.m. Leur serpentinisation occasionne une rétention du B. En moyenne, les serpentinites contiennent 30 p.p.m. de B. Il n'y a pas de relation entre les teneurs en B dans ces échantillons et le degré de serpentinisation.

Des extractions séquentielles effectuées sur quatre basaltes altérés à basse température et deux serpentinites indiquent que dans ces échantillons le B est très mobile et que les oxydes de Fe amorphe fixent des quantités importantes de B. La transformation des oxydes de Fe amorphe en minéraux du Fe provoque un relâchement du B. Ces résultats suggèrent que dans ces échantillons le B est surtout fixé sur des sites de surface. D'autres

extractions effectuées sur des spilites riches en carbonates, des serpentinites ophiolitiques et des argiles révèlent que dans ces échantillons le B est fortement fixé et que les carbonates des spilites ne contiennent pas de B.

Un examen du bilan océanique du B démontre qu'il existe un déséquilibre dans ce cycle. Afin d'établir un équilibre, il faut un apport en B autre que ceux fournis par l'érosion continentale et l'altération hydrothermale.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier très sincèrement mon directeur de thèse D. M. Shaw, pour avoir initialement proposé ce projet, pour avoir fourni plusieurs des échantillons et pour son aide constante tout au long de ce travail.

Aussi, je remercie très chaleureusement les personnes suivantes:

messieurs J. R. Kramer, H. P. Schwarcz, R. H. Tomlinson, pour leurs supervisions et leurs conseils judicieux comme membres de mon comité de thèse doctorale,

madame M. G. Truscott et monsieur M. D. Higgins pour la diligence qu'ils ont apporté à la construction du système à gamma prompt, et pour l'intérêt constant qu'ils ont manifesté à solutionner les nombreux problèmes analytiques,

messieurs, W. R. A. Baragar, G. Buffet, I. L. Gibson et P. T. Robinson, pour avoir fournis certains des échantillons,

ma femme Louise pour son amour et ses encouragements pendant toute la réalisation de ce travail et pour une revue critique du manuscrit,

mon ami Pierre Leblanc pour m'avoir introduit à la course à pied, me

permettant ainsi de garder une forme morale nécessaire à l'accomplissement de ce travail.

Finalement je remercie le gouvernement Ontarien pour m'avoir octroyé une bourse d'étude et le Conseil National de la Recherche Scientifique pour le soutien financier apporté à l'équipe de D. M. Shaw.

# TABLE DES MATIERES

	page
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1-1. Les buts de ce travail	1
1-2. La lithosphère océanique: revue	3
1-2-1. La formation de la lithosphère océanique	4
1-2-2. Le lithosphère océanique description	5
1-2-3. Interactions de l'eau de mer avec la lithosphère océanique	6
1-3. La géochimie du B et les systèmes hydrothermaux	12
1-3-1. La structure électronique du B: la clef de son comportement chimique	13
1-3-2. La chimie du B dans l'eau de mer .	14
1-3-3. La géochimie du B et la lithosphère océanique	17
1-4. Résumé	17
CHAPITRE 2 METHODES EXPERIMENTALES ET ECHANTILLONS	20
2-1. L'activation neutronique à gamma prompt	21
- préparation de l'échantillon	24
- calibration	26
- bruit de fond et limite de détection	27
- précision	27
- effet de matrice	29
- interférence	31
- l'analyse de standards géologiques	38
2-2. Extraction séquentielle	38
2-3. Les échantillons	44
2-4. Résumé	48
CHAPITRE 3 L'ALTERATION A BASSE TEMPERATURE DE LA CROUTE OCEANIQUE	49

3-1. Le contenu en B des basaltes frais provenant des dorsales océaniques	50
3-1-1. Résultats et discussion	56
3-2. Le contenu en B des basaltes altérés à basse température	59
3-2-1. Résultats et discussion	67
3-2-2. Résumé	73
3-3. Relations entre les éléments K, Li, Rb, Fe, H <sub>2</sub> O et le contenu en B des basaltes	74
3-3-1. Résultats et discussion des résultats	75
a) Les basaltes dragués et forés de la croûte océanique actuelle	75
-les concentrations en K des basaltes versus celles du B	76
-les concentrations en Rb des basaltes versus celles du B	78
-les contenus en H <sub>2</sub> O des basaltes versus celles du B	78
-les concentrations en Fe des basaltes versus celles du B	83
-les concentrations en Li des basaltes versus celles du B	83
b) Les basaltes du forage CY-1 de Troodos	86
- la relation entre la profondeur dans le forage CY-1 et les concentrations en B des basaltes	88
- les concentrations en K des basaltes forés de CY-1 de Troodos versus celles du B	91
- les contenus en H <sub>2</sub> O des basaltes forés de CY-1 de Troodos versus celles du B	93
3-3-2. Résumé	93
3-4. Les étapes de l'altération à basse température des basaltes	96
3-4-1. Les rapports K/B des basaltes altérés à basse température: des indicateurs possible des étapes d'altération des basaltes	97
3-4-1-1. Résultats et discussion	101

3-4-2. L'importance des étapes de l'altération à basse température de la croûte océanique: un cas type le Li	110
3-4-2-1. Résultats et discussion	112
-les basaltes dragués	112
-les basaltes forés, 332B et 334	116
-les caractéristiques de fixation du B du K et du Li	116
3-4-3. Résumé de la section 3-4	117
3-5. Conclusion	119

## CHAPITRE 4 LES SITES DE RETENTION DU B SUR LES BASALTES ALTERES A BASSE TEMPERATURE 122

4-1. Utilisation de l'extraction séquentielle	122
4-1-1. Résultats et discussion de l'extraction séquentielle des basaltes altérés à basse température	126
- l'extraction avec $\text{CaCl}_2$ 0.01M:	
une extraction douce	126
- l'extraction avec NaOAc 1 M pH 5: attaque des carbonates	133
- l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ :	
enlèvement du Fe amorphe	135
- l'extraction avec $\text{HNO}_3$ 0.02 M et $\text{H}_2\text{O}_2$ : enlèvement des sulfures et du matériel organique	138
4-1-2. Résumé concernant l'extraction séquentielle des basaltes altérés à basse température	142
*4-2. Effets du vieillissement des oxydes de fer amorphes sur leurs capacités à fixer du B et l'étude de la mobilité du B dans les schistes marins anciens	145
4-2-1. Les oxydes de fer	146
- résultats et discussion	146
4-2-2. Les schistes	149
- résultats et discussion	150

4-3. Conclusion	153
<b>CHAPITRE 5 LE COMPORTEMENT DU B PENDANT L'ALTERATION A HAUTE TEMPERATURE DE LA LITHOSPHERE OCEANIQUE</b>	<b>154</b>
5-1. L'altération hydrothermale de la croûte océanique: la distribution du B dans les faciès: zéolites, schiste vert et amphibolite	155
5-1-1. Le faciès zéolites, représenté par l'unité VIII du forage CY-2a de Troodos	158
- résultats et discussion	160
- résumé du comportement du B dans le faciès zéolite	168
5-1-2. Le faciès schiste vert	169
- résultats et discussion	170
- résumé du comportement du B dans le faciès schiste vert	175
5-1-3. Le faciès amphibolite	176
5-2. Les spilites des Alpes Françaises: un cas particulier	177
- résultats et discussion des résultats	178
- résumé du comportement du B dans les spilites françaises	182
5-3. Le B dans les roches ultramafiques de la lithosphère océanique	183
- résultats et discussion des résultats	185
- résumé du comportement du B pendant la serpentinisation	191
5-4. Conclusions sur le comportement du B pendant l'altération hydrothermale	192
<b>CHAPITRE 6 ETUDE DE LA MOBILITE DU B DANS LES SPILITES ET LES SERPENTINITES</b>	<b>194</b>
6-1. Etude de la mobilité du B dans les spilites du Pelvoux (France)	195
6-1-1. Résultats et discussion des résultats	196
- l'extraction avec NaOAc	196
- l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.04 M	200

6-2. Etude de la mobilité du B dans des serpentinites	205
6-2-1. Résultats et discussion des résultats	206
a) les serpentinites du plancher océanique contemporain	206
b) les serpentinites de l'ophiolite de Thetford Mines	209
6-3. Conclusions des études de mobilité du B	212
 CHAPITRE 7 LE BILAN OCEANIQUE DU B	 214
7-1. La distribution du B dans la lithosphère océanique	215
7-2. Le calcul du bilan océanique du B	219
- le flux de B impliqué dans l'altération à basse température de la croûte océanique	220
- le flux de B créé lors de l'altération hydrothermale de la croûte océanique	221
- la serpentinisation de la lithosphère océanique: un enlèvement important de B.	223
7-3. Conclusion	225
 CHAPITRE 8   RESUME ET CONCLUSIONS	 227
 APPENDICE 1   DONNEES GENERALES SUR LES ECHANTILLONS UTILISES DANS CE TRAVAIL	 233
 APPENDICE 2   VERIFICATION DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE	 248
 APPENDICE 3   ANALYSE DU FER PAR ABSORPTION ATOMIQUE DANS LES LIQUIDES EXTRACTIFS	 255
 BIBLIOGRAPHIE	 258

# APPENDICES

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	page
Appendice 1	
A-1	Les locations géographiques de basaltes dragués et forés de la croûte océanique contemporaine <span style="float: right;">233</span>
A-2	Les éléments majeurs de basaltes dragués et forés près de la surface de la croûte océanique <span style="float: right;">236</span>
A-3	Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces (B, Li, Rb) de basaltes dragués et forés près de la surface du plancher océanique <span style="float: right;">237</span>
A-4	Les éléments majeurs de basaltes et de 2 serpentinites forés dans la croûte océanique contemporaine. Ces roches proviennent des sites 332B et 334 <span style="float: right;">238</span>
A-5	Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces (B, Li, Rb) de basaltes et de 2 serpentinites forés dans la croûte océanique contemporaine. Ces roches proviennent des sites 332B et 334. <span style="float: right;">239</span>
A-6	Les éléments majeurs de basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos <span style="float: right;">240</span>
A-7	Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces de basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos <span style="float: right;">241</span>

A-8	Les éléments majeurs des spilites du Pelvoux, France	242
A-9	Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des spilites du Pelvoux, France	243
A-10	Les éléments majeurs des basaltes du forage CY-2A de Troodos	244
A-11	Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des basaltes de CY-2A de Troodos	245
A-12	Les éléments majeurs des échantillons de l'ophiolite de Thetford Mines	246
A-13	Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des échantillons de l'ophiolite de Thetford Mines	247
Appendice 2		
A-2-1	Droite de calibration (B-H <sub>2</sub> O)	251
A-2-2	Concentrations du B dans les solutions utilisées comme extractant	252
A-2-3	Vérifications des étapes de l'extraction et effet du concassage	253
Appendice 3		
A-3-1	Les paramètres d'analyse du Fe par absorption atomique	257
A-3-2	La courbe de travail pour le Fe	257

## LISTE DES TABLEAUX

tableau		page
1-1	Les différentes unités de la lithosphère océanique	7
2-1	Mesures répétées sur un standard synthétique de 50 µg de B (préparé à partir de $H_3BO_3$ ) sur une période de plusieurs semaines	30
2-2	Droite de calibration du Na établie à partir de standards synthétiques de $NaHCO_3$	34
2-3	Comparaison des deux méthodes de corrections des dosages du B pour la présence du Na	36
2-4	Comparaison entre des standards de références mesurés par le système A.N.A.G.P. à des valeurs obtenues dans d'autres laboratoires	39
2-5	Résultats du broyage de la péridotite fraîche dans deux meules différentes	46
2-6	Types d'échantillons analysés	47
3-1	Concentrations en B de basaltes frais	51
3-2	Concentrations en B versus $Fe_2O_3/FeO$ de basaltes dragués et forés de la croûte océanique contemporaine	54
3-3	Les concentrations en B, K, Rb, $H_2O$ , Fe des basaltes dragués et forés de la croûte océanique contemporaine	57

3-4	Concentrations en B des basaltes du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos et les rapports $Fe_2O_3/FeO$	62
3-5	Descriptions pétrographiques des produits d'altération présents dans les basaltes dragués	65
3-6	Les produits d'altération présents dans les basaltes forés des sites 332B et 334 du leg 37 du D.S.D.P.	70
3-7	Les concentrations en B et en K des basaltes forés de CY-1 (Troodos)	87
4-1	Descriptions pétrographiques des échantillons de basaltes utilisés au cours de l'extraction séquentielle	127
4-2	Première extraction avec $CaCl_2$ 0.01 M. pendant 5 hrs.	129
4-3	Deuxième extraction avec $CaCl_2$ 0.01 M. pendant 5hrs.	130
4-4	Résultats de l'extraction avec NaOAc	134
4-5	Extraction avec $NH_2OH.HCl$ -Effets sur les conc. en B	137
4-6	Relation entre le B enlevé par $NH_2OH.HCl$ et le Fe présent dans le liquide après l'extraction	139
4-7	Extraction avec $HNO_3$ 0.02 M et $H_2O_2$ 30 %	141
4-8	Comparaison entre les concentrations en B avant et après l'extraction	143
4-9	[B] dans les minéraux du Fe	147

4-10	Effets de l'extraction avec $\text{CaCl}_2$ 0.01 M. sur les teneurs en B des schistes de la falaise du Niagara	151
5-1	Les concentrations de B dans une partie du forage CY-2A de Troodos et les rapports Rb/B pour certains de ces échantillons	162
5-2	Concentrations du B dans des basaltes altérés au faciès schiste vert	172
5-3	Contenu en B des spilites des Alpes Françaises	179
5-4	[B] dans des serpentinites à différents stades d'altération	187
6-1	Effets de l'extraction avec NaOAc sur les concentrations de B dans les spilites	197
6-2	Comparaison entre les pertes en poids des spilites et leurs contenus en carbonates	201
6-3	Effets de l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ sur les [B] dans les spilites	202
6-4	L'extraction séquentielle de deux serpentinites du plancher océanique	207
6-5	Effets de l'extraction avec $\text{CaCl}_2$ 0.01 M sur les [B] dans les dunites serpentinisées de Thetford Mines	210
7-1	Les différents flux de B présent dans le système océanique	226

## LISTE DES FIGURES

Figures		page
2-1	Coupe transversale d'une section du faisceau de neutrons montrant les mono-cristaux de Si (silice) et de saphir	23
2-2	Diagramme montrant les divers écrans anti-radiations protégeant le détecteur	25
2-3	Exemple d'une droite de calibration du B établie à partir de standards synthétiques	28
2-4	Les pics du Na et du B tels qu'ils apparaissent sur l'écran de l'analyseur	33
2-5	Mesures des contenus en B de standards synthétiques contenant 4 µg de B et diverses quantités de Na	37
3-1	Concentrations en B (p.p.m.) de basaltes dragués et forés altérés à basse température, versus $Fe_2O_3/FeO$	68 <sub>x</sub>
3-2	Concentrations en B (p.p.m.) de basaltes du forage CY-1 de Troodos versus $Fe_2O_3/FeO$	71
3-3	Les concentrations en K (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique, altérés à basse température, versus leurs concentrations en B (p.p.m.)	77
3-4	Concentrations de Rb (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique, altérés à basse température, versus leurs concentrations en B (p.p.m.)	79

3-5	Les contenus en H <sub>2</sub> O (% poids) de basaltes dragués altérés à basse température versus leurs concentrations en B (p.p.m.)	81
3-6	Les contenus en H <sub>2</sub> O (% poids) de basaltes forés (site 332B) de la croûte océanique versus leurs concentrations en B (p.p.m.)	82
3-7	Contenus en Fe (total, % poids) de basaltes dragués versus leurs concentrations en B (p.p.m.)	84
3-8	Concentrations en Li (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique versus leurs concentrations en B (p.p.m.)	85
3-9	Relation entre la profondeur (mètres) et les concentrations en B (p.p.m.) des basaltes altérés à basse température de CY-1 de Troodos	89
3-10	K (p.p.m.) versus B (p.p.m.) des basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de Troodos	92
3-11	H <sub>2</sub> O % versus B (p.p.m.) des basaltes altérés à basse température de l'ophiolite de Troodos forage Cy-1	94
3-12	Les rapports K/B de basaltes dragués ou forés près de la surface versus leurs concentrations en K (p.p.m.)	102
3-13	Les rapports K/B de basaltes: -dragués ou forés près de la surface -basaltes forés des sites 332b et 334 -basaltes du forage CY-1 de Troodos versus leurs contenus en K ( p.p.m.)	104
3-14	Les rapports K/Li des basaltes dragués (altérés à basse température) versus leurs teneurs en K (p.p.m.)	113
3-15	Les rapports K/Li des basaltes forés (sites 332B et 334)	

	versus leurs teneurs en K (p.p.m.)	114
4-1	% de B enlevé, versus le temps (hrs.), par $\text{CaCl}_2$ 0.01 M. dans quatre basaltes altérés à basse température des legs 2 et 3 (D.S.D.P.) et dans 2 serpentinites du leg 37 (D.S.D.P.)	131
5-1	La distribution du B dans les facies smectites, zéolites et schiste vert	161
5-2	Profondeur (mètres) versus les rapports RB/B des basaltes d'une partie du forage de CY-2A	167
5-3	Distribution du B dans des serpentinites de Thetford Mines et de la croûte océanique	188
5-4	Les concentrations en B de différents cumulats de dunites de Thetford Mines classés selon leurs degrés de serpentinisation	190
6-1	Les concentrations en B (p.p.m.) enlevées par l'extraction des carbonates des spilites (des Ecrins-Pelvoux, France) versus leurs contenus en $\text{CaCO}_3$	199
6-2	Le B (p.p.m.), des spilites des Ecrins-Pelvoux, enlevé par l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ versus le Fe (p.p.m) contenu dans le liquide ayant servi à l'extraction	204
6-3	% de B enlevé (dans des serpentinites de Thetford Mines) versus la durée de l'extraction (hrs.) avec $\text{CaCl}_2$ 0.01 M.	211

#### APPENDICES

A-2-1	Droite de calibration du B pour les liquides	250
-------	--	-----

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1-1 Les buts de ce travail

Du point de vue de l'océanographie géologique, les vingt dernières années sont surtout marquées par l'exploration des dorsales médio-océaniques. Le développement des techniques de forage ainsi que la construction de diverses submersibles permettent un échantillonnage assez précis de ces régions. Dès la fin des années soixante, les études préliminaires d'Aumento (1968) sur des basaltes recueillis par dragage suggèrent déjà l'importance de l'altération à basse température de la croûte océanique par l'eau de mer. Depuis, il est couramment proposé qu'au niveau des dorsales océaniques l'eau de mer pénètre la croûte jusqu'à des profondeurs de 6 à 8 km. (pour évidences voir p. 8 et 9) et réagit intensément avec les roches qui s'y trouvent.

Cette interaction de l'eau de mer avec les dorsales peut se diviser en deux grandes catégories. Une première catégorie se caractérise par une

interaction à basse température (altération à basse température) qui affecte surtout la partie supérieure de la croûte. La deuxième catégorie (l'altération hydrothermale) implique des températures élevées (>150°C, ) et se produit dans les parties profondes de la lithosphère océanique (>1 km). Ces deux types d'interaction ont une importance très grande sur la régularisation de la composition de l'eau de mer; il semble qu'elles contrôlent la concentration de plusieurs de ces éléments (pour revue, voir Thompson, 1983).

Ce travail porte sur le comportement du bore (B)<sup>1</sup> lors de l'altération de la lithosphère océanique. La géochimie du B dans le système des dorsales océaniques n'est pas bien connue parce que les teneurs en B de ces roches sont très souvent à la limite de détection des méthodes d'analyse conventionnelles du B (ex. émission à arc). C'est pourquoi la première étape de mon travail était ma participation à la mise au point d'un appareil d'activation neutronique à gamma prompt qui permet, entre autres, de mesurer le B à de faibles concentrations.

Les autres étapes de ce travail sont consacrées à :

---

<sup>1</sup> A partir de maintenant le bore est désigné par son symbole chimique B. Il en sera de même pour la nomenclature des autres éléments chimiques utilisés dans ce travail. Le nom complet de l'élément est suivi de son symbole chimique seulement, la première fois qu'il est cité, les autres fois il est représenté par son symbole chimique.

- 1- la fixation du B sur les roches de la lithosphère océanique au cours de leurs altérations à basse température.
- 2- les sites de fixation du B sur la phase solide.
- 3- le relâchement du B de la phase solide lors de l'altération hydrothermale près des dorsales et possiblement sa fixation subséquente lorsque le système se refroidit.
- 4- l'établissement d'un budget océanique du B.

Les échantillons que j'utilise pour mon étude proviennent de la croûte océanique actuelle et de la croûte océanique ancienne telle que représentée par les ophiolites de Thetford Mines, Québec et de Troodos, Chypre.

Avant de considérer les résultats expérimentaux je résume, dans les diverses sections de ce chapitre, des données de base sur:

- 1) la lithosphère océanique.
- 2) la géochimie du B.

### 1-2 La lithosphère océanique: revue

Une littérature importante est publiée, chaque semaine, sur la lithosphère océanique. Je ne présente ici qu'une faible partie de toute cette

littérature. Etant donné que la plupart des échantillons de roches ignées marines recueillis jusqu'à présent proviennent surtout des dorsales, je me concentre sur la croûte océanique telle qu'elle apparaît au niveau des dorsales. Je désire avant tout donner une description des roches qui les constituent et des processus d'altération qui s'y déroulent.

Plusieurs livres de références existent sur ce sujet, un en particulier est intéressant. Il s'agit de: "The Cambridge Encyclopedia of Earth Sciences" Smith, 1981. Le chapitre 13 de ce livre donne une bonne description de la formation des dorsales. Mon approche est semblable à celle de ce livre. Elle comprend les sections suivantes:

- a) la formation de la lithosphère océanique
- b) la description de la lithosphère océanique
- c) les interactions entre l'eau de mer et la lithosphère océanique

1-2-1 La nature de la lithosphère océanique

L'origine de la lithosphère océanique réside dans l'asthénosphère. Cette section de la terre se trouve à 80 km. de la surface. Cependant, aux dorsales médio-océaniques, elle s'élève jusqu'à quelques km. de celle-ci. Cette élévation produit une fonte partielle de l'asthénosphère. Le magma

basaltique qui y est produit s'accumule dans des chambres magmatiques à la base de la croûte océanique. Le résidu (la partie non fondue de l'asthénosphère), plus dense, s'attache et accroît la lithosphère océanique.

Dans les chambres magmatiques, la composition du magma est surtout contrôlée par la cristallisation fractionnée. Ce processus occasionne la formation de différents cumulats: dunite, gabbro, etc... Après un séjour dans ces réservoirs, le magma forme des filons dans la section 2 de la croûte océanique, ou encore, fait éruption sur le plancher océanique pour former des basaltes en coussins.

En résumé, une fonte partielle de l'asthénosphère produit un magma qui, en se cristallisant, forme les différentes unités de la croûte océanique. Le résidu de la fonte, quant à lui, produit les racines de la lithosphère océanique. Dans la prochaine section, je donne une brève description des différentes unités de la lithosphère océanique.

### 1-2-2 La lithosphère océanique: description

La lithosphère est défini comme étant la partie mobile de l'écorce terrestre et est constitué de plaques situées immédiatement au-dessus de l'asthénosphère. La lithosphère océanique peut être divisé en quatre unités

séismiques, chacune de ces unités ayant une composition géologique différente. La description géologique de ces unités provient de travaux effectués sur des ophiolites. D'après ces études, une section transversale de la lithosphère océanique révèle les unités représentées au tableau 1-1. Une description très poussée de chacune de ces unités est présentée aux chapitres 1,4,6,8,9,10 du livre "The oceanic lithosphere" (Emiliani,1981). Je ne répèterai pas ces descriptions.

Grosso modo, la lithosphère océanique peut se diviser en deux grandes unités: la croûte et le manteau supérieur. La croûte océanique est constituée essentiellement de basaltes et de gabbros, alors que la péridotite tectonisée forme le manteau supérieur.

### 1-2-3 Interactions de l'eau de mer avec la lithosphère océanique

Thompson (1983) ainsi que Rona et al. (1983) résument la plupart des informations disponibles sur l'altération de la croûte océanique. Mes références proviennent surtout de l'article de Thompson (1983).

Dans cette section, je résume les types d'approches utilisées pour étudier l'altération de la croûte océanique et j'énumère les plus importantes données qui découlent de ces études.

Tableau 1-1

## Les différentes unités de la lithosphère océanique

couche sismique principale	subdivision	épaisseur Km.	caractéristiques géologiques	faciès d'altération
1		varient	-sédiments	
2	a	1	-laves en coussinets	"brownstone"
	b	0.5	-basaltes et filons	zéolites
	c	1.5	-filons	zéolites et schiste vert
3	a	0.5	-gabbro, poche de plagiogranite et serpentinite	schiste vert serpentinite
	b	1	-cumulats mafiques et serpentinite	amphibolite serpentinite

Des observations démontrent que l'eau de mer circule intensément dans la croûte océanique au niveau des dorsales et produit des changements chimiques et minéralogiques sur les roches qui la compose. Ces observations proviennent de plusieurs approches, les plus importantes étant les suivantes:

1- les échantillons provenant d'ophiolites et de la croûte océanique. Ces observations proviennent de trois sources (pour une liste de références, voir Thompson, 1983): a) des ophiolites, qui représentent d'anciennes croûtes océaniques, b) des échantillons recueillis lors de croisières océanographiques, et enfin c) des échantillonnages par submersible des systèmes hydrothermaux actifs tels que "East Pacific rise 21°N".

2- les évidences d'études en laboratoire.

Pour étudier l'effet de l'altération de la croûte océanique sur la composition de l'eau de mer, des expériences en laboratoire sont de plus en plus fréquentes (pour une liste de références voir Thompson, 1983).

La plupart de ces expériences consistent à placer des échantillons de la croûte océanique en contact avec de l'eau de mer dans des contenants, à une pression et une température données, pour des périodes plus ou moins longues. Les résultats de ces travaux servent à caractériser les réactions minéralogiques qui se produisent sur la phase solide et aussi à

calculer les budgets géochimiques de différents éléments.

3- les modèles géophysiques. a) Des modèles mathématiques décrivent les flux de chaleur au niveau des dorsales océaniques (ex. Lister, 1972). Ces modèles démontrent qu'il y a une nette différence entre une courbe théorique du flux de chaleur au niveau des dorsales et celle qui est mesurée. Cette différence, selon ces modèles, est attribuable à la circulation de l'eau de mer dans la croûte océanique.

b) La magnétisation des basaltes provenant des "spreading centers" décroît avec la distance qui les sépare des axes d'épanchement. Ce phénomène est attribuable à la destruction des minéraux riches en titane et en fer (Fe), sous l'effet de l'altération à basse température (ex. Irving et al, 1970).

En ce qui concerne l'altération de la croûte, les données provenant de ces études permettent d'établir les conclusions suivantes:

-1) l'eau de mer pénètre la croûte océanique jusqu'à des profondeurs d'au moins 8 km. -2) il est possible de pomper toute l'eau de mer au travers des dorsales en 10 millions d'années.

-3) l'effet de l'altération sur la minéralogie de la croûte océanique peut être décrit par l'utilisation de différents faciès métamorphiques. Le

premier de ces faciès est le faciès smectites (Cann, 1979) qui indique les processus d'altération à basse température (<50°C). Ce faciès est suivi par celui des zéolites qui caractérise l'altération produite par un fluide dont la température varie entre 50°C à 250°C (Cann, 1979; Honnorez, 1981). A des températures de 250°C, les zéolites ne sont plus stables et sont remplacés par la chlorite et l'albite. Ces minéraux marquent le début du faciès schiste vert. Ce faciès schiste vert est suivi de celui de l'amphibolite à des températures ≈500°C. Le faciès amphibolite est caractéristique des régions profondes de la croûte. L'action de l'eau de mer sur les roches ultramafiques produit la serpentinite. Cette réaction a lieu à des températures < 400° C. Donc, un profil complet de la lithosphère océanique devrait contenir des échantillons provenant de ces différents faciès.

-4) Les produits de l'altération à basse température des basaltes diffèrent, selon qu'il s'agit de basaltes cristallins ou de verres basaltiques. Ce point est important car il souligne les difficultés qui se présentent lorsque l'on veut comparer plusieurs de ces échantillons. Les étapes de ces types d'altération sont décrites par Honnorez (1981) et Staudigel et al. (1981,1983).

-5) La composition de l'eau de mer varie à mesure qu'elle pénètre de

plus en plus profondément dans la croûte. En général, lorsqu'elle entre dans la croûte, elle est froide, bien oxygénée et son pH est alcalin. Au cours de son interaction avec la croûte océanique, le fluide devient chaud, acide, réducteur et très riche en différents métaux tels que le fer (Fe) et le manganèse (Mn) (pour revue voir Fyfe et Lonsdale, 1981).

Sa sortie sur le plancher océanique peut être répartie sur de grandes surfaces, ou encore bien canalisée le long des failles de la croûte. Dans ce dernier cas, on assiste à la formation de fumées noires (black smokers) qui sont des gisements sulfureux en forme de cheminées, formées par le mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer. Ce mélange provoque la précipitation de dépôts sulfureux massifs, riches en Fe, nickel (Ni), cadmium (Cd), zinc (Zn), etc... Dans les cas où la sortie du fluide hydrothermal est répartie sur de grandes surfaces, les conditions de sortie du fluide sont oxydantes et induisent la précipitation d'oxydes de Fe et de Mn. Ces précipités jouent un rôle majeur comme absorbants de métaux traces en particulier pour le B.

-6) L'influence de l'altération de la croûte océanique sur les budgets géochimiques de certains éléments peut être décisive. Le calcul de ces budgets implique deux catégories d'altération, i.e. l'altération à basse

température et l'altération à haute température. Ces deux catégories existent parce que dans le cas de nombreux éléments chimiques, ex.: rubidium (Rb), barium (Ba), potassium (K) et B, l'altération à basse température résulte en un enrichissement sur la roche, alors que l'altération à haute température a l'effet contraire et appauvrit la phase solide en un élément donné. Cependant, il est à noter qu'après une phase d'altération hydrothermale, le refroidissement du système peut occasionner la fixation de certains éléments.

### 1-3 La géochimie du B et les systèmes hydrothermaux

Cette section se consacre à: 1) l'étude des propriétés de la structure électronique du B 2) une brève description de la chimie du B dans l'eau de mer et 3) un résumé des données géochimiques sur le contenu en B des roches de la lithosphère océanique.

### 1-3-1 La structure électronique du B: la clef de son comportement

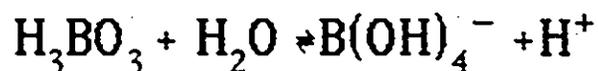
#### chimique

Le B est l'élément no. 5 du tableau périodique. Son premier potentiel d'ionisation est élevé, 8.296 ev., de sorte que la formation de cations de B, par l'entremise de liaison ionique, est impossible dans les milieux naturels. En fait, sa géochimie implique surtout la formation de liaisons covalentes. Sa structure électronique de base,  $1s^2 2s^2 2p^1$ , s'hybride en  $sp^2$  de forme triangulaire plane. Ainsi tous les monomères du B de type  $BX_3$  forment des triangles planaires. Dans ces composés, l'octet du B n'est pas complet; afin de le compléter, ceux-ci se comportent comme des accepteurs d'électrons: soit des acides de Lewis. Dans les cas où le B parvient à sa coordination maximum, celle-ci est similaire à une hybridation  $sp^3$ . Cette hybridation produit des composés du B formant des tétraèdres réguliers.

Du point de vue minéralogique, le B se combine essentiellement à l'oxygène. Comme l'indique ses différentes hybridations, il forme des composés de type  $BO_3$  de forme triangulaire plane ou des composés  $BO_4$  ayant la structure d'un tétraèdre régulier. Ces composés s'associent avec des silicates. Le minéral le plus commun du B est la tourmaline.

### 1-3-2 La chimie du B dans l'eau de mer

Basset (1980), Byrne et Kester (1974) présentent une revue du comportement du B en milieux aqueux. Dans l'eau de mer sa concentration est de 4.6 p.p.m. Le B inorganique y est présent sous forme d'acide borique dont 40% se dissocie en ions borates. L'équilibre chimique impliqué (pour des solutions diluées de B) est le suivant:



pK - 9.24 à 25°C

### 1-3-3 La géochimie du B et la lithosphère océanique

Le B est un élément difficile à mesurer à de faibles concentrations (pour revue des méthodes de dosage, voir Braman, 1979). Les roches fraîches de la lithosphère océanique contiennent très peu de B, de sorte qu'il existe seulement quelques études sur les concentrations de B dans les roches ultramafiques et mafiques non-altérées. Par exemple, dans une revue sur la géochimie du B, Harder (1974) ne cite que trois analyses de basaltes océaniques; la moyenne de leurs contenus en B est de 5 p.p.m. En ce qui concernent les roches ultramafiques, les analyses que rapportent Harder

(1974) indiquent que ces roches sont très pauvres en B (< 5 p.p.m.).

L'altération à basse température de la croûte océanique par l'eau de mer produit des oxydes métalliques amorphes et des argiles. Ces produits d'altération peuvent fixer beaucoup de B. Selon Harder (1974), les oxydes amorphes du Fe contiennent jusqu'à 300 p.p.m. de B. Les argiles en général sont riches en B  $\approx$  100 p.p.m. (Landergren, 1945).

Un examen de la littérature, afin de localiser des données sur le B lors de l'altération hydrothermale, révèle que les études traitant de ce point se divisent en deux classes:

- 1) la première classe concerne les travaux en laboratoire
- 2) la deuxième implique la mesure du B dans des échantillons de la croûte océanique altérés hydrothermalement.

En ce qui concerne les travaux en laboratoires, les expériences de Ellis et Mahon (1967) et de Seyfried et al. (1984) démontrent que le B est rapidement enlevé de la phase solide pour passer dans le fluide. D'ailleurs Ellis et Mahon (1977) définissent le B comme un élément soluble, i.e. très facile à désorber de la roche dans les systèmes hydrothermaux. D'après cet auteur, les contenus en B des liquides hydrothermaux reflètent le rapport eau/roche du système ainsi que sa minéralogie.

Les échantillons de la croûte océanique altérés hydrothermalement proviennent pour la plupart de dragages de la croûte. Il est dangereux d'utiliser ces échantillons pour obtenir des données sur le comportement du B lors de l'altération à haute température. En effet ces échantillons sont soumis à des rapports eau/roche élevés très différents de ceux que l'on croit retrouver dans les parties profondes de la croûte où se produit l'altération hydrothermale. Ces rapports eau/roche influencent considérablement la géochimie de nombreux éléments (Honnorez, 1981). Pour cette raison les concentrations de B des échantillons dragués de faciès hydrothermaux (du faciès zéolite à celui de l'amphibolite) provenant de la littérature ne sont pas retenues dans cette étude. Une autre approche consiste à utiliser des échantillons forés dans la croûte océanique. Ceux-ci sont exposés à des rapports eau/roche similaires à ceux des systèmes hydrothermaux. Malheureusement, les échantillons forés, altérés aux faciès zéolites et schiste vert sont très rares. Une des façons de minimiser ce problème est d'utiliser des échantillons qui proviennent d'ophiolites. Celles-ci désignent des séquences rocheuses bien organisées que l'on retrouve sur les continents. A partir de leurs sommets et en se déplaçant vers le bas, on observe typiquement les assemblages qui suivent: 1- des sédiments marins qui

tapissent la séquence ophiolitique proprement dite 2- des laves en coussins 3- un complexe filonien 4- un ensemble gabbroïque 5- une alternance dunito-gabbroïque 6- et finalement la tectonite harzburgitique qui forme la base de l'ophiolite. Les études sismiques et les forages récents de la croûte océanique démontrent que celle-ci est formée d'unités similaires à celles des ophiolites. Cette similitude de composition est un des arguments principaux (pour revue de ces arguments, voir Gass, 1982) qui suggère que les ophiolites représentent une croûte océanique ancienne mise en place sur les continents (obduction) par le processus de "sea-floor spreading". L'étude des contenus en B des ophiolites peut donc être similaire au profil des teneurs en B de la croûte océanique actuelle. Malheureusement, d'après les données de la littérature, il n'existe pas de bonnes mesures de B sur des séquences ophiolitiques métamorphosées.

#### 1-4 Résumé

Plusieurs études concluent à une interaction entre l'eau de mer et la croûte océanique. Cette interaction peut jouer un rôle déterminant dans la régularisation de la concentration du B dans l'eau de mer.

L'eau de mer contient 4.6 p.p.m. de B. La croûte océanique fraîche n'en contient que des traces impossible à mesurer précisément par des techniques conventionnelles d'analyse. L'altération à basse température de la croûte océanique par l'eau de mer forme des composés tels que des oxydes métalliques amorphes et des argiles. Ces phases fixent beaucoup de B qui provient probablement de l'eau de mer.

L'effet de l'altération hydrothermale sur le comportement du B est difficile à juger. Même si les travaux expérimentaux démontrent la solubilité du B pendant l'altération à haute température, il n'existe pas d'études adéquates sur les concentrations de B dans des échantillons altérés à haute température de la lithosphère océanique.

Afin de remédier à ces lacunes, l'équipe de D. M. Shaw, en partie dirigée par M. H. Higgins et M. Truscott, a mis au point un appareil d'activation neutronique à gamma prompt qui permet de mesurer de faibles concentrations de B (0.1 p.p.m.). L'analyse d'échantillons appropriés provenant de la croûte océanique actuelle et d'ophiolites permet d'obtenir des données qui jusqu'à présent n'étaient pas disponible dans la littérature.

Dans les chapitres suivants:

- le chapitre 2 décrit le fonctionnement de l'appareil à gamma prompt et

souligne ses caractéristiques principales. Ce chapitre contient aussi des données de base sur les échantillons.

- le chapitre 3 présente les effets de l'altération à basse température de la lithosphère océanique sur les teneurs en B de ces roches.
- le chapitre 4 traite de la mobilité du B dans: des basaltes altérés à basse température, des oxydes de Fe et des schistes.
- le chapitre 5 contient les résultats de l'altération hydrothermale de la lithosphère océanique sur les concentrations en B des roches.
- le chapitre 6 concerne les résultats d'expériences sur la mobilité du B dans des spilites et des serpentinites.
- le chapitre 7 suggère une approche à un budget océanique du B.
- le chapitre 8 renferme les conclusions de ce travail.

## CHAPITRE 2

### METHODES EXPERIMENTALES ET ECHANTILLONS

Au cours de mon travail sur le B j'utilise principalement deux techniques expérimentales. La première de ces techniques consiste en la mesure du B dans des échantillons géologiques par activation neutronique à gamma prompt. La deuxième implique l'usage d'une extraction séquentielle permettant de dissoudre sélectivement différentes phases minéralogiques présentes dans mes échantillons.

Ce chapitre contient une description de base de ces deux techniques ainsi que des données concernant le choix et la provenance des échantillons.

Il est divisé en trois parties:

- 1) la première partie décrit la méthode d'activation neutronique à gamma prompt
- 2) la deuxième partie concerne l'extraction séquentielle
- 3) la troisième partie porte sur les échantillons analysés dans cette étude

## 2-1 L'activation neutronique à gamma prompt (A.N.A.G.P.)

Il existe de nombreuses méthodes d'analyse du B. La plupart de ces méthodes sont décrites par Braman (1979). Cette revue démontre qu'il est difficile de mesurer le B à des concentrations <10 p.p.m. A de telles concentrations, les échantillons géologiques nécessitent une longue préparation afin d'obtenir des mesures précises.

Depuis ces dernières années, le développement de l'activation neutronique à gamma-prompt permet, entre autres, des mesures rapides et précises du B (Henkelman, 1971). Cette technique se base sur la mesure du rayonnement gamma émis pendant l'irradiation de l'échantillon par des neutrons thermiques. Les différentes phases de la construction d'un tel appareil à activation neutronique sont décrites par Failey (1979).

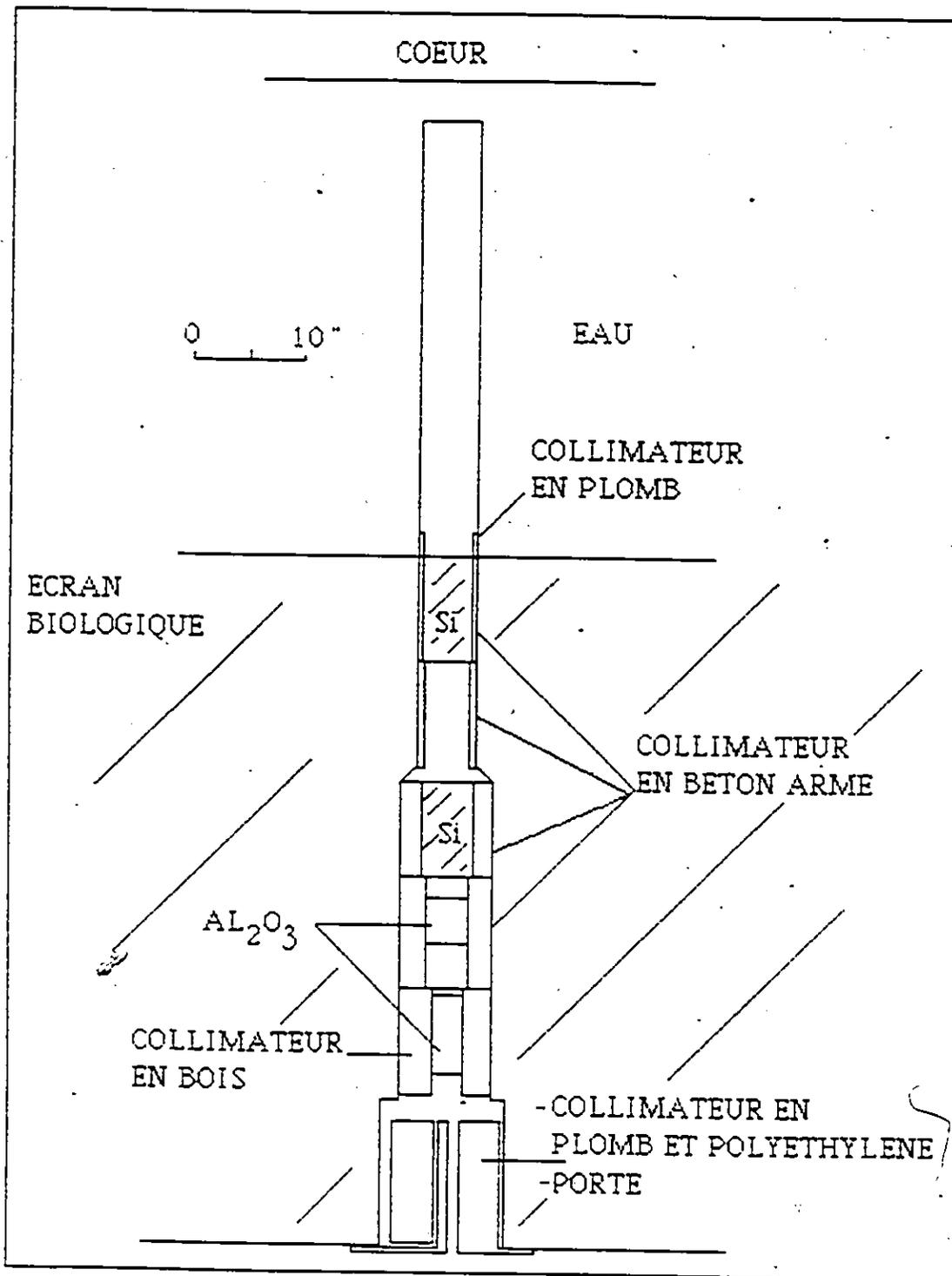
Au réacteur nucléaire de l'Université McMaster, Kerr et al (1980) démontrent qu'il est possible de construire un tel système, à des coûts relativement peu élevés, afin de mesurer le B. Suite à ces travaux préliminaires, Higgins et al (1984) construisent une version permanente et performante d'un système d'activation neutronique à gamma-prompt. Voici les grandes lignes du fonctionnement de l'appareil ainsi que des données de

bases concernant: la préparation de l'échantillon, la calibration, le bruit de fond, la limite de détection, la précision, les interférences, et finalement l'analyse de standards de références géologiques.

L'activation neutronique à gamma-prompt consiste à mesurer des rayons gamma émis pendant l'irradiation d'un échantillon par des neutrons thermiques. Dans le cas du B, la réaction nucléaire impliquée est:

$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}^*$ . Le  $^7\text{Li}^*$  se désintègre rapidement pour donner  $^7\text{Li}$ , avec émission d'un rayon gamma de 478 Kev. Ce rayonnement gamma est élargit par l'effet Doppler, provenant de l'énergie de recul de la particule alpha. L'intensité du rayonnement gamma est proportionnel à la quantité de B présent dans l'échantillon. Les neutrons nécessaires à la réaction proviennent du cœur du réacteur par l'entremise d'un "beamport". Afin de protéger le détecteur et d'abaisser le bruit de fond du spectre gamma, il convient d'enlever les neutrons rapides et les rayons gamma contenus dans le faisceau de neutrons servant à l'irradiation. Ceci est réalisé par l'utilisation de monocristaux de silice et de saphir qui enlèvent la composante très énergétique du faisceau et laissent filtrer les neutrons moins énergétiques (thermiques) (voir fig. 2-1). Les neutrons, après leur passage à travers les différents cristaux, sont maintenant assez bien

Figure 2-1. Coupe transversale d'une section du faisceau de neutrons montrant les mono-cristaux de Silice et de Saphir. Ces cristaux filtrent la composante énergétique du faisceau (diag. de Higgins et al. 1984).



thermalisés. Le flux de neutrons thermiques, à la position de l'échantillon, est de  $6 \times 10^7 \text{ n. s.}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , pour une puissance d'opération du réacteur de 2 mégawatts. Un détecteur intrinsèque au germanium sert à mesurer les rayons gamma. Ce détecteur est protégé des neutrons par une capsule de  ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$  (contenu dans de la cire) de 1 cm d'épaisseur ainsi que par des feuilles de boroflex et de la cire de 5 à 10 cm d'épaisseur. Les rayons gamma, autres que ceux produits par l'échantillon sont bloqués par des écrans de plomb de 4 à 20 cm d'épaisseur (voir fig 2-2).

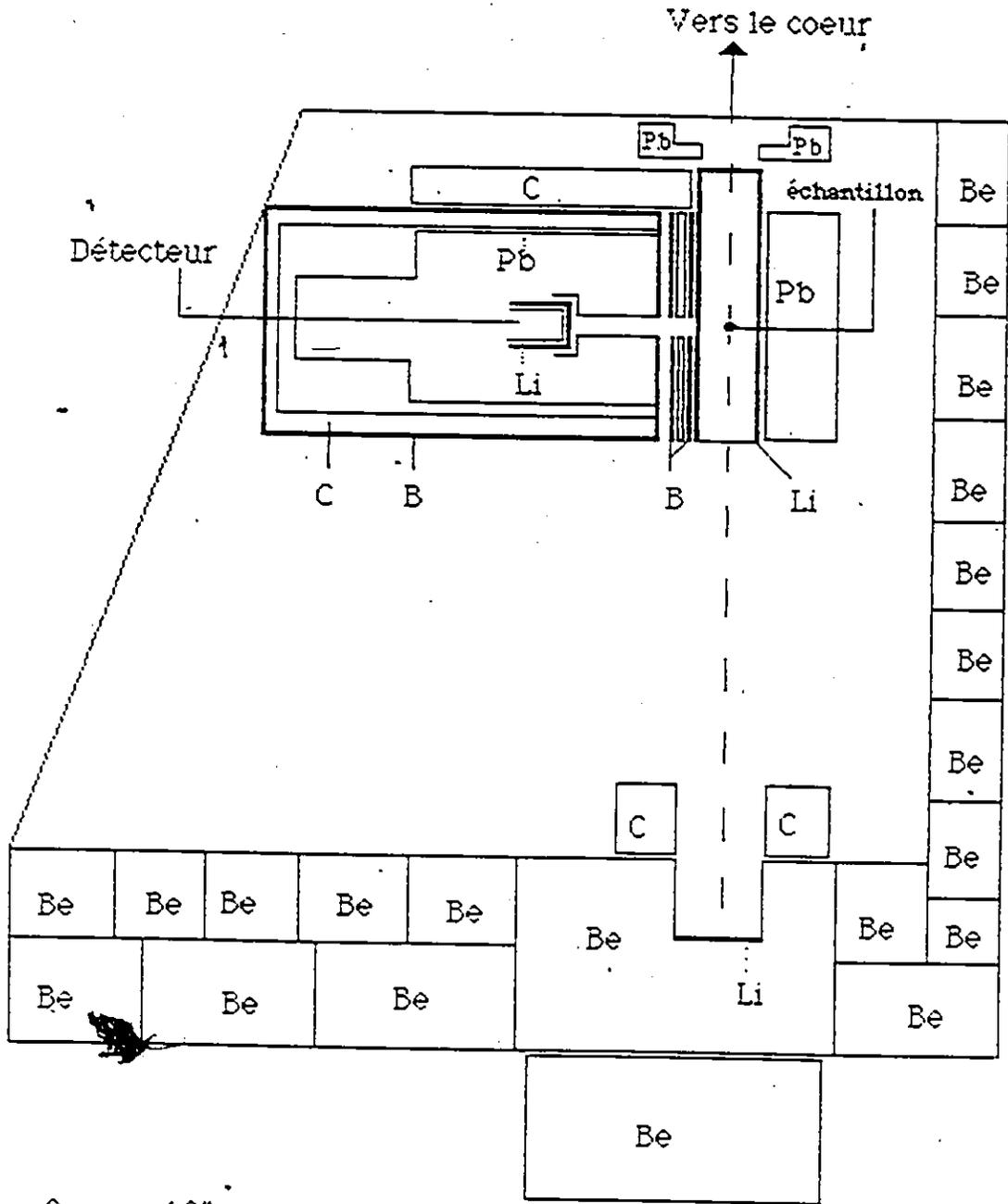
La combinaison habituelle amplificateur, convertisseur digital et analyseur (8000 canaux) permet l'analyse du spectre gamma.

#### -Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon est très simple. Environ 3 g, pesé exactement, d'échantillon sous forme de poudre ou de fragments de roches sont encapsulés dans un tube de teflon d'une longueur de 7 cm et d'un diamètre de 1 cm, dont les bouts sont fermés par des bouchons de polyéthylène. Ces capsules sont introduites dans le faisceau de neutrons à l'aide d'une tige en teflon.

L

Figure 2-2. Diagramme montrant les divers écrans anti-radiations protégeant le détecteur. Celui-ci est situé à la partie supérieure de la figure. Les matériaux utilisés sont respectivement: le plomb (Pb), la cire (C), le boroflex (B) et finalement le béton (Be). (Diagramme de Higgins et al 1984).



### - Calibration

La calibration de l'appareil s'effectue avec des standards synthétiques de B pour lesquels on suppose une composition isotopique normale, soit un rapport  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} \approx 4.0$ . Ces standards sont préparés à partir d'une solution d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Fischer scientific, Certified A.C.S., Lot# 706234) de 500 p.p.m. (1.4300 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est placé dans un flacon volumétrique de 500 ml et on complète jusqu'à la barre avec  $\text{H}_2\text{O}$  déminéralisée). Des quantités exactes de B sont transférées de cette solution sur 3 g de péridotite (une roche, contenant des concentrations en B  $< 0.5$  p.p.m.) à l'aide de micropipettes Eppendorf. Les échantillons sont ensuite bien mélangés. Ces échantillons synthétiques, mis dans des tubes en teflon, sont alors introduits dans le faisceau selon la procédure habituelle et l'intensité du rayonnement gamma est enregistré. Ces mesures permettent l'établissement de droites de calibration. D'autres droites de calibration réalisées de la même façon démontrent que la méthode est linéaire jusqu'à des poids de 3,000  $\mu\text{g}$  de B qui correspondent à des concentrations de 1,000 p.p.m. de B dans un échantillon de 3 g. Cette calibration a été répétée sur

des standards synthétiques préparés à partir de papiers filtres. Les résultats sont similaires ( $\pm 5\%$ ) à ceux obtenus à l'aide de la péridotite. L'une des droites de calibration, construite à partir de papiers filtres, est présentée à la fig. 2-3 pour des poids de B de 0.5  $\mu\text{g}$  à 120  $\mu\text{g}$  de B. Ce sont des concentrations de l'ordre de celles mesurées dans mes échantillons.

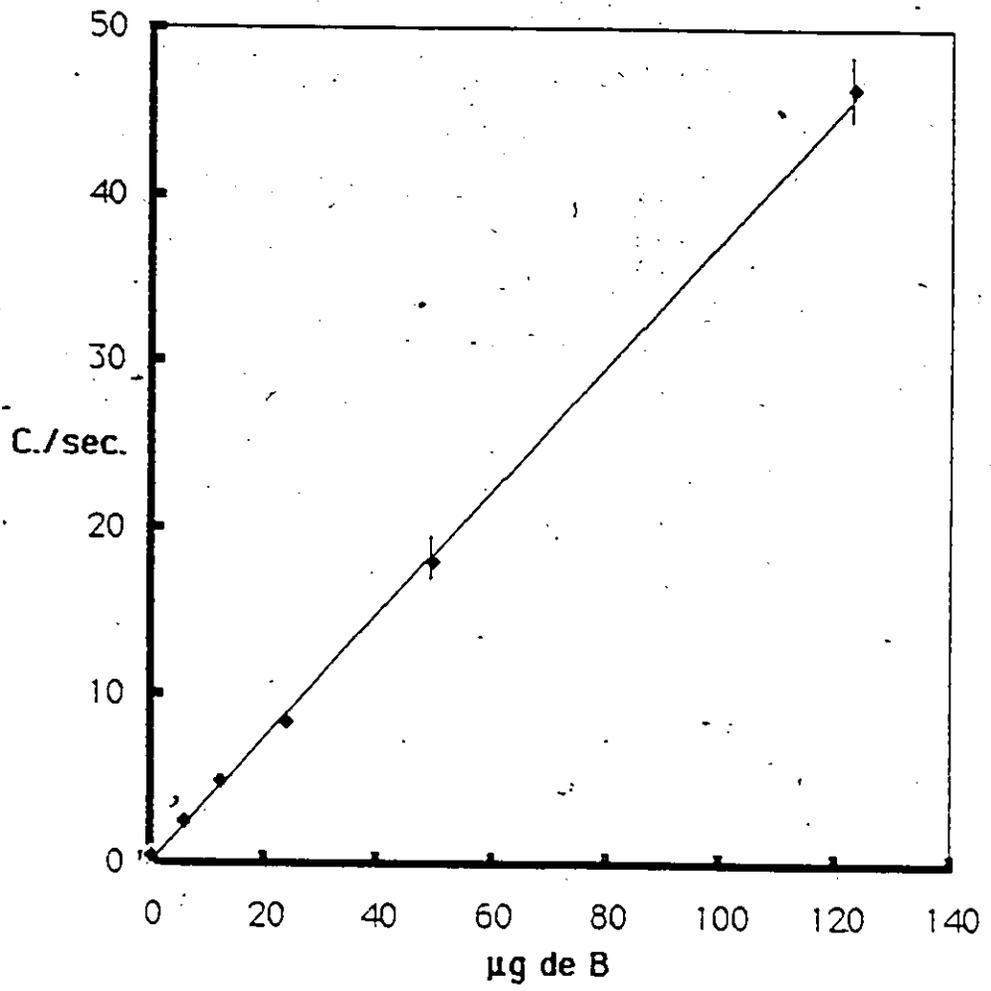
#### - Bruit de fond et limite de détection

Le bruit de fond de l'appareil provient essentiellement des composantes du système qui contiennent du B. Ce bruit de fond est très stable et facile à mesurer. Généralement, il est d'environ 1.0  $\mu\text{g}$  de B. La limite de détection est de 0.3  $\mu\text{g}$  soit 0.1 p.p.m. pour des échantillons de 3 g de poudre.

#### -Précision

Pour ce type d'appareil la précision est dépendante du temps de comptage, de la quantité de B dans l'échantillon et des variations du flux de neutrons occasionnées par la position de l'échantillon dans le faisceau. Pour des contenus de 50  $\mu\text{g}$  de B et des temps de comptage d'environ 1,000 sec., la précision est de  $(1s) \pm 5\%$  où l'écart-type 1s est calculée selon la

Figure 2-3. Exemple d'une droite de calibration du B, établie à partir de standards synthétiques. Comptes/sec. versus  $\mu\text{g}$  de B. Chaque point représente une moyenne de trois mesures. L'erreur analytique est déterminée sur un échantillon moniteur (voir tableau 2-3).



formule:

$$s = \sqrt{1/(n-1) \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} \quad (\text{Bevington, 1969})$$

où n- nombre de mesures

$x_j$ - une observation donnée

$\bar{x}$ - moyenne des concentrations en B

Cet écart-type est calculée sur des mesures d'un échantillon moniteur analysé régulièrement pour son contenu en B (voir tableau 2-1, pour le calcul). Pour des concentrations plus faibles en B le temps de comptage est augmenté jusqu'à ce que la précision de la méthode se situe autour de  $(1s) \pm 5\%$ .

#### -Effet de matrice

Récemment, (après la réalisation de cette étude) Anderson et al. (1984) ont publié des résultats préliminaires qui semblent démontrer que les matrices riches en hydrogène comme les papiers filtres occasionneraient une augmentation du nombre de comptes/seconde (max. 10%) concernant le B, par rapport à des matrices ne contenant pas d'hydrogène. L'hydrogène est selon ces auteurs le seul élément susceptible de causer des effets de matrice.

Pour évaluer, dans mon étude, les effets possibles de matrice de l'hydrogène, j'ai comparé la surface du pic du B compté pour 500 sec. provenant d'un papier filtre contenant 100 µg de B (une matrice riche en hydrogène) à celle

Tableau 2-1

Mesures répétées sur un standard synthétique de 50 µg de B (préparé à partir de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) sur une période de plusieurs semaines

mesures	[B] p.p.m.
1	52
2	54
3	48
4	53
5	50
6	51
7	48
8	46
9	47
10	46
11	48
12	46
13	46
14	50
15	48
16	47
17	49

L'écart-type 1s est calculée selon la formule

$$s = \sqrt{1/(n-1) \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}$$

où n = nombre de mesures

$x_j$  = une observation donnée

$\bar{x}$  = moyenne des concentrations en B

donc 1s = 2.6

$$\bar{x} = 49$$

ce qui implique 49 ± 2.6 ou encore 49 ± 5% pour un écart-type (1s)

provenant d'une poudre de péridotite (une matrice pauvre en hydrogène) contenant aussi 100 µg de B. Les résultats indiquent des différences ne dépassant pas 5% entre les surfaces des pics du B de ces deux différentes matrices. De plus une comparaison des pentes de droites de calibration construites à partir de papiers filtres à celles réalisées à partir de péridotite démontrent que les différences entre les pentes de ces droites sont incluses dans l'erreur analytique, ( $\pm 5\%$ ). Aussi des ajouts de B de 4 µg sur des standards synthétiques fabriqués à partir de péridotite démontrent que les concentrations de 4 µg sont effectivement mesurées et que les variations sont de l'ordre de l'erreur analytique ( $\pm 5\%$ , voir section interférence). Finalement, l'analyse de standards géologiques du B (voir section analyse de standards géologiques), indiquent que nos données se comparent à celles de la littérature. Pour ces raisons, je pense que l'effet de matrice concernant l'hydrogène, rapporté par Anderson et al. (1984) est négligeable, relatif aux mesures du B sur le système à gamma prompt de Mc Master.

#### - Interférence

La seule interférence au pic du B provient du sodium (Na). Les roches riches en Na (>1%) et contenant aussi du B produisent une image sur

l'écran de l'analyseur multicanaux similaire au diagramme présenté à la fig. 2-4. Ce diagramme représente le pic du B (élargi par l'effet Doppler, provoqué par l'énergie de recul de la particule alpha) et le pic du Na à 472 Kev. Afin d'éliminer l'interférence du Na, deux façons de procéder sont possibles.

La première méthode (décrite par Curtis et al., 1980) consiste à n'utiliser que la partie plate du pic du B, située à droite du pic du Na, pour recueillir les données concernant le B et ensuite corriger pour le bruit de fond en utilisant des régions du spectre gamma de chaque côté du double pic Na-B (méthode 1, fig. 2-4).

La deuxième méthode utilise le pic Na-B au complet, dont on soustrait la contribution du Na. Le système est calibré pour le Na à l'aide de standard synthétique (voir tableau 2-2). Ensuite lorsqu'un échantillon est mesuré, on soustrait sa contribution en Na au double pic Na-B. Cette contribution est calculée à l'aide de la droite de calibration et du contenu en Na de l'échantillon.

L'aire obtenue ne dépend alors que du contenu en B de l'échantillon. Par exemple supposons qu'un échantillon basaltique contenant 1% de Na est analysé par A.N.A.G.P. pour son contenu en B selon la

Figure 2-4. Les pics du B et du Na tels qu'ils apparaissent sur l'écran de l'analyseur. Dans ce travail les données concernant le B sont recueillies sur la section plate du pic du B. Le bruit de fond est déterminé de chaque côté du double pic Na-B (la méthode 1 expliquée à la section 2-1).

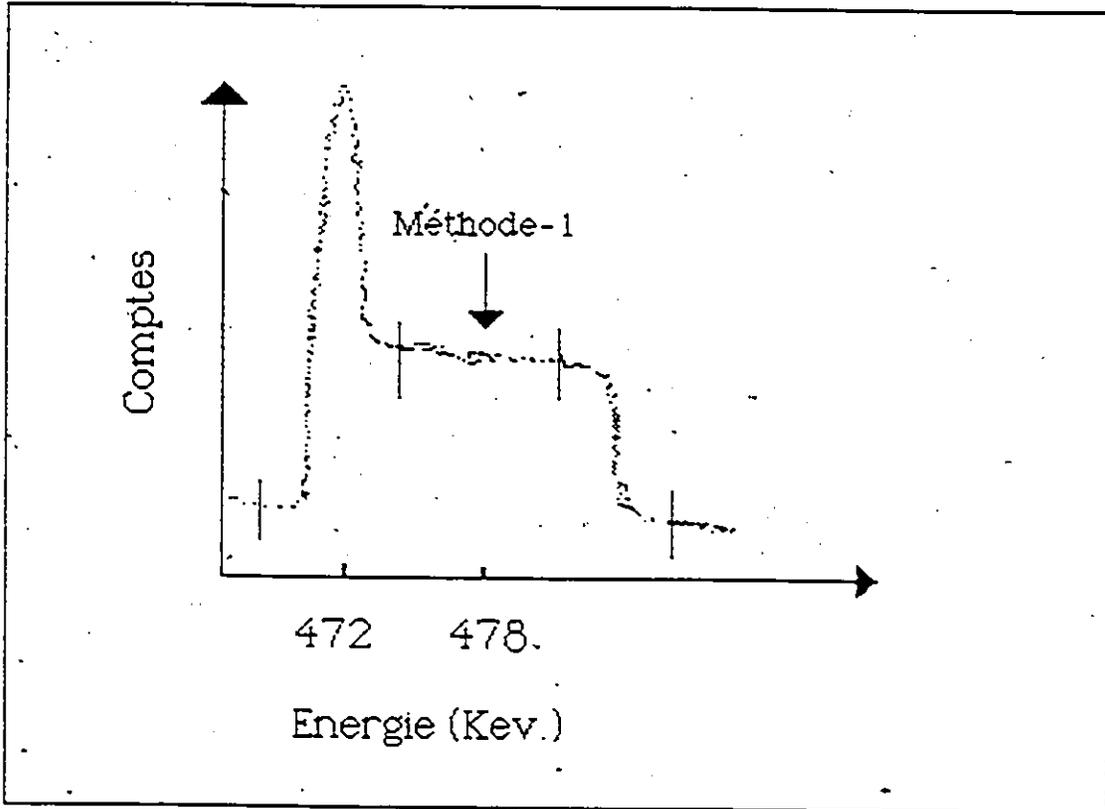


Tableau 2-2

Droite de calibration du Na établie à partir de standard synthétique de  $\text{NaHCO}_3$   
(permet de corriger la contribution du Na au pic Na-B)

concentration de Na	comptes/sec.
0.01g de $\text{NaHCO}_3$ + 1 g de péridotite	4.2
0.02g de $\text{NaHCO}_3$ + 1 g de péridotite	7.3
0.03g de $\text{NaHCO}_3$ + 1 g de péridotite	9.9
0.04g de $\text{NaHCO}_3$ + 1 g de péridotite	11.7

A noter que j'ai utilisé comme matrice, pour les standards de Na, une poudre de péridotite fraîche. L'analyse de cette péridotite par A.N.A.G.P. démontre que la contribution de cette poudre au double pic Na-B est pratiquement inexistante.

méthode-2. L'échantillon est compté pour une période de 1000 sec., l'aire sous le double pic Na-B est enregistrée. Cette aire est alors ramenée en un rapport comptes/seconde soit: l'aire sous la surface divisée par le temps de comptage en secondes. Afin d'enlever la contribution du Na, l'aire sous la droite de calibration du Na, (voir tableau 2-2) correspondant à 1 % de Na est soustraite de l'aire Na-B de l'échantillon mesuré. Le résultat est une aire dépendante seulement de la concentration en B de l'échantillon.

Afin de comparer ces deux méthodes, j'ai analysé des standards synthétiques fabriqués à partir de péridotite et de quantités connues de B et de Na respectivement ajoutées sous forme de  $H_3BO_3$  et de  $NaHCO_3$ . Les résultats de cette comparaison sont au tableau 2-3 et indiquent que la première méthode (celle utilisant la partie plate du pic Na-B) produit des résultats en général plus près du contenu en B (4  $\mu g$ ) des standards synthétiques que ceux de la deuxième méthode (celle dont on soustrait la contribution du Na au pic Na-B à partir d'une droite de calibration). Pour cette étude, j'ai opté pour la première méthode parce qu'elle est plus précise et il n'est pas nécessaire de connaître à l'avance les contenus en Na des échantillons à analyser. Un graphique des données du tableau 2-3 (voir fig 2-5) démontre bien, en ce qui concerne la première méthode, que l'erreur

Tableau 2-3

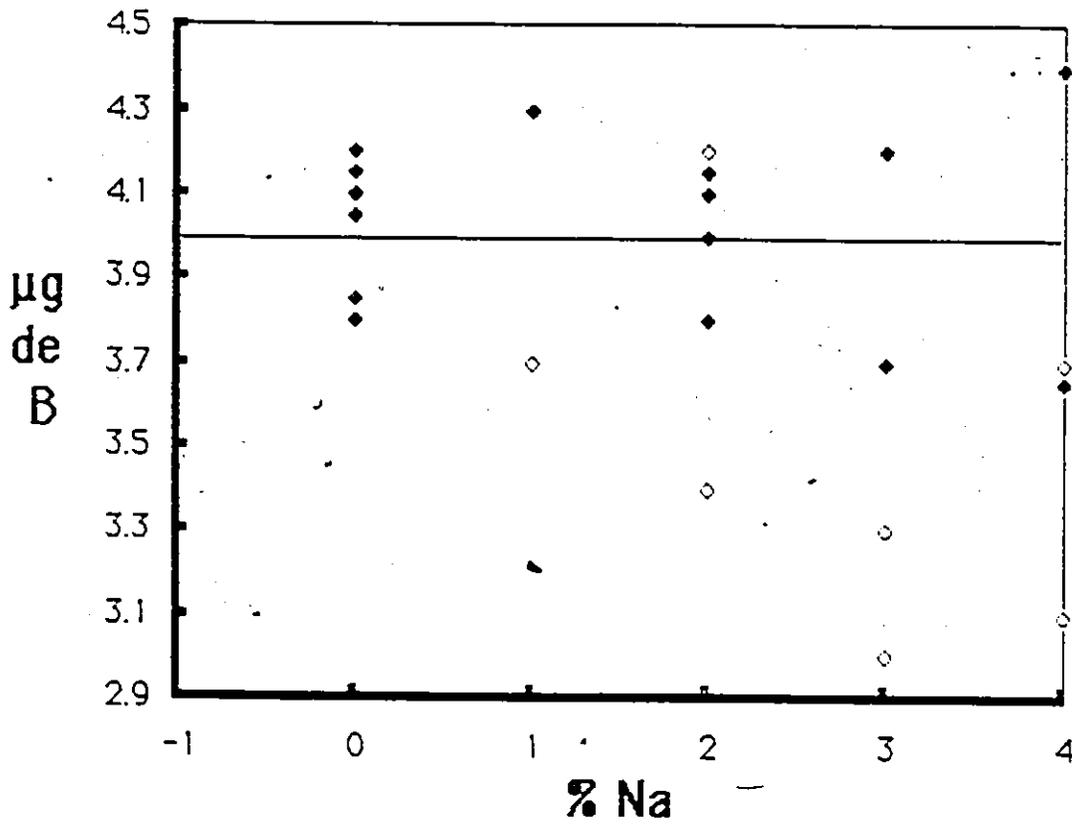
Comparaison des deux méthodes de correction des dosages du B pour la présence du Na

Standards synthétiques	Méthode-1 <sup>1</sup> p.p.m. de B retrouvé	Méthode-2 <sup>2</sup> p.p.m. de B retrouvé
0% Na + 4 µg de B + péridotite	3.8, 4.05, 3.85 4.1, 4.15, 4.2	-
1% Na + 4 µg de B + péridotite	4.3	3.7
2% Na + 4 µg de B + péridotite	4.2, 4.1, 4.0, 3.8	4.2, 3.4
3% Na + 4 µg de B + péridotite	4.2, 3.7	3.0, 3.3
4% Na + 4 µg de B + péridotite	4.4, 3.7	3.7, 3.1

<sup>1</sup> La méthode-1 utilise la partie plate du double pic Na-B, qui est corrigée pour le bruit de fond en employant des parties du spectre de chaque côté du double pic Na-B.

<sup>2</sup> La méthode-2 se base sur l'utilisation totale de l'aire sous le double pic Na-B. De cette surface, on soustrait la contribution du Na qui est évaluée à l'aide d'une droite de calibration.

Figure 2-5. Mesures des contenus en B de standards synthétiques contenant 4  $\mu\text{g}$  de B et diverses quantités de Na.



◆ Méthode-1 ◊ Méthode-2

associée à la présence du Na est petite ( $1s, \pm 0.2 \mu\text{g de B}$ ).

#### - L'analyse de standards géologiques

Afin de vérifier si les données que nous produisons par activation neutronique sont de bonne qualité, il est recommandé d'analyser des standards de référence.

Higgins (1984) rapporte des mesures de B sur une série de standards calibrés réalisées avec l'appareil d'activation neutronique à gamma prompt de l'université Mc Master. Quoiqu'il existe peu de mesures valables de B dans des standards de référence, Higgins (1984) conclue que ses données se comparent bien aux valeurs de la littérature (voir tableau 2-4). De plus, tout au long des périodes d'analyses, des standards calibrés ont été mesurés plusieurs fois, afin de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil. Dans tous les cas, les valeurs mesurées sont similaires à celles de la littérature.

#### 2-2 Extraction séquentielle

Dans ce travail j'utilise une extraction séquentielle pour étudier la mobilité du B dans:

Tableau 2-4

Comparaison entre des standards de références mesurés par le système  
A.N.A.G.P. à des valeurs obtenues par d'autres laboratoires

Echantillon	B, méthode 1 p.p.m.	B, méthode 2 p.p.m.	B, moyenne p.p.m.	B,autre A.N.A.G.P. p.p.m.	B, autre méthode p.p.m.
AGVI	8.7± 0.9	8.6± 1.2	8.6 ±1.0	6.0(4) 5.9(2) 3.9(3)	8.35(6) 7.0 ±4(5)
BCR1	3.1±0.3	3.1±0.4	3.1±0.3	0.7(3)	6.0±4(5)
DTS1	0.6±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1		
G2	1.6±0.2	0.9±0.3	1.3±0.2	2.6(2) 3.9(3)	2.35(6) 2.2±0.2(5)
GSP1	1.0±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1	0.7(2) 0.08(3)	
PCC1	1.6±0.2	1.3±0.2	1.4±0.2	1.4(2)	4.69(6)
BHVO1	2.3±0.3	2.0±0.4	2.1±0.3	2.3(2)	
MAG1	140 ±11	145 ±11	142 ±11	128 (2)	138(1) 130(7)
QLO1	35 ±3	35 ±3	35 ±3	33.3(2)	37(7) 36(1)
RGM1	28 ±2	28 ±2	28 ±2	26.5(2)	31(7) 26(1)
SCO1	75 ±6	77 ±6	76 ±6	72.1(2)	66(7)
SDC1	12.5±1.1	11.9±1.1	12.2±1.1	11.2(2)	
SGR1	54 ±4	56 ±4	55 ±4	50.4(2)	50(7)
NBS1571	31.7±2.7	31.7±2.7	31.7±2.7	33.2(2) 32.8(3)	33 <sup>B</sup>
NBS1633a	41 ±3	41 ±3	41 ±3	39.2(2)	39(1)
SY2	93 ±7	92 ±7	92 ±7		89.5(8) 87(1)

Tableau 2-4 (suite)

Echantillon	B. méthode 1 p.p.m.	B. méthode 2 p.p.m.	B. moyenne p.p.m.	B,autre A.N.A.G.P. p.p.m.	B, autre méthode p.p.m.
SY3	118 ±9	119 ±9	119 ±9		110(1) 110(8)

- références
- (1) Owens et al. 1982
  - (2) Failey (1979)
  - (3) Gladney et al. (1976)
  - (4) Hanna et al. (1981)
  - (5) Gladney et Burns (1983)
  - (6) Mortimer et al. (1982)
  - (7) Abbey (1982)
  - (8) Abbey (1981)
  - (B) N.B.S. valeur certifiée

La méthode-1 utilise la partie plate du double pic Na-B, qui est corrigée pour le bruit de fond en employant des sections du spectre de chaque côté du double pic Na-B.

La méthode-2 se base sur l'utilisation totale de l'aire sous le double pic Na-B. De cette surface on soustrait la contribution du Na qui est évaluée à l'aide d'une droite de calibration.

- des basaltes altérés à basse température (section 4-1)
- des oxydes ferriques (section 4-1)
- des schistes marins (section 4-2-1)
- des spilites (section 6-1)
- des serpentinites (section 6-2)

Les données provenant de ces études permettent de spéculer sur les sites de fixation du B dans ces types d'échantillons (pour de plus amples explications sur les relations entre la mobilité du B et les sites de rétention, voir chacune des sections précédemment citées). J'utilise une extraction similaire à celle proposée par Tessier et al (1979). Elle consiste à extraire un échantillon donné, sous forme de poudre, avec différents liquides réactifs qui permettent de dissoudre sélectivement certaines phases minéralogiques. Après l'attaque, la poudre est analysée pour le B. La différence du contenu en B de l'échantillon avant et après est attribuée à la destruction de l'une des catégories des sites de fixation du B. La poudre peut être de nouveau soumise à une autre attaque avec un réactif chimique différent.

Voci une description de la procédure expérimentale:

Les échantillons doivent être sous forme de poudre de roche. Les quantités de réactifs de la page suivante réfèrent à 1 g de poudre de roche.

(1) B échangeable: la poudre est extraite à la température de la pièce avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M avec agitation continue. Dans mon cas, le contenu en B de l'échantillon est mesuré après chaque période d'agitation de 5 heures. En général, cette extraction est poursuivie jusqu'à un total de 10 heures.

(2) B lié aux carbonates: le résidu de 1 est attaqué à la température de la pièce avec 8 ml NaOAc 1M ajusté à pH 5 avec HOAc. Une agitation continue est maintenue tout au long de l'extraction d'une durée de 5 heures. A noter que dans le cas des spilites des Ecrins-Pelvoux le volume de NaOAc 1 M utilisé est de 16 ml et le temps d'extraction est prolongé jusqu'à une période 10 heures. En effet ces roches, étant riches en carbonates, nécessitent une période d'attaque plus longue de même que des volumes de réactifs plus importants.

(3) B lié aux oxydes de Fe et de Mn amorphe: le résidu de (2) est extrait avec 20 ml  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  0.04 M dans NaOAc 25 % (v/v), à une température de  $96^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , avec agitation occasionnelle. La durée de cette extraction est de 6 heures.

(4) B lié aux sulfures et au matériel organique: au résidu de (3) j'ai ajouté 3 ml de 0.02 M  $\text{HNO}_3$  et 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% ajusté à pH 2 avec  $\text{HNO}_3$ . Ce

mélange est chauffé à  $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  pour 2 heures avec agitation continue.

Un second aliquot de 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (pH 2 avec  $\text{HNO}_3$ ) est alors ajouté et

l'échantillon est chauffé à  $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  pour 3 heures avec agitation

intermittente. Après refroidissement, 5 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  3.2 M dans  $\text{HNO}_3$  20%

est ajouté et l'échantillon est dilué à 20 ml et agité continuellement pendant

30 minutes.

Ces extractions furent effectuées dans des tubes de centrifugeuse

(polypropylène, 50 ml) pour minimiser les pertes de matériel solide. Entre

chaque extraction, une séparation est effectuée par centrifugation à 3,000

r.p.m. pendant 45 minutes. Le surnageant est enlevé avec une pipette et

conservé pour analyse. La phase solide est ensuite lavée avec 8 ml de  $\text{H}_2\text{O}$

déminéralisée. Après centrifugation le surnageant est jeté. Finalement, la

phase solide est séchée sous vide pendant 12 heures et analysée pour son

contenu en B par A.N.A.G.P. Un facteur de concentration est calculé afin de

normaliser les concentrations en B à partir des variations de poids des

échantillons entre le début et la fin de chaque extraction. Le facteur de

concentration est défini par: poids de l'échantillon avant l'extraction/poids de

l'échantillon à la fin de l'extraction.

Une explication du choix des liquides extractifs est décrite dans Elrashidi et O'Connor (1982) pour  $\text{CaCl}_2$  0.01 M, le B échangeable et dans Tessier et al. (1979) pour les autres.

### 2-3 Les échantillons

Le choix des échantillons reflète avant tout leurs relations avec le milieu océanique. Tous les échantillons soumis à l'analyse proviennent du plancher océanique récent ou ancien. Ils représentent surtout des roches ignées et non sédimentaires, puisque les contenus en B des ces dernières sont bien connus (ex. Harder, 1974). Ces échantillons proviennent pour la plupart de collections de plusieurs chercheurs ainsi que du D.S.D.P. (deep sea drilling project). Plus de 80% de tous les échantillons font l'objet de nombreuses publications. Il est donc possible d'avoir accès à une grande quantité d'information.

Tous les échantillons, sauf 9, sont fournis par leurs donateurs sous forme de poudre, la moitié des échantillons proviennent d'une collection assemblée par D.M. Shaw. Il est impossible de savoir exactement dans quelles conditions ces échantillons ont été broyés. Cette étape peut être une

source de contamination pour le B puisqu'il existe des meules en céramique, matériel qui est probablement riche en B. Afin de juger de l'importance de ce problème, j'utilise une roche très pauvre en B telle que la péridotite fraîche. Cette péridotite est broyée dans les deux meules les plus couramment utilisées pour le broyage de la poudre soumise à l'analyse de métaux traces (céramique et tungstène carbide). Le broyage s'effectue avec le "shatter box". Les résultats de cette expérience démontrent (voir tableau 2-5) que le broyage de la péridotite avec l'une ou l'autre des deux meules n'augmente pas son contenu en B.

Ainsi les conditions de broyage ne contaminent pas les échantillons en ce qui concerne leur contenu en B.

Les échantillons analysés se classifient en différentes catégories selon leurs contextes géologiques et géochimiques. Ces catégories dépendent de plusieurs facteurs, tels que: la provenance de l'échantillon, les méthodes d'échantillonnages, etc. Le tableau 2-6 donne une brève classification des échantillons analysés. L'appendice I contient des données sur la location géographique des échantillons, sur les éléments majeurs et quelques éléments traces de la plupart de ces échantillons, de même que des références sur les donneurs. De plus des descriptions pétrographiques sont

Tableau 2-5

Résultats du broyage de la péridotite fraîche dans deux meules différentes.

concentration initiale p.p.m. de B	concentration après broyage p.p.m. de B
0.5	meule céramique < 1
0.5	meule tungstène < 1

La concentration initiale en B de la péridotite a été mesurée par Mike Higgins en utilisant A.N.A.G.P.(activation neutronique à gamma prompt).

Tableau 2-6

## Types d'échantillons analysés

Types d'échantillons	Locations générales	nombre analysé
<b>Croûte océanique contemporaine</b>		
Basaltes	dragués, dorsale Atlantique ( M.A.R.)	39
	forés, ( M.A.R.), sites, 332B, 334	25
Serpentinites	forés, (M.A.R.), site, 334	2
<b>Croûte océanique ancienne</b>		
Basaltes (altérés à basse température)	ophiolites de Troodos et Thetford Mines	58
Basaltes (zéolites)	ophiolite de Troodos	18
Basaltes (schiste vert)	ophiolites de Troodos et Thetford Mines	19
Basalte (amphibolite)	ophiolite de Thetford Mines	1
Serpentinites	ophiolite de Thetford Mines	10
<b>autres échantillons</b>		
Schistes	falaise du Niagara Hamilton, Ontario formations Grimsby et Thorold	13
Minéraux de fer	"banded iron formation", Ontario	19
Spilites	Alpes Françaises région des Ecrins-Pelvoux	16

D'autres détails de locations, de composition chimique, etc., se trouvent dans les tableaux de l'appendice 1

données dans les sections des différents chapitres concernant les échantillons. Des références à ces sections se trouvent au bas des tableaux de l'appendice-1.

#### 2-4 Résumé

L'activation neutronique à gamma prompt permet de mesurer précisément de faibles concentrations de B. La limite de détection est de 0.1 p.p.m. et l'erreur analytique est de  $\pm 5\%$  (1 S) pour des échantillons de basaltes frais de la croûte océanique. J'utilise une extraction séquentielle pour étudier la mobilité du B. Celle-ci reflète les sites d'absorption du B. Les échantillons analysés proviennent principalement de trois sources : de la croûte océanique actuelle, des ophiolites de Thetford Mines et de Troodos.

# CHAPITRE 3

## L'ALTERATION A BASSE TEMPERATURE DE LA CROUTE OCEANIQUE

Ce chapitre contient des données sur le comportement du B pendant l'altération à basse température de la croûte océanique.

Dans les différentes parties de ce chapitre j'examine:

- 1) la concentration du B dans les basaltes frais du plancher océanique
- 2) l'effet de l'altération à basse température sur la concentration en B des basaltes de la croûte
- 3) les relations qui existent entre le contenu en B des basaltes altérés et certains éléments chimiques fortement influencés par l'altération à basse température de la croûte.
- 4) une approche permettant peut-être de distinguer deux étapes de l'altération à basse température des basaltes. Ces étapes semblent jouer un rôle fondamental dans le contrôle de la fixation de certains éléments chimiques sur les basaltes. Ce contrôle de rétention est illustré d'un cas type, le lithium (Li).

### 3-1 Le contenu en B des basaltes frais provenant des dorsales océaniques

La difficulté majeure s'opposant à la mesure du B dans les basaltes frais provient des échantillons. En effet, comment peut-on être certain que les échantillons utilisés pour l'analyse ne sont pas en partie altérés? Afin de résoudre ce problème, j'utilise un examen microscopique des échantillons combiné à des critères géochimiques de basaltes frais.

De tous les échantillons dont je dispose en lames minces, il n'y en a que deux qu'un examen microscopique définit comme étant des basaltes frais. Il s'agit des échantillons AUM-197-1, AUM-197-7. A ces deux échantillons, on peut rajouter B111275 qui est décrit (description pétrographique et géochimique) par Melson (1969, p. 10 et p. 14) comme un basalte très frais

Des références indiquant la provenance de ces échantillons sont données au tableau 3-1. Pour être tout à fait sûr de la "fraicheur" de ces échantillons j'utilise aussi des critères géochimiques qui reflètent les basaltes relativement frais. Il est à remarquer que l'utilisation de ces critères géochimiques pour caractériser des basaltes frais, sans un examen microscopique des échantillons, peut entraîner des erreurs, puisque ces

Tableau3-1  
Concentrations en B de basaltes frais

échantillons	B (p.p.m.)	provenance	référence	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Feo	H <sub>2</sub> O %
AUM-197-1(v+b)'	1.7	dorsale Atlan. 45°N	1	.15	.42
AUM-197-7 (v+b)'	2.2	-	1	.17	.54
B111275 (v+b)'	2.8	"Blanco through"	2	.19	.23
BHVO-1	2.1	Hawaii	3	-	-
basalte-verre	2.5	-	4	-	-
diabase	4.5	-	4	-	-
basalte	3.2	Hawaii	5	-	-
basalte	4.2	océan Pacifique	5	-	-

REF. -1) Aumento et al., 1971 -2) Melson, 1969-3) Failey et al., 1979-4) Seyfried et al., 1984 -5) Shima 1963

'(v+b). indiquent que l'échantillon est constitué d'un mélange de verre basaltique et de basalte cristallin.

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur, les autres éléments proviennent des références citées.

critères géochimiques sont semi-quantitatifs seulement. C'est pourquoi dans cette étude j'utilise la combinaison description microscopique et critères géochimiques pour identifier les basaltes frais.

Quelques uns de ces critères géochimiques sont définis par Aumento et al. (1971). D'après cet auteur, un rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0.5$  indique des basaltes relativement frais. Par contre, un rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 1.0$  est typique de basaltes très altérés. De plus, les basaltes peu ou pas altérés ont des contenus en  $\text{H}_2\text{O} < 1\%$ . De ces deux indices d'altération, le plus couramment utilisé est le rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . Ce marqueur d'érosion se base sur le degré d'oxydation de la roche. En effet, le Fe contenu dans les basaltes frais est essentiellement sous forme  $\text{Fe}^{+2}$ . L'interaction, à basse température, de l'eau de mer avec les basaltes, produit, entre autres, une oxydation du  $\text{Fe}^{+2}$  en  $\text{Fe}^{+3}$ , de sorte que des rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0.5$  indiquent des basaltes relativement frais.

Les rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  et les contenus en  $\text{H}_2\text{O}$  des échantillons: AUM-197-1, AUM-197-7, B111275 sont au tableau 3-1. Un examen de ce tableau 3-1 indique que les rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  et les contenus en  $\text{H}_2\text{O}$  de ces

trois échantillons correspondent bien aux critères géochimiques d'Aumento concernant les basaltes relativement frais ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0.5$  et  $\text{H}_2\text{O} < 1\%$ ).

D'autres de mes échantillons ont des rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0.5$  (voir tableau 3-2) et des contenus en  $\text{H}_2\text{O} < 1\%$  ( voir tableau 3-3), cependant je ne peux pas les utiliser pour définir la concentration en B des basaltes frais car: soit que je ne possède pas de lame mince de ces échantillons me permettant de les classier, de façon positive, comme des basaltes frais ou soit que leurs lames minces révèlent qu'ils sont partiellement altérés.

Par exemple, prenons le cas des échantillons M+T 67745 et M+T 86941. Ceux-ci sont décrits comme frais par Muir et al. (1964), mais ils sont nettement anormaux lorsque comparés à d'autres basaltes des dorsales océaniques (en particulier par leurs contenus en K; Muir et al., 1966). Ainsi les valeurs de B de ces deux échantillons ne sont pas retenues comme représentatives des basaltes frais.

Les échantillons M+T 86951, M+T 92543, M+T 92544, M+T 92541, M+T 92542 sont aussi décrits comme étant frais par Muir et al. (1966). La description pétrographique rapportée par ces auteurs est générale et englobe tous ces échantillons, de sorte qu'il est difficile de se

Tableau 3-2

Concentration en B Versus  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  de basaltes dragués et forés de la  
croûte océanique contemporaine  
Basaltes dragués

No. d'échantillons	provenance	Réf.	[B]	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$
Aum 197-1	dorsale Atlantique 45°N	1	1.7	.15
Aum 197-7	dorsale Atlan.	1	2.2	.17
Aum 168-2	dorsale Atlan.	1	9.9	.49
Aum 56-6	dorsale Atlan.	1	2.4	.19
Aum 173-1	dorsale Atlan.	1	2.0	.18
Aum 9-32	dorsale Atlan.	1	14.5	.29
M+T86941	dorsale Atlan. 45°N et 30°N	2	6.0	.27
M+T 67745	dorsale Atlan.	2	7.3	
M+T86951	dorsale Atlan. 45°N et 42°W	3	5.4	.22
M+T92543	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3	4.9	.19
M+T92544	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3	5.6	.45
M+T92541	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3	5.6	.26
M+T92542	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3	7.5	.26
B112371	"Blanco trough" 44°N 129°W	5	16	.23
B112373	"Blanco trough" 44°N 129°W	5	11.0	.22
B111275	"Blanco trough" 44°N 129°W	5	2.8	.19
B112396	"Blanco trough" 44°N 129°W	5	1.5	.08
Basaltes forés à la surface de la croûte océanique				
2-11a-7-1	dorsale Atlan. 29°N 44°W	4	42.0	.88
3-15-11-1	dorsale Atlan. 30°S 17°W	4	59.0	1.38
3-18-7-1	dorsale Atlan. 28°S 23°W	4	25.0	1.12
3-19-12-1	dorsale Atlan. 27°S 8°W	4	46.0	4.26
5-36-14-1	plancher du Pacifique	-	13	.41
Basaltes forés D.S.D.P. SITE 332B				
2-CC	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6	8.6	-
3-3, 126-128	" " " "	6	4.3	.31
4-1, 101-102	" " " "	6	14.6	.75
6-3, 34-36	" " " "	6	11.0	1.3
8-3, 93-95	" " " "	6	4.3	.23
15-1, 73-75	" " " "	6	5.7	.53

Tableau 3-2 (suite)

No. d'échantillons	provenance	Ref.	[B]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO
16-1, 141-143	dorsale Atlan.36°N 38°W	6	7.3	-
18-1, 86-88	" " " "	6	8.6	.50
23-1, 15-17	" " " "	6	9.2	.40
23-1, 78-80	" " " "	6	13	-
25-2, 95-97	" " " "	6	11	-
33-1, 95-98	" " " "	6	4.2	.67
35-2, 114-117	" " " "	6	9.4	1.31
35-3, 61-64	" " " "	6	14.3	1.73
36-4, 99-101	" " " "	6	25.0	1.76
37-1, 78-80	" " " "	6	19.0	.8
37-3, 28-29	" " " "	6	25	-
40-1, 30-32	" " " "	6	19.5	1.08
42-1, 56-58	" " " "	6	-	-
44-5, 68-70	" " " "	6	13.2	.75
48-1, 30-33	" " " "	6	6.9	-
48-1, 118-120	" " " "	6	9.8	.51
Basaltes forés D.S.D.P. SITE 334				
15-2, 14-17	dorsale Atlan.37°N 34°W	6	12.4	.43
16-1, 40-42	" " " "	6	9.6	.37
19-3, 99-105	" " " "	6	11.2	-
20-2, 26-28	" " " "	6	5.2	.71

Références 1- Aumento et al., 1971

2- Muir et Tilley 1964

3- Muir et Tilley 1966

4- Frey et al., 1974

5- Melson 1966

6- Aumento et al., 1977

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur, les autres éléments proviennent des références citées.

baser sur cette description générale pour affirmer que chacun des échantillons pris individuellement est très frais. Ainsi l'échantillon M-T 92544 contient 1.54%  $H_2O$  (Muir et al, 1966, tableau 1 p. 1951 et tableau 3-4 de cette étude); un contenu en  $H_2O$  caractéristique des basaltes altérés, d'après Aumento et al, (1971)..

Ainsi un examen au microscope optique des échantillons AUM-197-1, AUM-197-7, B111275 de même que des critères géochimiques suggèrent que ces échantillons sont frais. Le contenu en B de ces échantillons est considéré ici comme représentatif des basaltes se formant aux dorsales.

### 3-1-1 Résultats et discussion

La moyenne du contenu en B des échantillons AUM-197-1, AUM-197-7, B111275 est égale à 2.2 p.p.m. (voir tableau 3-1). A mon avis, cette concentration en B (2.2 p.p.m.) représente celles des basaltes frais que l'on retrouve aux dorsales océaniques.

A l'exception des données nouvelles du tableau 3-1, il existe peu de données sur le contenu en B des basaltes frais étant données les difficultés d'analyse de cet élément. Les seules données qui sont disponibles

Tableau 3-3

Les concentrations en B, K, Rb, H<sub>2</sub>O, Fe (total) des basaltes dragués et forés de la croûte océanique contemporaine

Echantillons	[B] p.p.m.	[K] p.p.m.	[Rb] p.p.m.	[H <sub>2</sub> O] %	[Fe total] %	[Li] p.p.m.	K/B -	K/Li -
Aum-197-1	1.7	1200	2.74	.42	7.38	6.04	705	199
Aum 197-7	2.2	1000	2.74	.54	7.00	5.57	454	180
Aum 56-6	2.4	1900	2.74	.67	7.10	5.11	792	380
Aum 173-1	2.0	2000	1.83	.53	7.69	5.11	1000	400
Aum 9-32	14.5	3800	4.57	.79	7.55	4.65	262	817
M+T 86941	6	5100	11.0	1.05	6.18	-	850	-
M+T 67745	7.3	4731	-	-	-	-	648	-
M+T 86951	5.4	2600	3.4	.68	6.53	-	481	-
M+T 86953	5	2300	1.80	.58	6.58	-	460	-
M+T 92543	4.9	900	4.9	.58	9.03	-	184	-
M+T 92544	5.6	2000	4.9	1.54	8.31	-	357	-
M+T 92541	5.6	1500	3.0	.79	8.48	-	268	-
M+T 92542	7.5	1400	7.5	.77	8.00	-	187	-
BI12371	16	3400	5.00	.96	8.32	5.00	213	680
BI12373	11	2400	4.00	.74	8.46	8.00	218	300
BI11275	2.8	1200	-	.23	9.64	7.00	400	171
BI12396	1.5	1300	-	.54	7.75	4.00	867	325
Basaltes forés à la surface de la croûte océanique (voir note à la fin du tableau)								
2-11a-7-1 <sup>z</sup>	42	3200	9.14	1.33	7.36	6.04	76	530
3-15-11-1 <sup>z</sup>	59	5400	18.2	1.78	9.06	8.36	92	646
3-18-7-1 <sup>z</sup>	25	1600	1.83	2.74	5.77	14.4	64	111
3-19-12-1 <sup>z</sup>	46	8500	10.97	3.29	7.89	11.6	185	733
5-36-14-1	13	1400	4.57	1.26	7.12	11.2	108	125
Basaltes forés site 332 D.S.D.P.								
2-CC	8.6	332	4.6	-	-	7.0	38.6	47
3-3. 126-128	4.3	249	-	1.45	-	4.6	57.9	54
4-3. 100-102	14.6	2739	7.3	1.31	-	10	187	274
6-3. 34-36	11	2407	8.2	-	-	13	218	185
8-3. 93-95	4.3	1245	5.5	1.52	-	5.6	290	122
15-1. 73-75	5.7	1660	2.7	1.00	-	9.3	291	179
16-1. 141-143	7.3	1162	3.7	-	-	18	159	65
18-1. 86-88	8.6	1079	3.7	1.69	-	15	126	72
23-1. 15-17	9.2	1411	4.6	1.55	-	7.0	154	201
23-1. 78-80	13	913	6.4	-	-	3.0	70	304
25-2. 95-97	11	-	4.6	-	-	22	-	-
33-1. 95-98	4.2	83	1.8	2.04	-	7.0	-	-
35-2. 114-117	9.4	1743	5.5	2.49	-	13	185	134
35-3. 61-64	14.3	2075	7.3	-	-	6.5	145	319
36-4. 99-101	25	1660	8.2	-	-	5.1	66	326
37-1. 78-80	19	1660	7.3	3.60	-	7.0	87	237

Tableau 3-3 (suite)

Echantillons	[B] p.p.m	[K] p.p.m.	[Rb] p.p.m.	[H <sub>2</sub> O] %	[Fe total] %	[Li] p.p.m	K/B -	K/Li -
37-3, 28-29	25	-	5.5	2.28		10	-	-
40-1, 30-32	20	3486	9.1	3.63		7.9	174	435
42-1, 56-58	-	-	-	2.83		7.0	-	-
44-5, 68-70	13.2	5727	11	-		9.3	440	616
48-1, 30-33	6.9	-	5.5	-		5.1	-	-
48-1, 118-120	10	2075	5.5	3.13		4.6	207	451
<b>Basaltes forés Sites 334</b>								
15-2, 14-17	12.4	2822	8.2	.89		6.5	228	434
16-1, 40-42	9.6	2656	2.7	1.06		7.0	276	379
19-3, 99-105	11.2	1660	6.4	-		5.6	148	296
20-2, 26-28	5.2	1328	5.5	-		14	255	241

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur, les autres éléments proviennent des références du tableau 3-2.

\*Les échantillons 2-11a-7-1, 3-15-11-1, 3-18-7-1, 3-19-12-1, sont **forés** dans les premiers mètres ( $\approx 10$  m) de la croûte basaltique et sont donc exposés à des rapports eau/roche similaires à ceux des basaltes dragués.

† Pour cette raison je les considère dans ce travail comme faisant partie du groupe des basaltes **dragués**. Par opposition, les autres basaltes forés (D.S.D.P., leg 37) proviennent de régions beaucoup plus profondes de la croûte basaltique ( $\approx 300$  m).

proviennent de Harder (1974) et de Seyfried et al. (1984). A ces analyses, il est possible de rajouter la valeur en B du standard géologique BHVO-1, un basalte provenant de Hawaii. Ces concentrations sont rapportées au tableau 3-1. Elles sont en général plus élevées de 1 à 2 p.p.m. que la moyenne (2.2 p.p.m.) des basaltes frais AUM-197-1, AUM-197-7, B111275. La concentration du B dans les basaltes frais a une grande importance dans le calcul du bilan géochimique du B dans les océans. Afin de minimiser les erreurs possibles dues à un choix d'échantillons représentant des basaltes légèrement altérés, ou encore de celles découlant de méthodes analytiques inappropriées, les valeurs de la littérature ne sont pas retenues dans cette étude.

Puisque le contenu en B des basaltes frais est maintenant déterminé, la prochaine étape consiste à étudier les effets de l'altération à basse température sur le comportement du B.

### 3-2 Le contenu en B des basaltes altérés à basse température

L'altération à basse température de basaltes de la croûte océanique par l'eau de mer forme entre autres des oxydes métalliques amorphes riches

en Fe et en manganèse (Mn), et des argiles du groupe des smectites (Honnorez, 1981).

Les travaux de Sims et Bingham (1968) démontrent que les oxydes métalliques amorphes fixent des quantités importantes de B. Les smectites sont bien connues pour être riches en B (pour revue voir Harder, 1974). Ainsi l'altération à basse température des basaltes résulte probablement en une augmentation du contenu en B des basaltes en fonction de leur altération.

Pour vérifier cette hypothèse, j'utilise un indice géochimique qui reflète l'altération des basaltes; ce qui me permet de les classer selon leur degré d'altération. Il est alors possible de suivre le comportement du B pendant l'altération à basse température de la croûte océanique. L'indicateur d'altération que j'utilise est le rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , une explication de son fonctionnement est donnée à la section 3-1. En fait, des rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0.5$  indiquent des basaltes relativement frais alors que des rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 1.0$  caractérisent des basaltes très altérés.

Les échantillons utilisés pour illustrer le comportement du B pendant l'altération à basse température de la croûte océanique proviennent de trois

sources, soit: 1) du dragage de la croûte océanique 2) du forage de la croûte océanique 3) du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos. Des descriptions des produits d'altération présents dans ces échantillons sont rapportées aux tableaux 3-4 et 3-5. Les références contenues dans ces tableaux présentent une description pétrographique de ces échantillons. Beaucoup de ces échantillons montrent des signes évidents d'altération à basse température, tel que la présence de smectites et de matériel amorphe. À noter que deux de mes échantillons (3-15-11-1, 2-11a-7-1) contiennent de la chlorite ou encore des produits d'altération chloritique. Ce matériel s'est probablement formé au cours d'une étape d'altération hydrothermale. Comme dans cette section je traite de l'altération à basse température des basaltes, la présence de ces deux échantillons nécessite une explication. Quoique ces deux échantillons furent exposés à une altération à haute température, une étape d'altération à basse température s'est probablement superposée sur l'étape d'altération hydrothermale. Plusieurs facteurs indiquent une altération à basse température. En particulier les rapports  $Fe_2O_3/FeO$  qui sont élevés ( $>0.5$ ) et qui reflètent une altération à basse température (Honnorez, 1981) de même que les concentrations élevées en B des ces deux échantillons. Les travaux expérimentaux de Seyfried et al. soulignent que le B est libéré à

Tableau 3-4

Descriptions pétrographiques des produits d'altération présents dans les  
basaltes dragués et forés à la surface de la croûte océanique

Echan.	provenance	réf.	[B] p.p.m.	descriptions pétrographiques des produits d'altération
Aum 197-1	dorsaleatlan, 45°N	1	1.7	frais
Aum 197-7	dorsaleatlan 45°N	1	2.2	frais
Aum 168-2	dorsaleatlan 45°N	1	9.9	pas disponible
Aum 56-6	dorsaleatlan 45°N	1	2.4	" "
Aum 173-1	dorsaleatlan 45°N	1	2.0	pas disponible
Aum 9-32	dorsaleatlan 45°N	1	14.5	pas disponible
M+T 67745	dorsaleatlan. 45°N,30°W	2	7.3	basalte anormal, riche en K (Muir and Tilley, 1966)
M+T 86941	dorsaleatlan. 45°N,30°W	2	6	pas disponible
M+T 86951	dorsaleatlan. 45°N,27°W	3	5.4	pas de mention de produit d'altération "olivine basalt" seulement une description pétrographique basée sur plusieurs échantillons est rapportée.
M+T 86953	dorsaleatlan. 45°N,30°W	3	5	pas de mention de produit d'altération "olivine basalt" seulement une description pétrographique basée sur plusieurs échantillons est rapportée.

Tableau 3°-4 (suite)

Echan.	provenance	réf.	[B] p.p.m.	descriptions pétrographiques des produits d'altération
M+T 92543	dorsaleatlan. 30°N,42°W	3	4.9	pas de mention de produit d'altération; une description pétrographique basée sur plusieurs échantillons est rapportée.
M+T 92544	dorsaleatlan. 30°N,42°W	3	5.6	pas de mention de produit d'altération, cependant H <sub>2</sub> O > 1%; une description pétrographique basée sur plusieurs échantillons est rapportée.
M+T 92541	dorsaleatlan. 30°N,42°W	3	5.6	pas de mention de produit d'altération; une description pétrographique basée sur plusieurs échantillons est rapportée.
M+T 92542	dorsaleatlan. 30°N,42°W	3	7.5	pas de mention de produit d'altération; une description pétrographique basée sur plusieurs échantillons est rapportée.
2-11a-7-1*	atlantique 29°N,44°W	4	42	*alteration of these basalts is restricted primarily to chloritization of the groundmass glass and iddingsitization of olivine. Carbonate and other alteration product occur in the groundmass but are less than 5%.

Tableau 3-4 (suite)

Echan.	provenance	réf.	[B] p.p.m.	descriptions pétrographiques des produits d'altération
3-15-11-1*	atlantique 30°S, 17°W	4	59	(fragmented basalts were recovered) - numerous vertical calcite veins, -(the fragments) are not highly altered, although a significant amount of sugite has been replaced by chloritic alteration products <sup>--2</sup>
3-19-12-1*	atlantique 28°S, 23°W	4	46	* plagioclase phenocryst are dominant in the crystalline basalt, which is highly oxidized and altered. The x-ray diffraction indicates that montmorillonite is an abundant alteration product <sup>--3</sup>
3-18-7-1*	atlantique 27°S, 8°W	4	25	* a chilled glass margin overlies a dark gray basalt that is largely weathered to a buff brown- The crystalline samples contains plagioclase phenocryst in a highly altered clay like matrix <sup>--4</sup>
5-36-14-1	Pacifique	-	13	pas disponible
B 112371	"blan. trough"	5	16	pas disponible
B 112373	"blan. trough"	5	11	pas disponible
B 111275	"blan. trough"	5	2.8	frais
B 112396	"blan. trough"	5	1.5	pas disponible

## Citations

- <sup>-1</sup> Frey et al., 1974, p.5510  
<sup>-2</sup> Frey et al., 1974, p.5510  
<sup>-3</sup> Frey et al., 1974, p.5510  
<sup>-4</sup> Frey et al., 1974, p.5510

## Références

- 1- Augusto et al., 1971  
2- Muir et al., 1964  
3- Muir et al., 1966  
4- Frey et al., 1974  
5- Melson 1966

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur.

\*Voir note p. 58 au sujet des échantillons 2-11a-7-1, 3-15-11-1, 3-19-12-1, 3-18-7-1.

Tableau 3-5

Les produits d'altération présents dans les basaltes forés des sites 332B et 334 du leg 37 du D.S.D.P.

échantillon	[B] p.p.m.	produits d'altération présents dans l'échantillon
2-CC	4.6	verre altéré en smectites; vésicule contient smectites
3-3, 126-128	4.3	idem
4-1, 101-102	14.6	petite quantité de smectites interstitielles; vésicule contient smectites
6-3, 34-36	11.0	le verre est généralement frais; vésicule contient smectites
8-3, 93-95	4.3	généralement frais
15-1, 73-75	5.7	vésicule contient smectites
16-1, 141-143	7.3	les incrustations de Mn sont communes
18-1, 86-88	8.6	le verre interstitiel est remplacé par des smectites
23-1, 15-17	9.2	breccia de palagonite; le verre est remplacé par des smectites
23-1, 78-80	13.0	idem
25-2, 95-97	11.0	le verre interstitiel est remplacé par des smectites
33-1, 95-98	4.2	le verre est oxydé et remplacé par des smectites et des carbonates. Ces phases et la chlorite remplissent les vésicules
35-2, 114-117	9.4	les smectites et les carbonates sont présents
35-3, 61-64	14.3	idem
36-4, 99-101	25.0	le verre interstitiel est remplacé par des smectites
37-1, 78-80	19.0	le verre interstitiel est remplacé par de la smectite et de la palagonite très oxydée
37-3, 28-29	25.0	présence d'amygdules de smectites et de carbonates

Tableau 3-5 (suite)

échantillon	[B] p.p.m.	produits d'altération présents dans l'échantillon
40-1, 30-32	19.5	le plagioclase est sérécisé et les vésicules contiennent des smectites
42-1, 56-58	-	
44-5, 68-70	13.2	le verre est-dévitriifié et oxydé; des smectites sont présentes
48-1, 30-33	6.9	les vésicules contiennent des smectites et remplacement de microphénocryste par des smectites
48-1, 118-120	9.8	idem
Basaltes forés D.S.D.P. SITE 334		
15-2, 14-17	12.4	-
16-1, 40-42	9.6	le verre et l'olivine sont partiellement remplacés par des smectites
19-3, 99-105	11.2	la matrice et l'olivine sont fraîches; l'échantillon est pauvrement cristallisé; très peu de smectites
20-2, 26-28	5.2	de 3% à 5% des vésicules sont partiellement remplies par des smectites

-1 La description des produits d'altération présents dans ces échantillons se base sur un examen visuel des différentes carottes de mêmes que sur des coupes minces. Une description pétrographique de ces échantillons est disponible aux p. 142 à 165 du volume XXXVII du D.S.D.P.

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur.

haute température ce qui formerait des roches très pauvres en B (plus pauvres que les basaltes frais, voir chapitre 4, la section sur le faciès schiste vert). De plus ceux-ci (3-15-11-1, 2-11a-7-1) ne sont pas décrits (Frey et al., 1974) comme des schistes verts. Pour ces raisons ils sont inclus dans la section sur l'altération à basse température. Les échantillons utilisés dans cette section proviennent des dorsales sauf ceux de Frey et al. représentant le plancher océanique ancien. D'après Honnorez (1981), l'altération à basse température des basaltes océaniques peut être différents dépendamment de la technique d'échantillonnage utilisée. Pour cette raison, les échantillons considérés seront groupés selon leurs sources (dragage, forage, ophiolite).

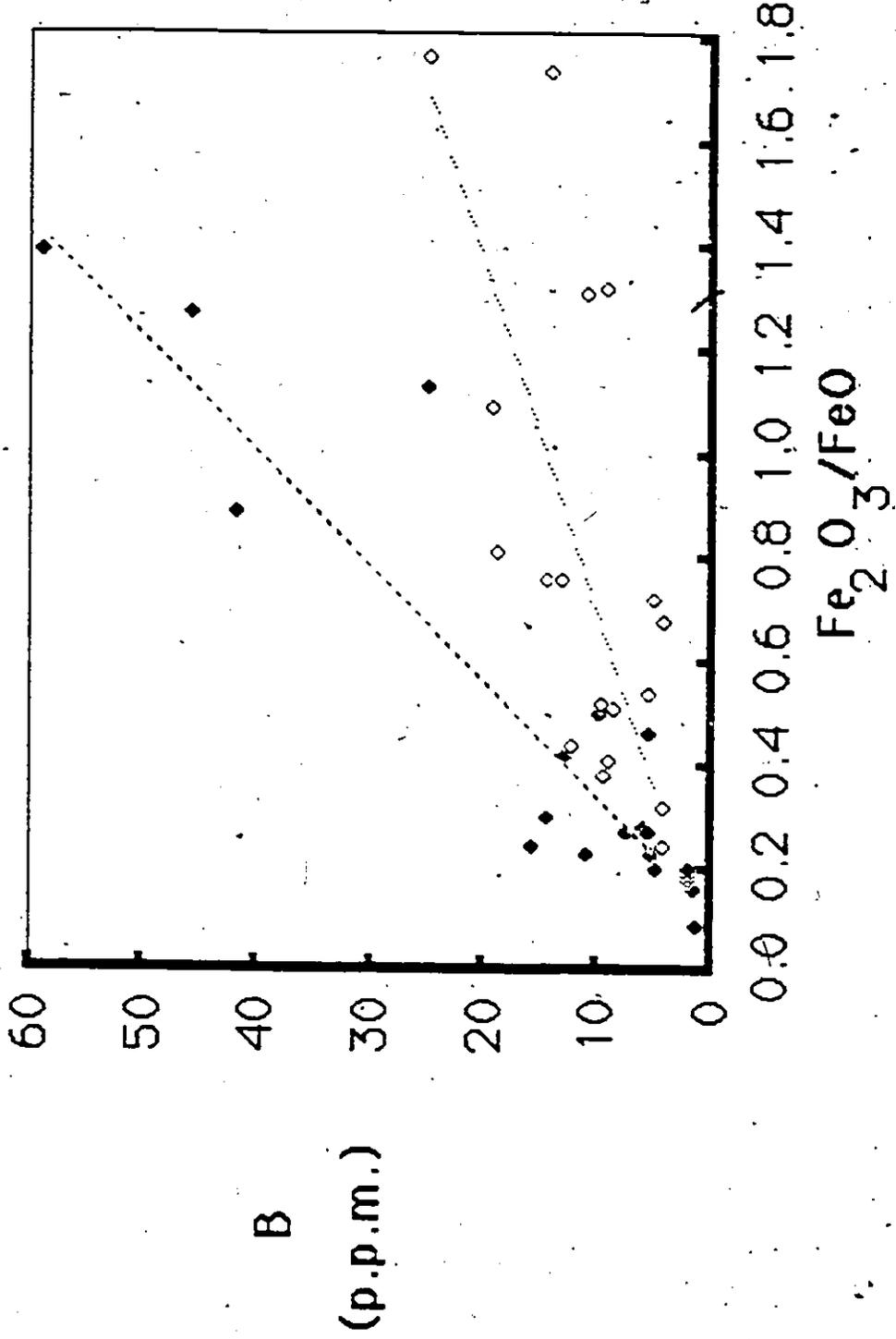
### 3-2-1 Résultats et discussion

Le tableau 3-2 et la figure 3-1 présentent la concentration du B en p.p.m. de basaltes dragués\* versus le rapport  $Fe_2O_3/FeO$ . La figure 3-1 indique qu'il existe une bonne corrélation ( $r=0.9$ ) entre ces deux paramètres. Les basaltes altérés, soit ceux ayant un rapport  $Fe_2O_3/FeO > 1.0$ , sont riches en B. Par contre, les basaltes relativement frais, tel qu'indiqué par leurs

---

\*dragués et forés près de la surface (voir note à la p. 58)

Figure 3-1. Concentrations en B (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique altérés à basse température versus  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . Le groupe des basaltes dragués comprend aussi des basaltes forés près de la surface de la croûte ignée océanique (voir note p. 58).



◆ Basaltes dragués    ◇ Basaltes forés

rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} < 0.5$ , sont pauvres en B ( $\approx 5$  p.p.m.).

Le tableau 3-2 (aussi les tableaux A-2, A-3, A-4, A-5) contiennent les concentrations de B des basaltes forés et les rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . En ce qui concerne les basaltes forés, la relation B-  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  est toujours présente, bien qu'elle soit moins bonne (voir le graphique 3-1).

L'analyse de 28 échantillons de basaltes altérés à basse température, provenant de l'ophiolite de Troodos, pour leurs contenus en B démontre des tendances similaires à celles des basaltes dragués et forés (voir tableau 3-6 pour les concentrations en B et les rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ), en ce qui concerne la relation B-  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . La fig. 3-2 représente cette relation, les échantillons les plus altérés contenant jusqu'à 140 p.p.m. de B.

Ces résultats montrent que la concentration en B de tous les basaltes analysés augmentent en fonction du degré d'altération de la roche. Cette observation a été rapportée par de nombreux chercheurs (ex. Thompson et Meison, 1970).

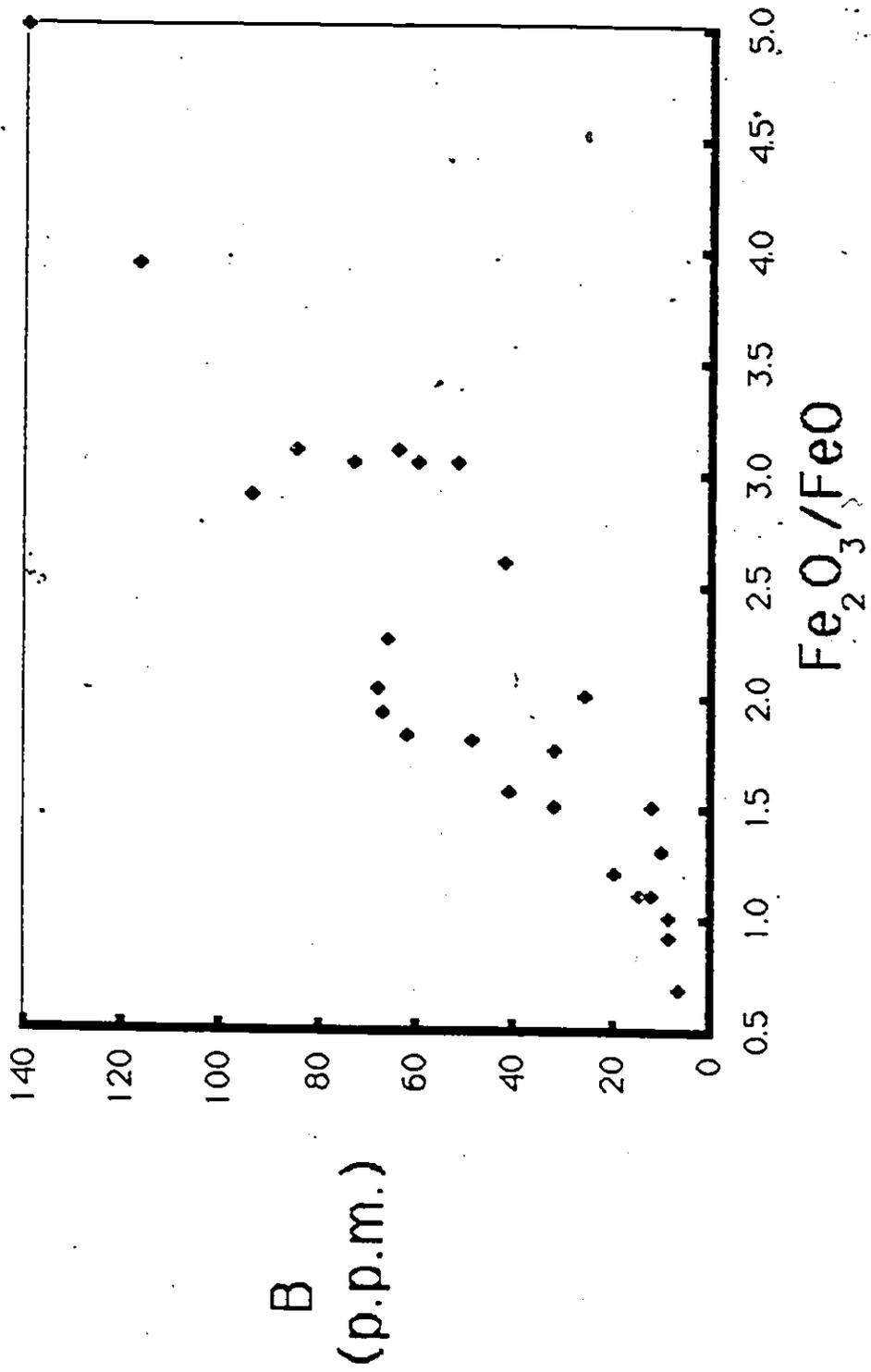
L'altération à basse température des basaltes produit, entre autres, des smectites et des oxydes amorphes. Les descriptions pétrographiques des

Tableau 3-6  
Concentrations en B des basaltes du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos et  
les rapports  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$

échantillon	profondeur (mètres) sous la surface	[B]p.p.m.	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$
CY-1, 73	23.2	130	45.0
CY-1, 70	44.5	140	5.0
CY-1, 67	58.7	52	3.05
CY-1, 65	77.4	117	3.94
CY-1, 63	90.6	60	3.05
CY-1, 61	94.1	73	3.05
CY-1, 57	99.5	85	3.1
CY-1, 55	105.6	64	3.10
CY-1, 53	110.7	42	2.6
CY-1, 51	135.5	94	2.90
CY-1, 49	152.2	68	2.04
CY-1, 47	185.1	63	10.0
CY-1, 45	197.7	67	1.93
CY-1, 43	218.0	66	2.26
CY-1, 41	233.9	62	1.83
CY-1, 39	240.0	32	1.5
CY-1, 37	246.7	49	1.8
CY-1, 35	273.4	20	1.2
CY-1, 33	283.5	32	1.76
CY-1, 31	297.7	41	1.57
CY-1, 29	318.1	26	2.0
CY-1, 27	336.9	10	1.34
CY-1, 25	354.2	12	1.5
CY-1, 23	375.1	6.5	.68
CY-1, 21	381.3	8.5	.91
CY-1, 19	397.5	14.6	1.1
CY-1, 17	429.45	8.76	1.0
CY-1, 15	445.90	12.2	1.1

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur, les autres éléments proviennent du fichier de données sur Troodos.

Figure 3-2. Concentrations de B (p.p.m.) de basaltes du forage CY-1 de Troodos versus  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ . Ces basaltes sont altérés à basse température.



produits d'altération (voir les tableaux 3-4 et 3-5) des échantillons les plus riches en B révèlent qu'ils contiennent des phases telles que: smectites, calcite, matériel amorphe, produits "chloritisés", etc. Par exemple, quatre des basaltes de la croûte océanique contemporaine se différencient des autres par leurs concentrations élevées en B (voir figure 3-17). Il s'agit des échantillons 2-11a-7-1 (42 p.p.m. B), 3-15-11-1 (59 p.p.m. B), 3-18-7-1 (25 p.p.m. B), et 3-19-12-1 (46 p.p.m. B). Le tableau 3-4 indique la provenance de ces échantillons de même que les descriptions pétrographiques des produits d'altération présents dans ces quatre basaltes. L'on remarque entre autres: l'altération de tous ces basaltes, la présence de quantité importante de montmorillonite dans l'échantillon 3-19-12-1, le remplacement de la matrice de 3-18-7-1 par des produits argileux, la chloritisation de la matrice de 2-11a-7-1, et le remplacement de l'augite par des produits chloritiques dans 3-15-11-1. Les basaltes du D.S.D.P. du leg 37 site 332B contiennent aussi des produits d'altération. En effet Robinson et al (1977) mentionnent que les basaltes du site 332B sont affectés par une altération à basse température. Les smectites sont détectées dans la plus grande partie du forage 332B (voir figure, 1b p.780 de Robinson et al. 1977). De plus, les descriptions lithologiques des carottes composant le site 332B indiquent la

présence de smectites dans presque tous les échantillons de ce site (voir tableau 3-5 pour une description des produits d'altération présents dans les échantillons dont je dispose). Les basaltes de Troodos sont très riches en B. Je n'ai pas à ma disposition les descriptions pétrographiques de ces échantillons. Cependant, I. Gibson (communication personnelle) indique la présence de quantités importantes de smectites dans la partie supérieure du forage, où justement les échantillons les plus riches en B sont présents. Broughton et Gibson (1984) rapportent l'altération à basse température des basaltes du forage CY-1 de Troodos en utilisant les rapports  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  des carbonates.

Il paraît probable que le B présent en quantité importante dans l'eau de mer est fixé sur ces phases d'altération, en particulier les smectites.

### 3-2-2 Résumé

La concentration en B des basaltes altérés à basse température reflète leurs degrés d'altération. Des concentrations faibles en B (5 p.p.m.) indiquent des basaltes relativement frais alors que des concentrations élevées en B (50 p.p.m.) sont typiques de basaltes altérés.

Maintenant que nous avons établi que le B est un indicateur

d'altération, il est intéressant de comparer le contenu en B de nos échantillons à des éléments qui montrent des corrélations positives très nettes avec le degré d'altération des basaltes.

### 3-3 Relation entre les éléments chimiques K, Li, rubidium (Rb), Fe (totale) le composé H<sub>2</sub>O, et le contenu en B des basaltes

Les éléments et les composés chimiques qui sont susceptibles de montrer des corrélations avec le contenu en B des basaltes, sont ceux dont la teneur varie de façon très importante avec le degré d'altération des basaltes. Honnorez (1981), décrit le comportement de plusieurs éléments pendant l'altération à basse température de la croûte océanique. D'après cet article, les éléments K, Li, Rb, Fe (total) et le composé H<sub>2</sub>O sont à peu près les seuls sur lesquels plusieurs chercheurs s'accordent sur leurs comportements au cours de l'altération à basse température des basaltes. Il semble que la concentration en K, Li, Rb, H<sub>2</sub>O des basaltes augmente en fonction de leurs degrés d'altération. Le Fe (total) quant à lui, demeure constant pendant l'altération à basse température de la croûte. Afin de confirmer ces

tendances; je compare la concentration de ces éléments et composé à celle du B dans les basaltes du plancher océanique. J'examine les relations suivantes:

- a- Les concentrations en K des basaltes versus celles du B
- b- Les concentrations en Rb des basaltes versus celles du B
- c- Les contenus en H<sub>2</sub>O des basaltes versus les concentrations en B
- d- Les concentrations en Fe (total) des basaltes versus celles du B
- e- Les concentrations en Li des basaltes versus celles du B

J'utilise le B comme marqueur d'altération des basaltes. Les échantillons que j'emploie sont les mêmes que ceux de la section précédente. Ils sont divisés en différents groupes indiquant la méthode d'échantillonnage: dragage\*, forage, etc.

### 3-3-1 Résultats et discussion des résultats

Les résultats de cette comparaison sont présentés au tableau 3-3 (aussi dans les tableaux A-2 à A-7 de l'appendice 1) et sous forme de graphiques.

#### a) Les basaltes dragués et forés de la croûte océanique contemporaine.

---

\*comprend aussi des échantillons forés à la surface de la croûte océanique (voir note p.58)

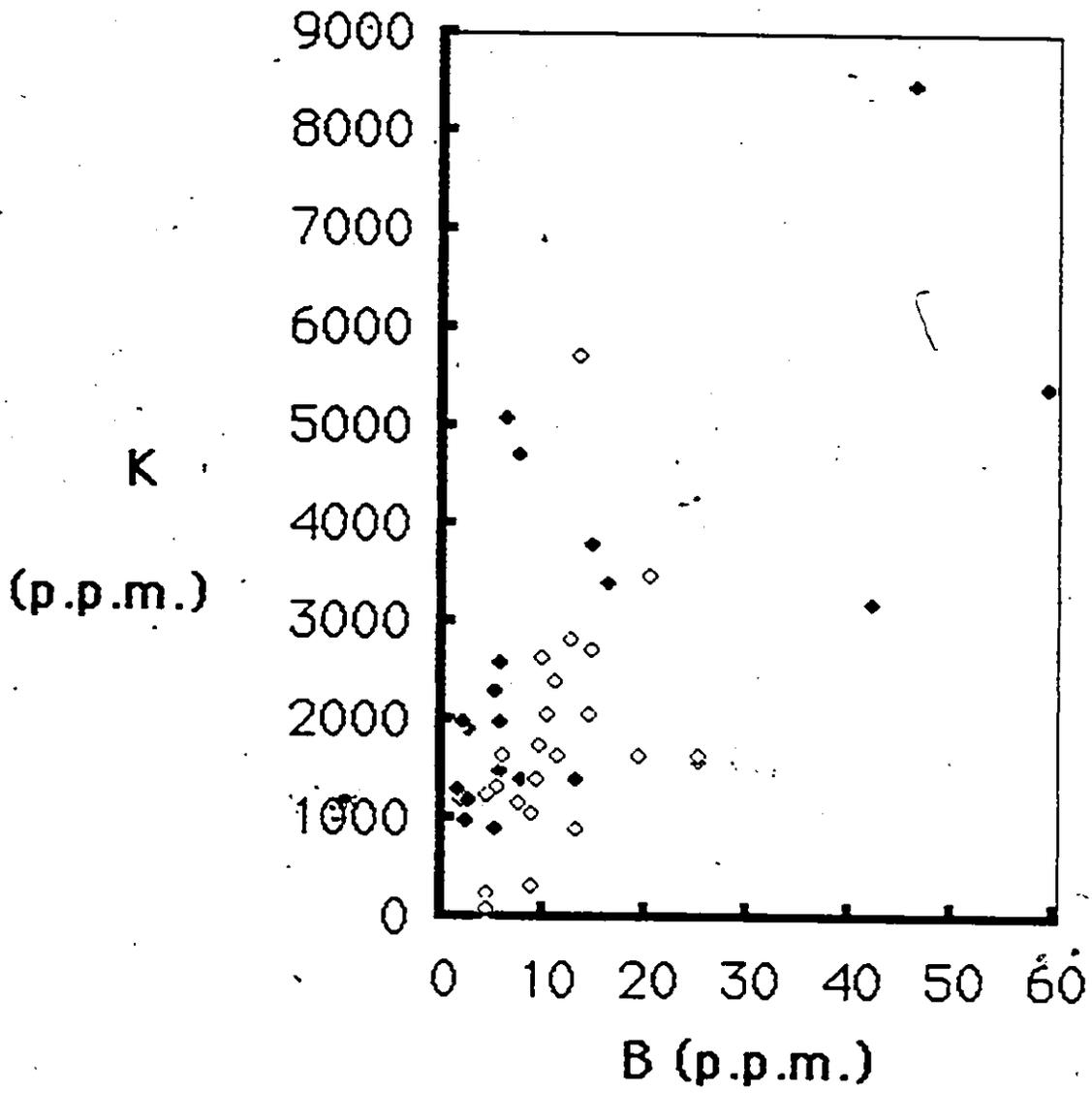
### - Les concentrations en K des basaltes versus celles du B

Les contenus en K des basaltes dragués et forés versus leurs contenus en B sont indiqués au tableau 3-3 et à la figure 3-3. Les contenus en K des basaltes augmentent en fonction de leur altération. Le contenu en K des basaltes de la croûte océanique est l'objet de nombreux travaux. Tous ces résultats démontrent que la concentration en K des basaltes augmente en fonction de leur altération (voir Hart et Staudigel, 1982 et Honnorez, 1981). Comme le contenu en B des basaltes est aussi dépendant de leur degré d'altération à basse température, plus les basaltes sont altérés plus ils sont riches en B et en K. Les concentrations élevées de K dans les basaltes altérés seraient reliées à la présence de smectites composées souvent riches en K (Robinson et al, 1977; Bloch et Bischof, 1979; Staudigel et al. 1981). Les smectites peuvent fixer des quantités importantes de B. Un de mes échantillons les plus altérés (3-18-7-1) contient de la montmorillonite (voir tableau 3-4). La concentration en K de cet échantillon est de 8500 p.p.m. En ce qui concerne les basaltes forés du site 332B, la présence de smectite est rapportée dans presque tous les échantillons (voir tableau 3-5). Ainsi la relation K-B s'explique peut-être par la présence de smectites, phases riches

ces échantillons comprennent aussi des basaltes forés à la surface de la croûte (voir note p. 58)

Figure 3-3. Les concentrations de K (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique altérés à basse température versus leurs concentrations en B (p.p.m.). Le groupe des basaltes dragués comprend aussi des basaltes forés près de la surface de la croûte ignée océanique (voir note p. 58).

6



◆ Basaltes Dragués  
◇ Basaltes Forés

en B.

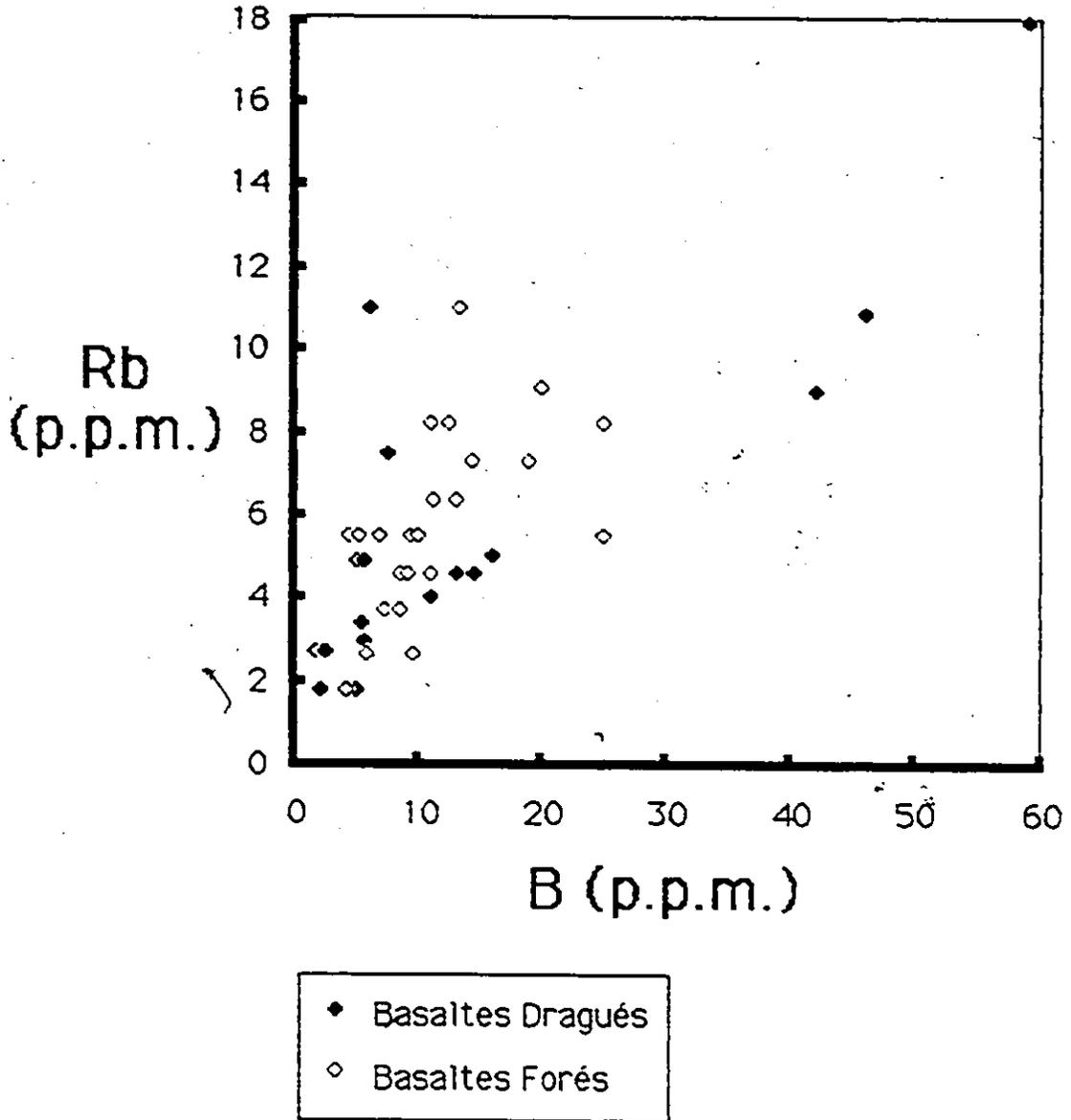
- Les concentrations en Rb des basaltes versus celles du B

Le Rb montre une corrélation positive avec le B. Cette tendance est illustrée à la figure 3-4 (voir tableau 3-3 pour les données).

Le Rb est un élément trace qui est toujours rapporté comme augmentant en fonction de l'altération à basse température des basaltes (Honnorez, 1981). Cette caractéristique fait du Rb un excellent indicateur d'altération. Mes résultats démontrent (voir graphique 3-4) que le B augmente aussi en fonction de l'altération. En fait, d'après ce graphique, les échantillons basaltiques altérés à basse températures étudiés dans ce travail, sont en général beaucoup plus riches en B qu'en Rb (voir tableau 3-3). En fait, 36 échantillon, sur un total de 46 dont je possède des mesures de Rb, sont plus riches en B qu'en Rb. Par exemple, l'échantillon 3-15-11-1 contient 59 p.p.m. de B pour 19 p.p.m. de Rb. Ceci reflète probablement les différences dans les contenus en Rb et en B de l'eau de mer qui, dans ce cas spécifique, est la source de ces éléments lors de l'altération des basaltes.

- Les contenus en H<sub>2</sub>O des basaltes versus les concentrations en B

Figure 3-4. Concentrations de Rb (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique altérés à base température versus leurs concentrations en B (p.p.m.). Le groupe des basaltes dragués comprend aussi des basaltes forés près de la surface de la croûte ignée océanique (voir note p. 58).



Les concentrations en  $H_2O$  des basaltes dragués\* semblent augmenter en fonction de la concentration du B (voir tableau 3-3 pour données et figure 3-5), alors que les contenus en  $H_2O$  des basaltes forés sont constants (voir tableau 3-3 pour données et figure 3-6).

Selon Staudigel et al. (1981) la présence d'argile dans les basaltes augmente leurs contenus en  $H_2O$  et  $H_2O^+$  car ces molécules sont absorbées dans des positions inter-cristallines des argiles. Le B est fixé sur ces argiles, ce qui explique la corrélation positive entre le B et le contenu en  $H_2O$  des basaltes dragués. En ce qui concerne les basaltes forés, Robinson et al., (1977) rapportent que les basaltes du site 332B contiennent un type de smectites provoquant une augmentation importante du contenu en  $H_2O^+$ . Ceci peut se traduire par des concentrations relativement constantes en  $H_2O$  en fonction du degré d'altération des basaltes, puisque dans ce cas la concentration en  $H_2O$  augmenterait rapidement au début de l'altération des basaltes pour atteindre une concentration relativement constante lorsque l'altération des basaltes augmentent.

---

\*comprend aussi des basaltes forés à la surface de la croûte (voir note p. 58)

Figure 3-5. Les contenus en  $H_2O$  (% poids) de basaltes dragués altérés à basse température versus leurs concentrations en B (p.p.m.). Les basaltes dragués comprennent aussi des basaltes forés près de la surface de la croûte ignée océanique (voir note p. 58).

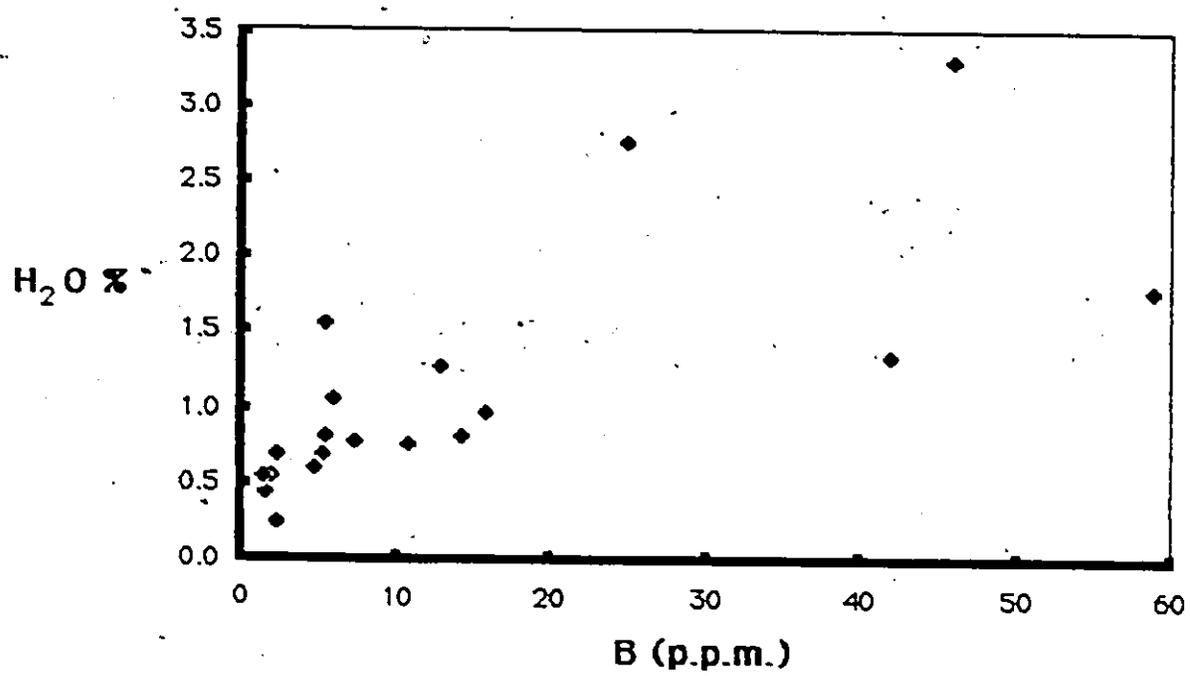
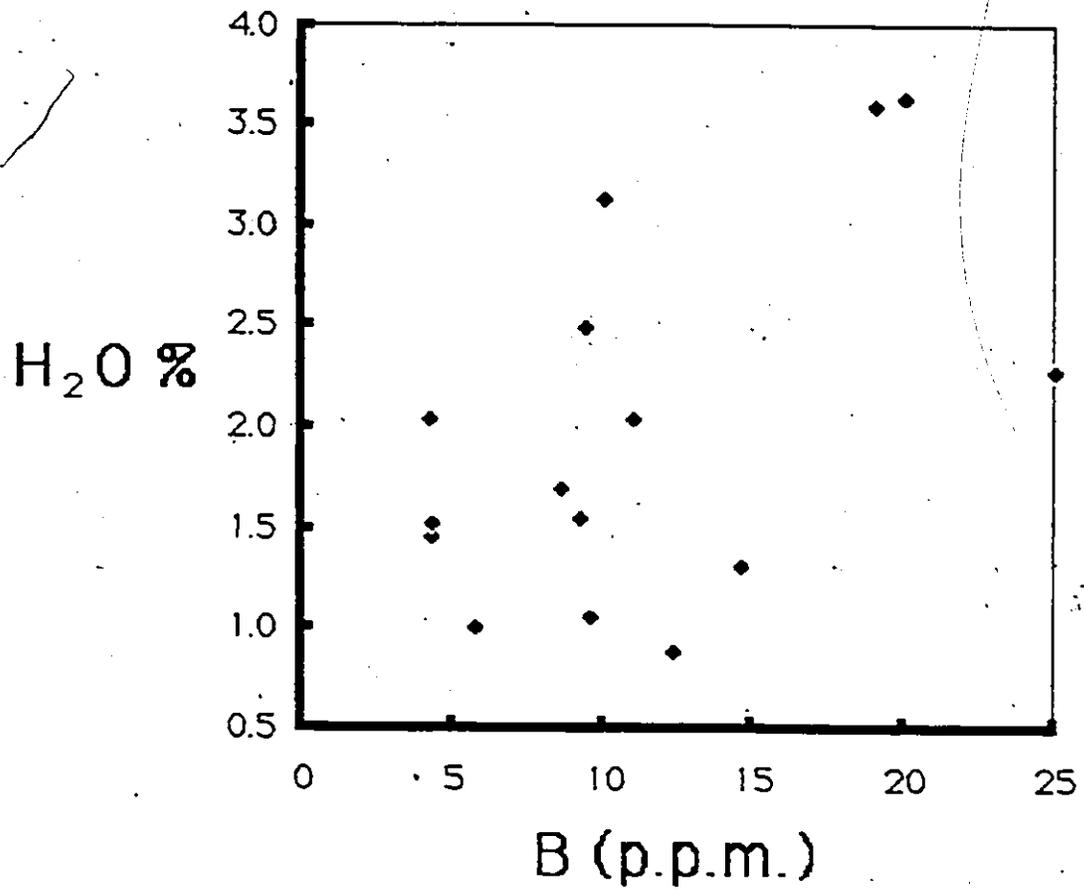


Figure 3-6. Les contenus en  $H_2O$  (% poids) de basaltes forés (site 332B) de la croûte océanique versus leurs contenus en B (p.p.m.).



- Les concentrations en Fe (total) des basaltes versus celles du B

Le contenu en Fe (total) des basaltes dragués (comprend aussi des basaltes forés, voir note p. 58) ne semble pas affecté par l'altération à basse température sous-marine (voir le tableau 3-3 et le graphique 3-7).

Divers auteurs rapportent des diminutions du Fe total alors que d'autres présentent des cas où le Fe total augmente en fonction de l'altération ( pour revue voir Honnorez, 1981 ). Dans une étude récente et particulièrement importante, Staudigel et Hart (1983) remarquent, après avoir normalisé leurs résultats, que le contenu en Fe de verre basaltiques altérés à basse température demeure relativement constant. Les concentrations en Fe total des basaltes, analysés dans mon étude, ne changent pas en fonction de l'altération. Cette observation concorde bien avec celle de Staudigel. A noter que le Fe est un élément, en théorie, particulièrement immobile lors de l'altération à basse température. En effet, l'interaction avec l'eau de mer oxyde le  $Fe^{+2}$  en  $Fe^{+3}$  qui est insoluble, ce qui en empêche le transport.

- Les concentrations en Li des basaltes versus celles du B

Le Li ne montre aucune corrélation avec le B (voir fig. 3-8 et tableau

Figure 3-7. Contenus en Fe (total % poids) de basaltes dragués versus leurs concentrations en B (p.p.m.). Les basaltes dragués comprennent aussi des basaltes forés près de la surface de la croûte ignée océanique (voir note p. 58).

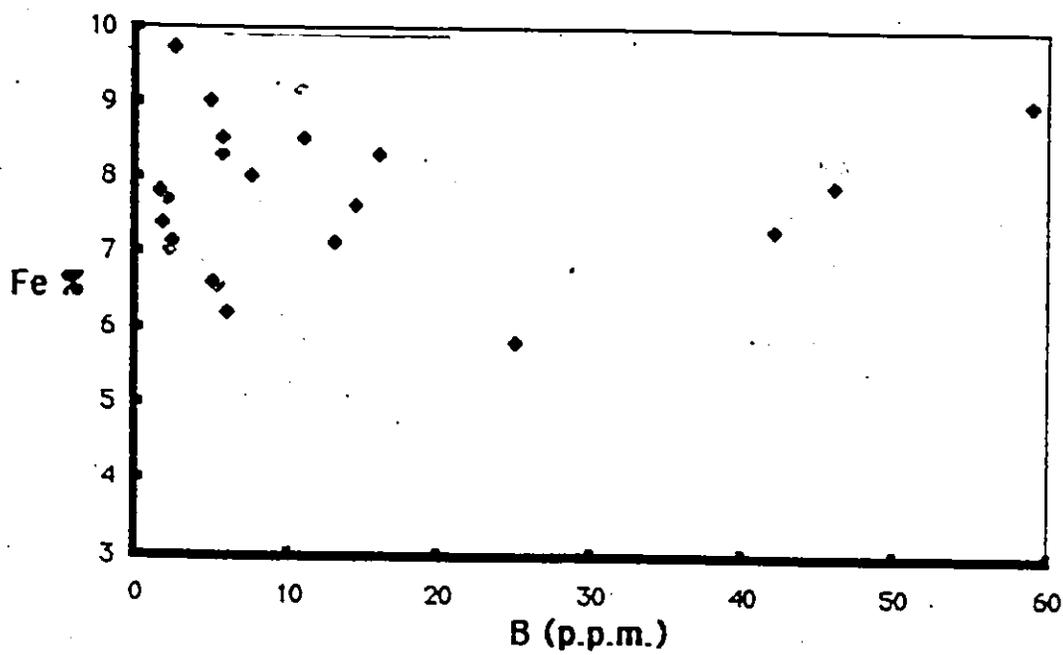
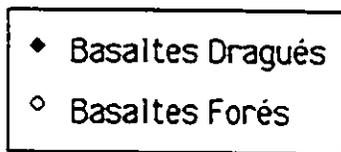
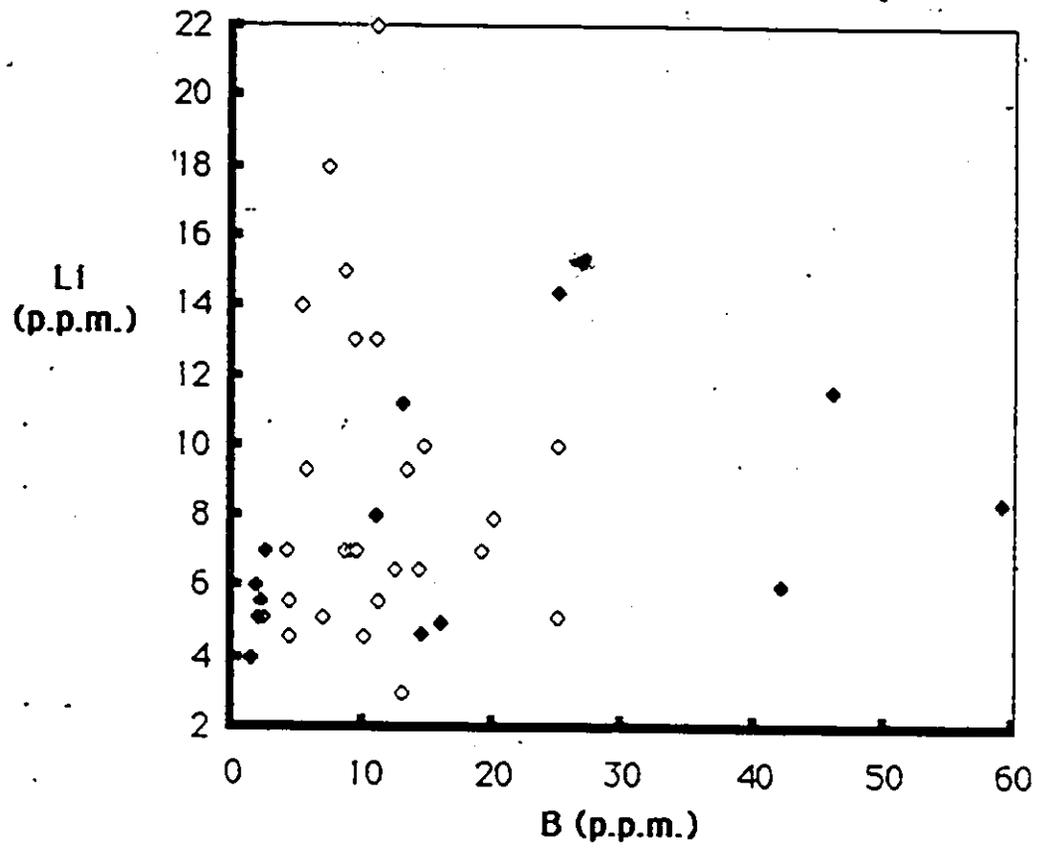


Figure 3-8. Concentrations en Li (p.p.m.) de basaltes dragués et forés de la croûte océanique versus leurs concentrations en B (p.p.m.). Le groupe des basaltes dragués comprend aussi des basaltes forés près de la surface de la croûte ignée océanique (voir note p. 58).



3-3 pour les données).

D'après Thompson et Melson (1970) le Li augmente en fonction de l'altération des basaltes à basse température. Ces auteurs rapportent une bonne corrélation entre le B et le Li. Une étude expérimentale de Seyfried et al. (1984) démontre que le Li est fixé par des basaltes lors de leur altération à basse température par de l'eau de mer. Mes données ne confirment pas ces résultats. Il semblerait que le Li se fixe sur les basaltes seulement lorsque ceux-ci atteignent un stade avancé d'altération, marqué par la présence de smectites. Ce point spécifique est développé à la section 3-4.

#### b) Les basaltes du forage CY-1 de Troodos

Les basaltes provenant de l'ophiolite de Troodos démontrent des corrélations semblables aux basaltes de la croûte océanique actuelle. Les concentrations en B et K, et les contenus en H<sub>2</sub>O sont présentés au tableau 3-7.

D'après les informations que je possède sur ces échantillons, ces basaltes sont tous altérés à basse température par de l'eau de mer (Broughton et Gibson, 1984). A la surface du forage les basaltes sont complètement remplacés par des smectites, provenant de l'altération à basse

Tableau 3-7

Les concentrations en B et en K des basaltes forés de CY-1 (Troodos)

échan.	profondeur (mètres) sous la surface	B p.p.m.	K <sub>2</sub> O %	K p.p.m.	% H <sub>2</sub> O
CY-1, 73	23.2	130	7.62	63250	4.40
CY-1, 70	44.5	140	4.59	38100	6.20
CY-1, 67	58.7	52	.67	5560	5.80
CY-1, 65	77.4	117	3.04	25230	5.20
CY-1, 63	90.6	60	2.41	20000	2.50
CY-1, 61	94.1	73	2.45	20330	4.50
CY-1, 57	99.5	85	1.98	16440	4.00
CY-1, 55	105.6	64	2.17	18010	3.60
CY-1, 53	110.7	42	1.26	10450	3.40
CY-1, 51	135.5	94	4.69	38930	5.80
CY-1, 49	152.2	68	2.15	17840	5.40
CY-1, 47	185.1	63	3.93	32620	4.20
CY-1, 45	197.7	67	4.71	39000	6.50
CY-1, 43	218.0	66	3.76	31210	6.00
CY-1, 41	233.9	62	3.16	26230	5.00
CY-1, 39	240.0	32	1.82	15100	3.10
CY-1, 37	246.7	49	3.29	27310	5.50
CY-1, 35	273.4	20	.72	5980	4.30
CY-1, 33	283.5	32	1.72	14270	5.50
CY-1, 31	297.7	41	2.06	17100	6.20
CY-1, 29	318.1	26	.95	7880	5.20
CY-1, 27	336.9	10	.37	3070	3.70
CY-1, 25	354.2	12	.37	3070	4.6
CY-1, 23	375.1	6.5	.31	2570	2.4
CY-1, 21	381.3	8.5	.18	1490	4.0
CY-1, 19	397.5	14.6	.52	4320	5.1
CY-1, 17	429.45	8.76	.20	1660	5.1
CY-1, 15	445.90	12.2	.27	2200	9.1

-Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur, les autres éléments proviennent du fichier de données sur Troodos

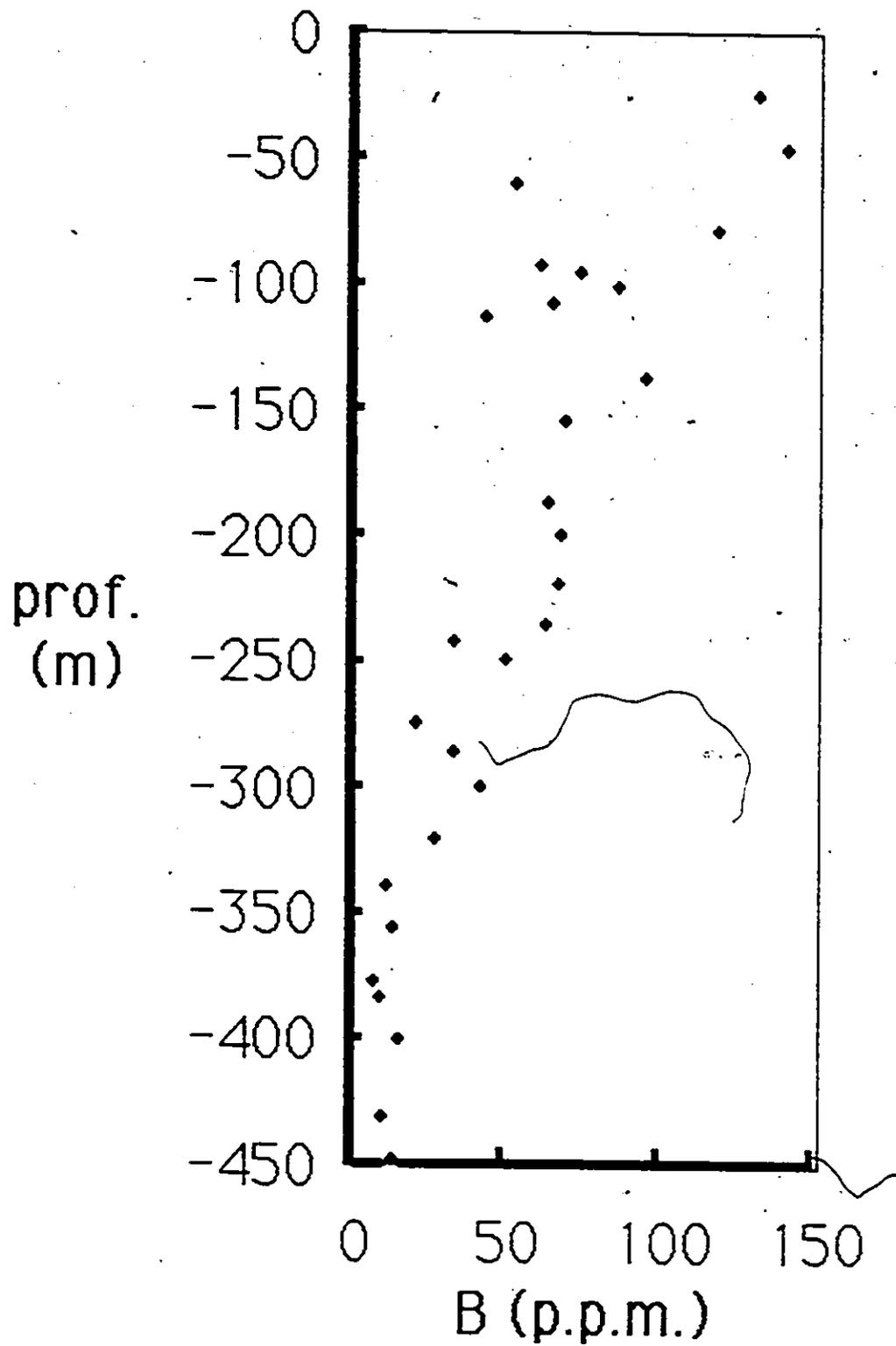
des basaltes. A mesure que l'on s'enfonce plus profondément dans le forage, le degré d'altération des basaltes diminue de même que les quantités de smectites présentes (I. Gibson, communication personnelle). Commençons par examiner la distribution du B dans le forage CY-1.

- La relation entre la profondeur dans le forage Cy-1 et les concentrations en B des basaltes

Les échantillons de Troodos démontrent une corrélation intéressante avec la profondeur à laquelle ils se trouvent dans le forage (voir tableau 3-7 pour les données). La figure 3-9 représente cette relation. Elle est caractérisée par des concentrations élevées en B à la surface (150 p.p.m.) du forage. A mesure que la profondeur augmente, ces concentrations diminuent. Dans la partie profonde du profil, les concentrations de B sont  $\approx 10$  p.p.m., soit cinq fois supérieures à celles des basaltes frais. A noter que ces échantillons proviennent d'une section non-déformée de l'ophiolite de Troodos dans laquelle les basaltes en coussins sont disposés horizontalement.

La relation profondeur-B dans le forage CY-1 reflète l'altération à basse température des basaltes par l'eau de mer. Les basaltes dans la partie supérieure du forage sont très altérés et transformés en smectites (I.

Figure 3-9. Relation entre la profondeur (mètres) et les concentrations en B (p.p.m.) des basaltes altérés à basse température de CY-1 de Troodos.



Gibson, communication personnelle) phase riche en B (Harder, 1974). D'après les rapports  $Fe_2O_3/FeO$  qui indiquent le degré d'altération des basaltes (ce travail, section 3-1 et Aumento 1971) à mesure que l'on s'enfonce dans la croûte océanique, l'altération des basaltes diminue. Il en est de même pour les quantités de smectites présentes dans ces roches (I. Gibson, communication personnelle). Comme les smectites fixent beaucoup de B, la diminution de leurs quantités provoque aussi une diminution du B. A 0.5 km sous la surface, les basaltes contiennent toujours 10 p.p.m. de B. Cette concentration est cinq fois supérieure à celles des basaltes frais.

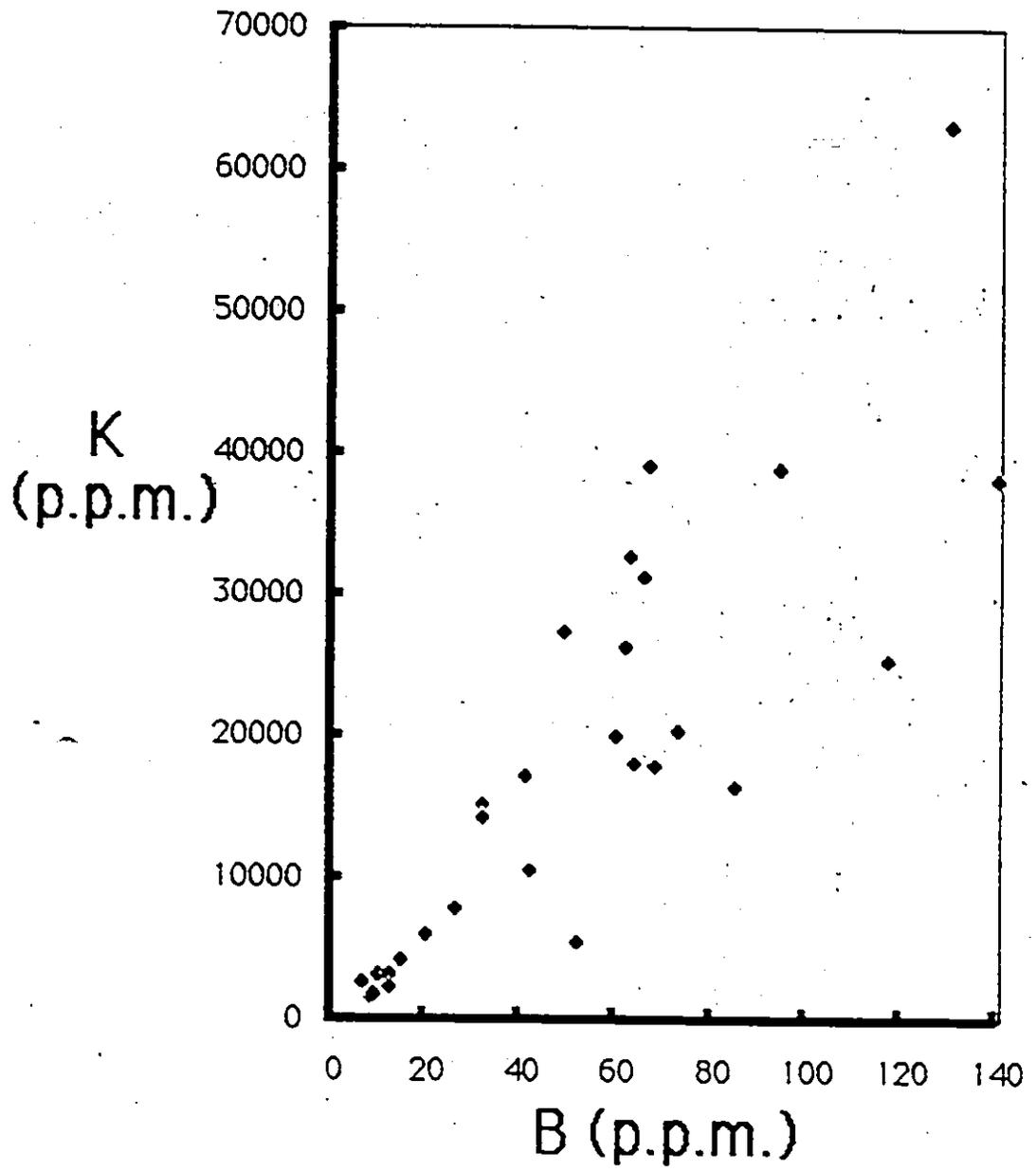
A partir du profil du B dans CY-1, je peux établir un bref scénario du déroulement de l'altération dans cette section de la croûte océanique. Tout d'abord, il y a pénétration d'une eau de mer froide (puisque les travaux isotopiques de Broughton et Gibson, 1984, impliquent une altération à basse température) à la surface de la croûte. A cette étape, il est probable que le rapport eau/roche du système soit élevé i.e. que l'eau de mer pénètre facilement dans le système. Ces rapports élevés peuvent provoquer la formation de quantité importante de smectites (Honnorez, 1981). Effectivement une description pétrographique de ce forage indique que la surface du forage est constituée principalement de smectites (I. Gibson,

communication personnelle). A mesure que l'eau de mer progresse plus profondément dans la croûte, il est possible que le rapport eau/roche du système diminue. Par exemple Thompson, (1983) dans son article sur les flux hydrothermaux, implique différents rapports eau/roche, diminuant avec la profondeur dans la croûte. Si la quantité d'eau de mer en contact avec la roche diminue, ceci peut réduire la formation de produit d'altération, soit dans ce cas des smectites. C'est une des façons par laquelle on peut expliquer la diminution des quantités de smectites en fonction de la profondeur dans ce forage. Comme les smectites formées en milieu marin sont riches en B, la distribution du B dans ce forage est associée à celle des smectites. Le profil du B dans le forage CY-1 est utilisé dans la chapitre 7 comme une représentation du comportement du B dans la croûte océanique.

-Les concentrations en K de CY-1 de Troodos des basaltes versus les concentrations en B

Cette corrélation positive est présentée à la figure 3-10 (les données sont au tableau 3-7). Il est à noter que les teneurs en K sont très élevés en ce qui concerne les basaltes riches en B. Les basaltes frais des dorsales océaniques contiennent environ 2000 p.p.m. de K (voir section 3-4

Figure 3-10. K (p.p.m.) versus B (p.p.m.) des basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de Troodos.



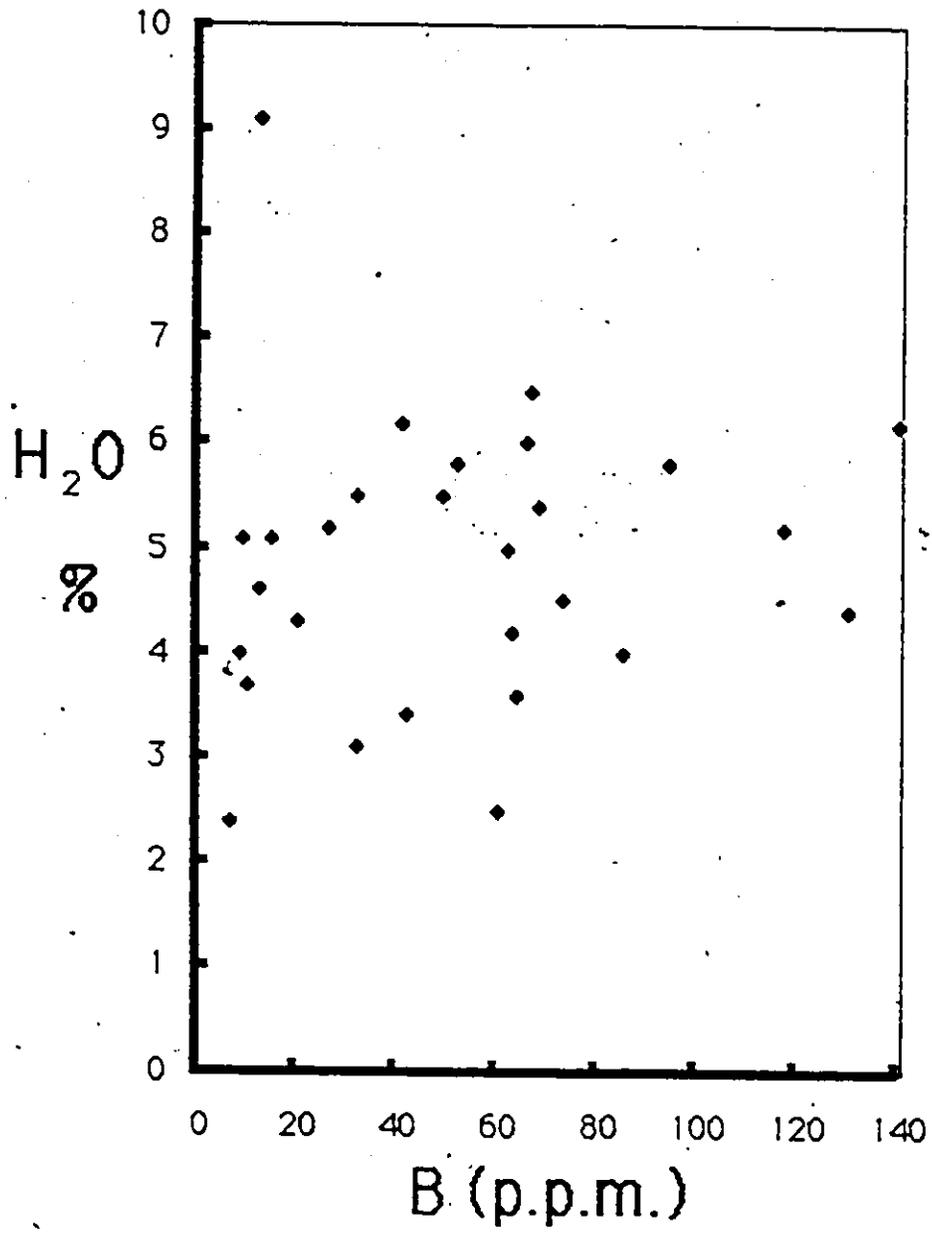
pour discussion de ce chiffre). Leur altération produit une augmentation de leurs teneurs en K qui est incorporé dans les smectites (Elderfield, 1976). Comme les smectites fixent aussi le B (Harder, 1974), il existe une bonne relation entre ces deux éléments.

-Les contenus en H<sub>2</sub>O des basaltes de CY-1 de Troodos versus les concentrations en B

La figure 3-11 représente la relation B-H<sub>2</sub>O (les données sont au tableau 3-7). Les contenus en H<sub>2</sub>O sont variables dans ces basaltes. Comme mentionné précédemment les basaltes de Troodos sont tous altérés à basse température et contiennent des smectites. Les smectites peuvent fixer H<sub>2</sub>O dans leurs positions inter-cristalline (Staudigel et al., 1981) et il devrait exister une relation positive entre le B et H<sub>2</sub>O. Pour l'instant je ne peux pas expliquer la relation constante entre le B et H<sub>2</sub>O dans les basaltes de Troodos.

3-3-2 Résumé

Figure 3-11.  $H_2O$  % versus B (p.p.m.) des basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de Troodos.



Des comparaisons, sous forme de graphiques, des relations existant entre:

a-Les concentrations en K des basaltes versus celles du B

b-Les concentrations en Rb des basaltes versus celles du B

c-Les contenus en  $H_2O$  des basaltes versus les concentrations en B

d-Les concentrations en Fe (total) des basaltes versus celles du B

e-Les concentrations en Li des basaltes versus celles du B

indiquent que la concentration des éléments: K, Rb,  $H_2O$  (des basaltes dragués) augmente en fonction du degré d'altération des basaltes. Les concentrations en:  $H_2O$  (des basaltes forés), Fe (total) sont constantes alors que celles du Li ne montrent aucune tendance particulière. Dans des échantillons basaltiques du forage CY-1 de Troodos la concentration du B diminue à mesure que l'on s'enfonce dans la croûte océanique. Elle passe de 140 p.p.m. à la surface de la croûte, à 8 p.p.m. 500 mètres plus bas.

Après avoir discuté du comportement de certains éléments pendant l'altération à basse température de la croûte océanique, je décris, dans la prochaine section, une approche qui permet peut-être de discerner des étapes dans le processus d'altération à basse température des basaltes.

Figure 3-12. Les rapports K/B de basaltes dragués et forés près de la surface versus leurs concentrations en K (p.p.m.). Les chiffres à l'intérieur du graphique indiquent des teneurs en B.

### 3-4 Les étapes de l'altération à basse température des basaltes

L'altération à basse température de la croûte océanique procède en plusieurs étapes. Ces étapes sont complexes et dépendent de plusieurs facteurs tels que:

- 1- la texture du basalte: l'altération des basaltes cristallins est différente de l'altération du verre basaltique (pour revue voir Staudigel et Hart, 1983 et Honnorez, 1981).
- 2- le rapport eau/roche: des variations importantes de ce rapport produisent des phases d'altération différentes. C'est pourquoi plusieurs auteurs considèrent séparément les basaltes dragués et les basaltes recueillis par forage ( par exemple Thompson, 1983 ). Les basaltes forés proviennent de l'intérieur de la croûte océanique et sont exposés à des rapports eau/roche plus petits que ceux des basaltes dragués à la surface du plancher océanique.

Quoique l'altération à basse température des basaltes océaniques soit complexe, il est possible, de façon très générale, de distinguer certaines étapes. La détermination de ces étapes est importante parce qu'elle permet, entre autres, de mieux comprendre les processus d'altération présents dans

la croûte. Ces processus contrôlent la chimie des solutions qui réagissent avec la lithosphère océanique. Cette section se divise en deux parties:

- 1) la première partie décrit une approche permettant de visualiser deux étapes pendant l'altération à basse température des basaltes
- 2) la deuxième partie présente le cas du Li qui semble se fixer sur les basaltes seulement lorsque ceux-ci atteignent un stade avancé d'altération.

### 3-4-1 Les rapports K/B des basaltes altérés à basse température: des indicateurs possible des étapes d'altération des basaltes

Staudigel et al. ( 1981 ) rapportent 4 étapes générales de l'altération à basse température de la croûte océanique représentant plus ou moins le vieillissement des basaltes au cours de leur séjour dans la croûte. Selon ces auteurs, la première étape représente des basaltes relativement jeunes et faiblement altérés, la dernière étape concerne les basaltes anciens et très altérés.

De ces étapes, je ne retiens que celles qui me concernent directement. Il s'agit des deux premières.

L'étape 1 implique la formation de palagonite<sup>2</sup> à partir du verre basaltique dans des basaltes récents.

L'étape 2 est marquée par l'apparition d'argiles du groupe des smectites. Ces argiles proviendraient, entre autres, de la transformation du matériel amorphe (en smectites) créé à l'étape 1 (Staudigel et al., 1983). Donc deux types de matériels différents marquent des étapes de l'altération de la croûte océanique.

Il peut être possible de discerner ces étapes en étudiant la fixation de certains éléments chimiques sur la palagonite et les smectites. Etant donné que ces phases sont très différentes du point de vue chimique et structural, elles se comporteront différemment en ce qui concerne leur capacité de fixation d'éléments chimiques. Deux éléments chimiques semblent particulièrement appropriés pour cette application. C'est à dire le B et le K. Le B est présent à de faibles concentrations dans les basaltes frais (2 p.p.m.).

---

<sup>2</sup> La palagonite est définie dans cette étude comme un assemblage de matériel amorphe hydraté et oxydé riche en Fe et en Mn, formé à partir d'un verre basaltique. Il n'est pas possible de restreindre davantage notre définition. En effet, les informations fournies par les différents pourvoyeurs ne contiennent pas une analyse de ce matériel.

Son augmentation dans les basaltes altérés à basse température semble reliée directement à l'altération (voir section 3-2). Il semble que le B se fixe aussi bien sur la palagonite que sur les smectites (Harder, 1974), ces deux phases étant les produits typiques de l'altération à basse température des basaltes. Par exemple les analyses de Frey et al. (1974, tableau 6 p. 5516 no. 14 et 2) indiquent que leurs palagonites contiennent  $\approx 100$  p.p.m. de B. Les smectites sont, comme toutes les argiles marines, riches en B (Harder, 1970). En effet, la montmorillonite de nature détritique peut contenir jusqu'à 200 p.p.m. de B (Harder, 1970, tableau VI) et la montmorillonite de nature authigénique (synthétisée en laboratoire) contient 1500 p.p.m. de B (Brockamp, 1973). Ceci implique que le B se fixe aussi bien sur la palagonite que sur les smectites.

Le contenu en K des basaltes frais provenant des dorsales océaniques a été estimé par plusieurs auteurs. Une des valeurs les plus récentes provient des travaux de Hart (1976). Selon cet auteur le contenu en K des basaltes frais est de 1064 p.p.m. A noter que cette valeur est utilisée dans un budget du K (Hart et Staudigel, 1982). D'autres valeurs impliquent des concentrations en K de 2000 p.p.m. (Baragar et al. 1977, Bloch et Bischoff 1979). Dans ces deux cas, il semblerait que la concentration en K des

basaltes frais des dorsales océaniques est plus petite ou égale à 2000 p.p.m. Basé sur ces données, je suppose dans cette étude que la concentration en K des basaltes frais des dorsales océaniques se situe autour de 1000 à 2000 p.p.m. Les sections précédentes traitant de l'altération à basse température indiquent que la concentration en K des basaltes augmente en fonction de leur altération. Cette augmentation est probablement attribuable à la formation de smectites et de palagonites (Hart et Staudigel, 1982). Quoique le K peut se fixer sur la palagonite (Staudigel et Hart, 1983), la concentration du K dans les basaltes altérés à basse température est surtout contrôlée par la présence de smectites

"K<sub>2</sub>O of a bulk rock increases when smectites are added"<sup>-1</sup>.

Ces dernières sont des phases très riches en K dont la présence est déterminante dans le bilan du K de la croûte océanique alors que la palagonite a une influence mineure sur ce budget ( Bloch et Bischof, 1979 ).

Ainsi les smectites provenant de la croûte océanique sont en général riches en K. Robinson et al. (1977) rapportent des analyses de smectites contenant jusqu'à 6 % de K<sub>2</sub>O.

<sup>-1</sup>Staudigel et al 1981, p.315

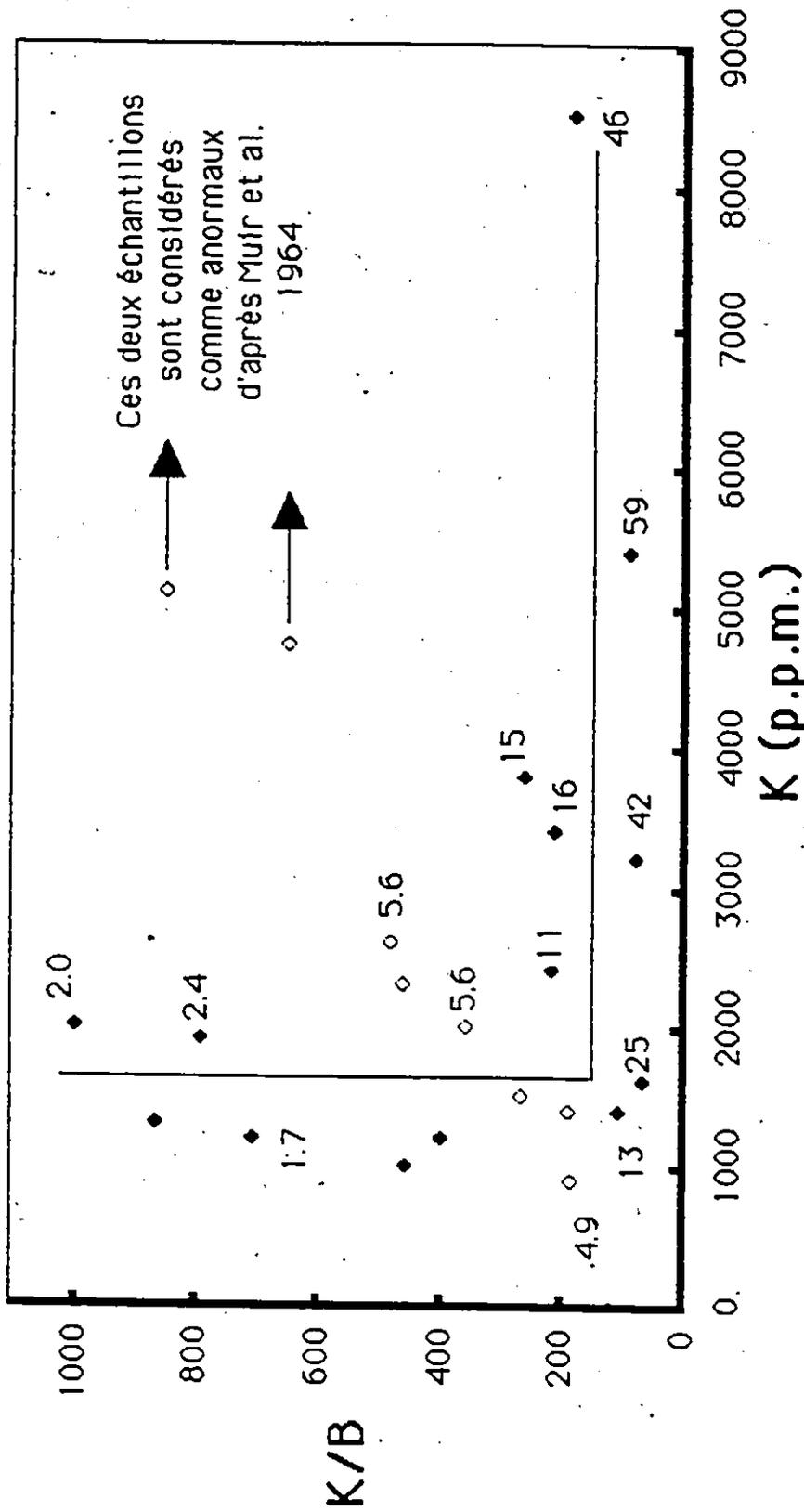
L'approche que j'utilise se base sur les différences de capacité de fixation du B et du K sur la palagonite et les smectites. Les rapports K/B de différents échantillons sont portés en graphique, versus leurs contenus en K qui servent à indiquer leur degré d'altération. Elle est similaire à celle utilisée par Staudigel et Hart (1983).

Afin de répondre aux critères de comparaison d'échantillons océaniques émis par Honnorez (1981) et brièvement discutés au début de cette section, je n'utilise ici que les échantillons dragués ou encore forés très près de la surface du plancher océanique (10 mètres). Ce groupe comprend 22 échantillons (voir tableau 3-4, pour une description des produits d'altération présents dans ces échantillons).

Ils représentent divers degrés d'altération à basse température de la croûte océanique; certains sont très frais, d'autres très altérés. Les échantillons pour lesquels je dispose d'une description pétrographique sont constitués d'un mélange de verre basaltique et de basaltes cristallins.

#### 3-4-1-1 Résultats et discussion

Le tableau 3-3 contient les rapports K/B des basaltes dragués. La fig. 3-12 illustre les résultats de cette classification. Ces résultats suggèrent



Les points blancs indiquent qu'il n'y a pas de données sur le LI pour ces échantillons

deux tendances:

1-La première est présente dans les basaltes altérés, riches en K. Dans ce cas, le rapport K/B est relativement constant en fonction de l'augmentation des concentrations en K.

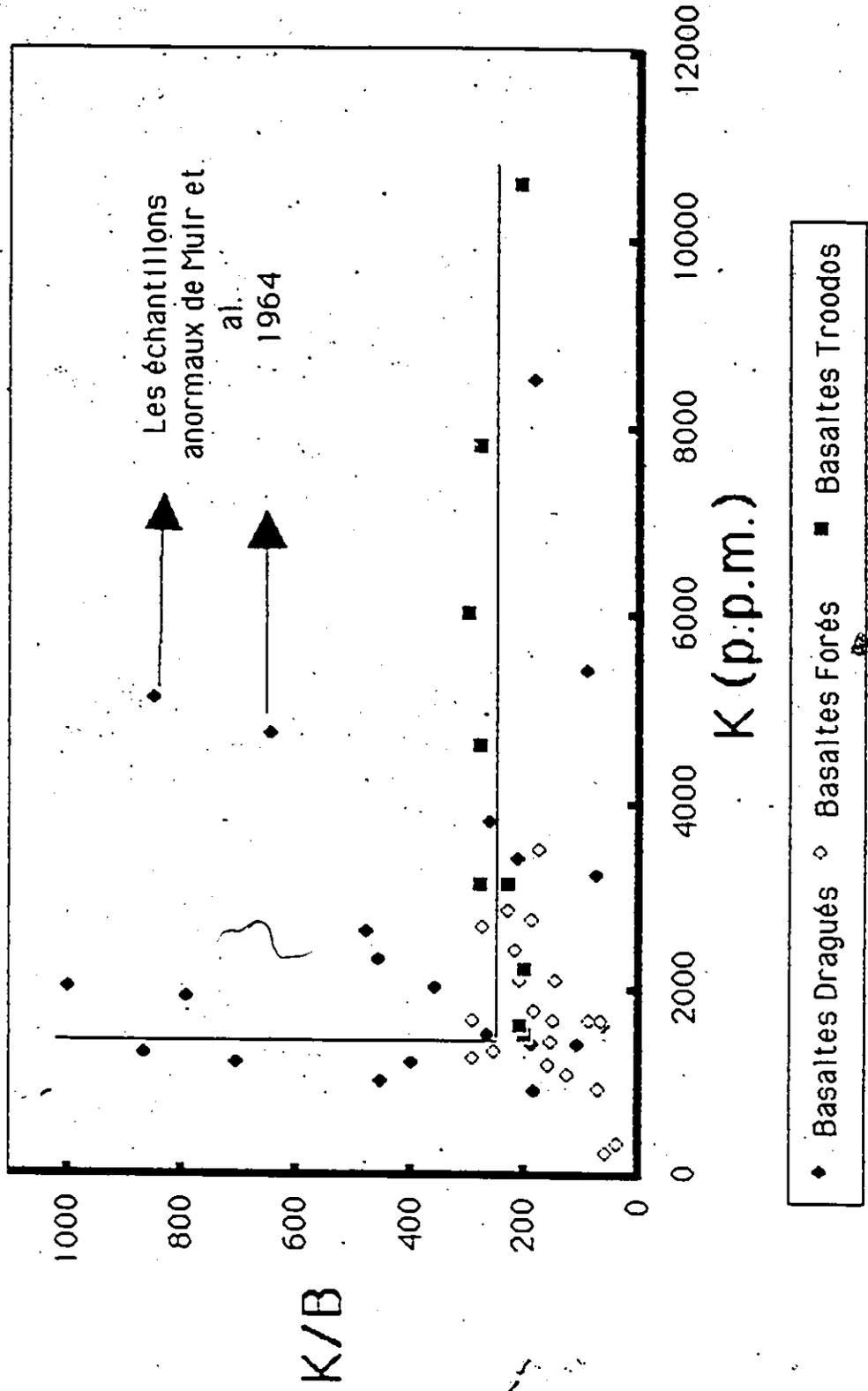
2-La deuxième est définie par des échantillons relativement frais, pauvres en K ( $K < 2000$  p.p.m.). Elle est caractérisée par des rapports K/B qui varient entre 50 - 1000 pour des concentrations en K  $\leq 2000$  p.p.m.

Pour confirmer la validité de ces deux tendances, pour différents types d'échantillons altérés à basse température, j'ai porté en graphique le rapport K/B versus K pour la plupart des échantillons de cette étude. Ces échantillons sont des basaltes dragués, forés, ou encore provenant d'ophiolites. La fig 3-13 présente ces résultats. Les deux tendances sont toujours présentes, ce qui semble confirmer la généralité de cette approche.

Lorsque l'on examine la fig. 3-12 on remarque que deux points sont nettement à l'extérieur des tendances exprimées sur cette figure. Il s'agit des échantillons MT 86941 et MT 67545. Je crois que ces échantillons sont anormaux. Ce sont des basaltes frais (Muir et al., 1964) qui sont caractérisés par des contenus élevés en K et des concentrations faibles en B. Les résultats

Figure 3-13. Les rapports K/B versus leurs contenus en K (p.p.m.) de -1) basaltes dragués et forés près de la surface (10 mètres) -2) basaltes forés des sites 332B et 334 -3) basaltes du forage CY-1 de Troodos.

A noter que les basaltes de l'ophiolite de Troodos ne sont pas tous représentés sur ce graphique



de la section 3-3 indiquent que les basaltes altérés à basse température riches en K sont aussi riches en B; dans ce sens, ces deux échantillons sont anormaux. De plus, Muir et al. (1964) dans leur étude décrivant ces échantillons notent leurs caractères alcalins:

" the alkaline affinity of analyse 5 (67545) and 8 (86941) are revealed by the closeness of their plotted positions in fig. 4 with that of the point S the olivine rich alkali basalt <sup>-1</sup>.

Aussi dans une étude subséquente, Muir et al. (1966) indiquent que ces deux basaltes sont différents des basaltes tholéïtiques provenant de la collection Atlantis (les basaltes de cette collection contiennent environ 1500 p.p.m. de K). Les études plus récentes de Hart(1976) et de Baragar et al (1977) soulignent que les basaltes frais du D.S.D.P. sont beaucoup plus pauvres en K (ils contiennent environ 1100 p.p.m. de K) que ces deux basaltes.

Etant donné que les analyses de Baragar et al. (42 échantillons) sont récentes et basées sur plusieurs échantillons, je crois que les deux basaltes riches en K de Muir et al. (1964) ne sont pas représentatifs de la croûte

---

<sup>-1</sup> Muir et al., (1964), p. 41

océanique et soulignent une anomalie qui n'est pas considérée dans notre étude. Ces deux échantillons 86941 et 67545 sont donc ignorés dans la discussion des tendances exprimées à la figure 3-12.

Afin d'expliquer les deux tendances de la figure 3-12 je propose l'hypothèse suivante: "ces deux tendances sont dépendantes des caractéristiques de fixation du B et du K sur la palagonite et les smectites, et je crois qu'il est possible de les utiliser pour déterminer des étapes de l'altération à basse température des basaltes"

Commençons par examiner le cas des rapports K/B constants en fonction des teneurs en K. Cette tendance est définie par des basaltes altérés riches en K (de 2000 p.p.m. à 8000 p.p.m.) contenant des smectites. Par exemple la présence de montmorillonite est clairement établie dans l'échantillon 3-19-12-1, de même que la présence de produits argileux dans l'échantillon 3-18-7-1. Dans le cas de cette tendance, le contrôle des teneurs en K et en B des échantillons ne sera pas de nature pétrologique (puisque l'on a établi que les teneurs en K des basaltes frais des dorsales océaniques se situe autour de 1000 à 2000 p.p.m., et que les basaltes frais contiennent environ 2 p.p.m. de B) mais sera défini par la présence de smectites (phase riche en B et en K) provenant de l'altération à basse température des

basaltes. Les argiles peuvent fixer aussi bien le B que le K, de sorte que le rapport K/B des échantillons contenant des smectites est relativement constant en fonction du degré d'altération des basaltes. Comme les smectites formées par l'altération à basse température des basaltes peuvent contenir 4.67 % de  $K_2O$  (Pritchard, 1979) et environ 200 p.p.m. de B (pour de la montmorillonite, Harder, 1970), le rapport K/B d'une telle smectite est près de 200. Ce rapport est similaire à celui de l'échantillon 3-19-12-1 contenant effectivement de la montmorillonite. Afin de généraliser cette tendance la fig. 3-13 représente les rapports K/B versus K des basaltes forés des sites 332B et 334 contenant des smectites (voir tableau 3-3). Les rapports K/B de ces échantillons sont généralement autour de  $200 \pm 100$ , rapport représentatif de la présence de smectites. A ces données on peut rajouter celles provenant du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos contenant des smectites (I. Gibson communication personnelle). Encore une fois ces échantillons sont caractérisés par des rapports K/B d'environ 200. Ainsi ces données suggèrent que les rapports K/B constants en fonction de l'altération indiquent la présence de smectites dans l'échantillon, phase jouant un rôle important dans le contrôle des teneurs en B et en K des basaltes.

La deuxième tendance concerne des échantillons relativement frais.

Dans les basaltes frais des dorsales océaniques, les teneurs en K sont dépendantes de la présence de phases telles que le plagioclase sodique, l'amphibole et le verre (Hart et Staudigel, 1982). Cependant ces réservoirs en K contiennent très peu de B (Harder, 1974). Dans les lignes qui suivent j'essaie de démontrer que certains des échantillons définissant la deuxième tendance sont altérés (en se basant sur leurs concentrations en B) et que les contenus en K et en B de ces échantillons correspondent à la présence de palagonite.

D'après les travaux de Staudigel et al. (1981) et de Staudigel et Hart (1983) la première étape d'altération des basaltes est la formation de matériel amorphe (palagonite) précurseur des smectites. Les analyses de Frey et al., (1974) soulignent que la palagonite contient cinquante fois plus de B que les basaltes frais, alors que le contenu en K de la palagonite est dix fois supérieur à celui des basaltes frais. Ces analyses tendent à démontrer que le B est plus facilement fixé sur la palagonite que le K; ce qui résultera en un rapport K/B qui diminue rapidement aux premiers signes d'altération. Ainsi, il devrait être possible d'observer ces variations importantes des rapports K/B. D'après les concentrations en B de ces échantillons il semble que plus de 50 % des échantillons définissant la deuxième tendance sont

altérés, soit les échantillons: M+T 86951, M+T 92543, M+T 92544, M+T 92541, M+T 92542, 5-36-14-1, B112373. Les concentrations en B de ces échantillons (moyenne de 7.6 p.p.m.) sont supérieures à celles des basaltes frais ( $\approx 2$  p.p.m.). Si l'on accepte que ces basaltes sont altérés, il semble que les caractéristiques de fixation du B et du K sur les produits d'altération éventuellement présents sont similaires à ceux de la palagonite (une phase, par rapport aux basaltes frais, plus riche en B qu'en K). Ainsi, les contenus en K de ces basaltes (1742 p.p.m.) est semblable à ceux des basaltes frais (de 1000 à 2000 p.p.m.) alors que leurs contenus en B ( $\approx 8$  p.p.m.) est quatre fois supérieurs à celui des basaltes frais ( $\approx 2$  p.p.m.).

Comme je ne possède aucun échantillon où la présence de seulement la palagonite a été établie, l'explication précédente concernant la variation des rapports K/B caractérisant la deuxième tendance de la fig. 3-12 demeure au stade de l'hypothèse. On peut supposer que les variations de ces rapports peuvent être expliquées par des variations naturelles des rapports K/B des basaltes frais. A ce moment il faudrait accepter que les basaltes frais contiennent plus que 2 p.p.m. de B (soit jusqu'à 8 p.p.m.), ce qui semble en contradiction avec la section 3-1 de ce chapitre. Je ne peux pas conclure davantage sur cette question.

En prenant pour acquis que la discussion précédente est valable, cette approche semble permettre une rapide classification des basaltes selon leurs étapes d'altération. En effet, la première tendance de la fig. 3-12 caractérisée par des rapports K/B constants en fonction de l'altération, correspondrait à la formation de smectites, soit l'étape 2 de la classification de Staudigel et al (1981). La deuxième tendance de la fig. 3-12, marquée par des variations du rapport K/B pour des teneurs en K  $\leq$  2000 p.p.m. peut indiquer la formation de palagonite, soit l'étape 1 de la classification de Staudigel et al (1981).

Finalement, cette classification peut servir à mieux comprendre le comportement de divers éléments chimiques pendant l'altération de la croûte océanique. Un cas type est celui du Li. La prochaine section discute de ce cas.

#### 3-4-2 L'importance des étapes de l'altération de la croûte océanique: un cas type, le Li

D'après mes données sur le B (voir tableau 3-4) et les données sur Li (provenant de la banque de données de D. M. Shaw), il n'existe pas de relations entre ces deux éléments (voir fig. 3-7) pendant l'altération à basse

température des basaltes. Cette conclusion est contraire à la corrélation positive entre ces deux éléments, qui est souvent rapportée dans la littérature sur l'altération de la croûte océanique ( ex. Thompson et Melson, 1970). Afin d'expliquer mes résultats, je considère l'hypothèse suivante:

il est possible que le Li se fixe sur les basaltes lorsque ceux-ci atteignent un stade avancé d'altération. Quoique cette hypothèse est brève, elle nécessite une explication détaillée. La discussion de la section précédente démontre que le B peut se fixer sur le matériel amorphe présent dans les basaltes dès les premiers signes d'altération (si l'on accepte l'idée que les variations des rapports K/B entre 50 - 1000 des basaltes relativement frais dépendent des processus d'altération, voir section précédente). Supposons, pour l'instant, que le Li ne se fixe pas sur le matériel amorphe. Alors, des basaltes faiblement altérés peuvent contenir des concentrations assez élevées en B et des concentrations faibles en Li, ces dernières représentant celles des basaltes frais. Bien entendu, si une telle situation se présente, il ne peut y avoir de corrélation positive entre le B et le Li. A mesure que les basaltes deviennent de plus en plus altérés, les produits d'altération vont évolués du matériel amorphe vers les smectites (Honnorez, 1981). Lorsque les smectites sont finalement présentes (tel que dans l'échantillon

3-19-12-1), le Li pourrait peut-être commencer à se fixer sur les basaltes. De sorte que, dans les échantillons très altérés riches en smectites, une corrélation positive entre le Li et le B pourrait être observée.

Pour évaluer cette hypothèse, j'emploie une approche similaire à la section précédente. Cependant, au lieu d'utiliser des rapports K/B, j'utilise des rapports K/Li. J'examine l'évolution de ces rapports en fonction de l'altération de la roche, tel qu'indiqué par son contenu en K. Les échantillons servant à cette démonstration sont les mêmes que ceux représentés à la figure 3-12, à l'exception de sept de ceux-ci, dont je ne connais pas le contenu en Li (les échantillons manquant sont indiqués par des triangles à la figure 3-12). J'utilise aussi les échantillon forés des sites 332B et 334.

#### 3-4-2-1 Résultats et discussion

Les rapports K/Li sont au tableau 3-3. Le graphique 3-14 démontre les variations du rapport K/Li en fonction de K des basaltes dragués et la fig. 3-15 indique ceux des basaltes forés.

#### -les basaltes dragués

Sur la figure 3-14, le rapport K/Li exprime deux tendances. La

Figure 3-14. Les rapports K/Li des basaltes dragués et forés près de la surface versus leurs teneurs en K (p.p.m.).

m: indique la présence de montmorillonite.

les chiffres à l'intérieur du graphique indiquent les concentrations en Li (p.p.m.). A noter que lorsque les teneurs en Li ne sont pas indiquées, c'est qu'elles sont similaires à celles des basaltes frais, soit  $\approx 6$  p.p.m.

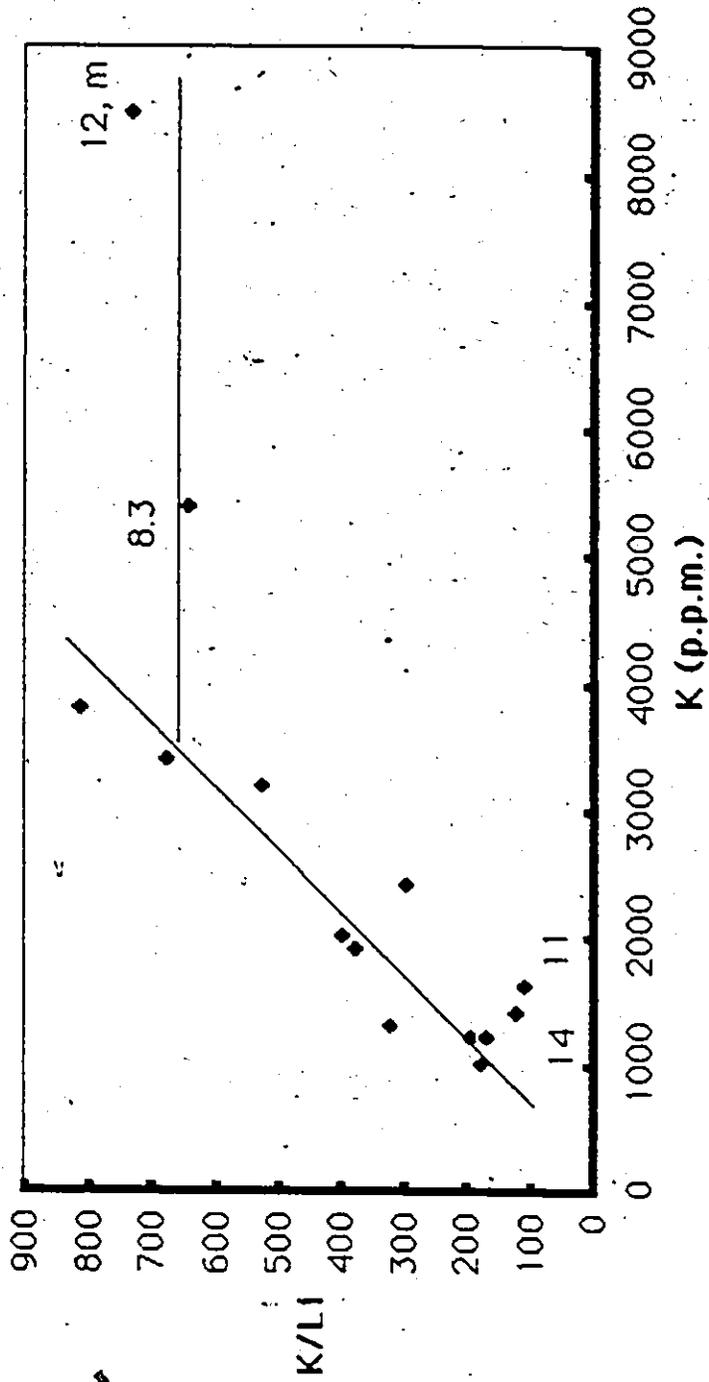
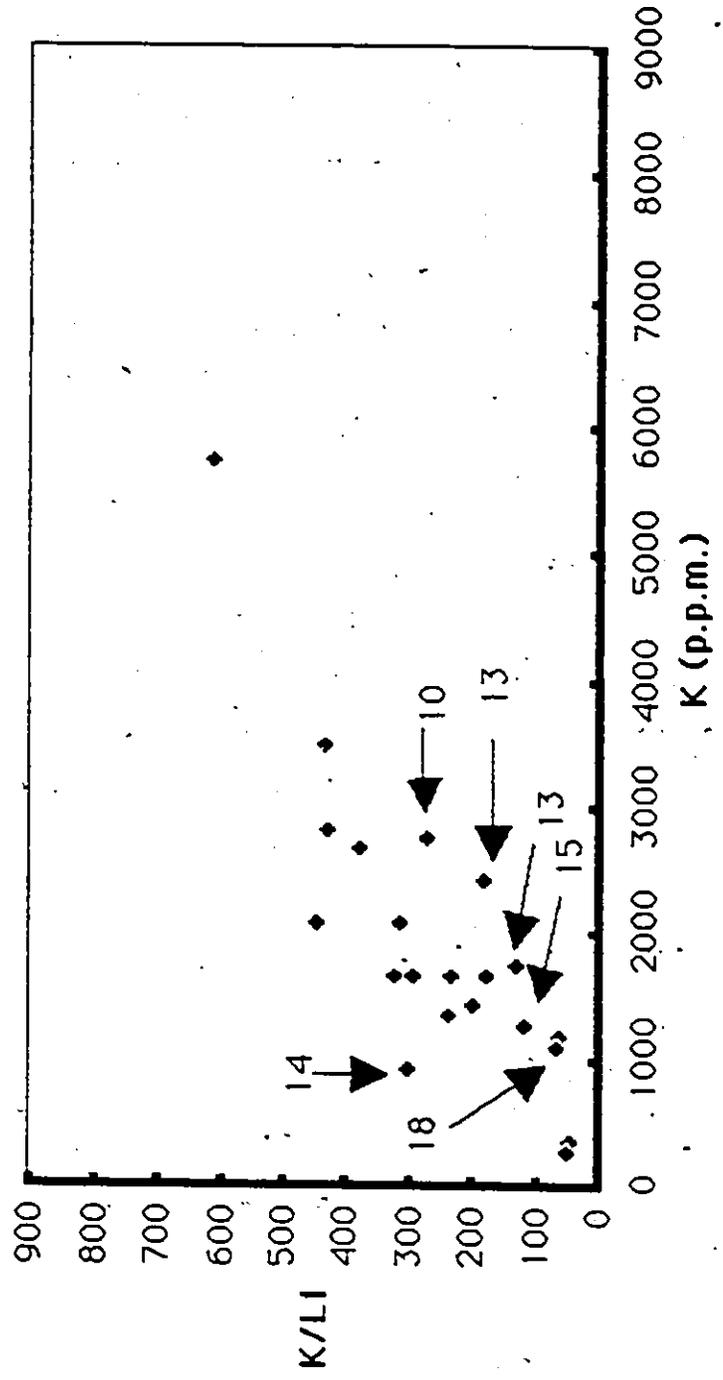


Figure 3-15. Les rapports K/Li de basaltes forés versus leurs teneurs en K (p.p.m.). Les chiffres à l'intérieur du graphique indiquent les teneurs en Li (p.p.m.). - A noter que lorsque les teneurs en Li ne sont pas indiquées, c'est qu'elles sont similaires à celles des basaltes frais, soit  $\approx 6$  p.p.m.



première est définie par un rapport K/Li qui augmente en fonction des teneurs en K. La deuxième tendance représente un rapport K/Li qui est relativement constant en fonction des teneurs en K. Les échantillons établissant ce deuxième rapport sont parmi les plus riches en Li (voir fig. 3-14). D'après ce graphique le Li est fixé sur les basaltes dragués\* lorsque ceux-ci sont très altérés. En effet, la plupart des échantillons caractérisant la première tendance (9 échantillons sur 11) contiennent la même concentration en Li ( $\approx 5.9$  p.p.m.) que celle des basaltes frais ( $\approx 6$  p.p.m.). Le Li n'est donc pas incorporé dans ces échantillons. Les deux seules concentrations élevées retrouvées dans la première tendance sont indiquées sur le graphique. A un certain degré d'altération, les rapports K/Li deviennent constants. Ces rapports sont probablement occasionnés par une fixation simultanée, sur les basaltes altérés, du K et du Li. Au moins un des échantillons dont les rapports K/Li sont constants contient des smectites (3-19-12-1). Il semble donc que le Li se fixe dans les smectites. Comme le démontre le tableau 3-3, je ne possède que quatre échantillons dragués\* relativement riches en Li. Ainsi je ne peux observer la relation B-Li dans les basaltes dragués\* parce que je ne possède pas les échantillons appropriés.

\*ces échantillons comprennent aussi des basaltes forés à la surface de la croûte (voir note p.58)

Cette relation est probablement présente dans les cas où l'on dispose d'échantillons très altérés contenant des smectites (ex. Thompson et Melson, 1970).

#### -les basaltes forés des sites 332B et 334

Les basaltes forés ne semblent pas refléter des tendances similaires à ceux des basaltes dragués (inclus aussi des basaltes forés à la surface de la croûte, voir note p. 58). Pour les échantillons forés, qui ont des concentrations en Li nettement au-dessus de celles des basaltes frais (6 sur 21), j'ai indiqué ces teneurs en Li sur la fig. 3-15. On remarque que ces teneurs font partie d'un massif de points et ne caractérisent pas une tendance particulière. Je ne peux pas expliquer davantage ces résultats.

#### -les caractéristiques de fixation du B, du K et du Li

Les graphiques 3-12 et 3-14 nous renseignent sur les caractéristiques de fixation du B, du K et du Li. A l'aide de ces résultats, je peux classer le B, le K et le Li selon leurs capacités de rétention dans les basaltes altérés à basse température. Cette classification semble définir l'échelle de fixation suivante:

## B>K>Li

Dans le cas du K et du Li, ces deux éléments sont présents sous forme de cations dans l'eau de mer. Il existe des modèles de rétention de cations sur les smectites et les hydroxydes métalliques. Ces modèles établissent l'échelle suivante de rétention: Cs>Rb>K>Na>Li (Kinniburgh et Jackson, 1981). Elle est basée sur les rayons d'hydratation des différents cations. De façon très simple, plus ce rayon est large et moins l'élément considéré aura tendance à se fixer sur les smectites. C'est le cas du Li (Kinniburgh et Jackson, 1981). Il n'est pas surprenant de ne pas observer de relation entre le B et le Li, puisque l'on compare un élément très facilement fixé, le B (comme semblent le démontrer les expériences de Griffin et Bureau, 1974) à un élément difficilement fixable, le Li.

### 3-4-3 Résumé de la section 3-4

La représentation graphique du rapport K/B de basaltes altérés à basse température versus leurs concentrations en K définit deux tendances. L'une est caractérisée par des rapports K/B qui varient de 50 à 1000 dans des basaltes relativement frais contenant des teneurs en K  $\leq$  2000 p.p.m. et

indique peut être un contrôle de fixation du B par le matériel amorphe. Dans le cas de cette tendance, il n'est pas exclu que les variations des rapports K/B de ces basaltes relativement frais représentent des variations naturelles d'origine pétrographique.

L'autre implique des rapports K/B relativement constants en fonction du degré d'altération et reflète probablement la fixation simultanée du B et du K sur les smectites présentes dans les basaltes. Ces deux tendances peuvent être reliées à la composition des produits d'altération présents dans les basaltes. La composition de ces produits d'altération dépend à son tour du stade d'altération des basaltes. Le premier de ces stades est marqué par la formation de matériel amorphe tandis qu'un deuxième l'est par la présence de smectites (Staudigel et al. 1981). Ainsi la variation des rapports K/B de basaltes altérés à basse température en fonction de leurs teneurs en K démontre indirectement deux des étapes de l'altération de la croûte océanique, soit:

- 1- La formation de matériel amorphe indiquée, dans les basaltes relativement frais, par une variation des rapports K/B (de 50 à 1000) de ces échantillons en fonction de leurs contenus en K (où  $K \leq 2000$ ). A noter que les variations des rapports K/B peuvent

aussi dépendre de variations naturelles des rapports K/B des basaltes frais des dorsales océaniques.

2- la formation de smectites, indiquée, dans les basaltes altérés, par des rapports K/B constant en fonction de leurs contenus en K. La présence de smectites est établie dans plusieurs de ces échantillons.

Ces étapes sont importantes lorsque l'on étudie le comportement de différents éléments chimiques dans la croûte océanique. Par exemple, le cas du Li qui se fixe dans les basaltes dragués seulement s'ils contiennent des smectites.

Cet examen des capacités de fixation du B par des basaltes affectés par l'altération à basse température sous-marine est suivi d'un chapitre qui traite des sites de rétention du B.

### 3-5 Conclusion

Les basaltes frais contiennent très peu de B. D'après certaines

indications géochimiques et un examen microscopique de nos échantillons, trois de ceux-ci semblent très frais. La moyenne de leurs contenus en B est de 2.3 p.p.m. Cette valeur représente probablement le contenu en B des basaltes frais des dorsales océaniques.

L'altération à basse température de la croûte océanique augmente le contenu en B des basaltes. La concentration en B du plancher océanique altéré à basse température corrèle positivement avec des indicateurs d'altération à basse température tels que:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , K.

Un graphique d'un rapport K/B versus K, pour 22 échantillons altérés à basse température provenant de la surface de la croûte océanique, définit deux tendances. L'une de ces tendances caractérise les échantillons relativement frais et elle est marquée par des rapports K/B qui varient (de 50 à 1000) en fonction des teneurs en K. L'autre est présente dans les échantillons démontrant des signes très nets d'altération (la présence de smectites est établie dans ces échantillons). Dans ces échantillons très altérés le rapport K/B est constant en fonction de l'altération. Une discussion de ces tendances propose qu'elles représentent peut-être des étapes de l'altération de la croûte océanique. L'importance de ces étapes sur le comportement de certains éléments traces est illustrée d'un exemple utilisant le Li.

Dans ce cas, la variation des rapports K/Li des basaltes par rapport à leurs degrés d'altération indique que le Li est probablement fixé dans des basaltes dragués lors d'une étape d'altération marquée par la présence de smectites.

## CHAPITRE 4

### LES SITES DE RETENTION DU B DES BASALTES ALTERES A BASSE TEMPERATURE

Dans ce chapitre j'utilise principalement une série d'extractions séquentielles pour étudier les sites de rétention du B des basaltes altérés à basse température. Il est divisé en deux parties. La première section traite des données provenant d'extractions effectuées sur des basaltes altérés à basse température de la croûte océanique contemporaine. Dans la deuxième, j'examine l'effet de la cristallisation des oxydes amorphes sur leurs capacités de fixation du B, de même que la mobilité du B dans des schistes marins anciens.

#### 4-1 Utilisation de l'extraction séquentielle

Les produits de l'altération à basse température des basaltes du plancher océanique sont surtout du matériel amorphe oxydé, riche en Fe (la palagonite), des smectites et des carbonates (Staudigel et Hart 1983, et les

tableaux 3-4 et 3-5 de ce travail). De ces produits d'altération, ceux qui m'intéressent le plus sont la palagonite et les smectites car ces phases fixent beaucoup de B. Pour être en mesure d'étudier les sites de fixation du B, sur ces phases d'altération, il faut commencer par examiner les mécanismes responsables de la rétention du B.

La fixation du B sur les argiles est connue depuis longtemps (Landergrén, 1945.). Elle peut être expliquée par un mécanisme en deux étapes (Harder, 1970):

- 1- fixation rapide du B sous forme d'anions à la surface de l'argile.
- 2- incorporation du B dans les sites tétrahydriques (Si, Al) de la structure cristalline. Ces sites contiendraient la majeure partie du B.

Les oxydes de Fe amorphes fixent le B par remplacement des groupes -OH des oxydes par des anions  $B(OH)_4^-$  (Sims et Bingham, 1968).

La capacité de fixation du B par les oxydes de Fe amorphes est si bonne que

Sims et Bingham conclurent:

" that hydroxy Fe and Al compounds in the layer silicate dominate over clay mineral species per se in determining B retention characteristic " <sup>-1</sup>

<sup>-1</sup>Sims et Bingham (1968, b) p.369

En d'autres termes, d'après ces auteurs, les oxydes de Fe amorphes contrôlent la rétention du B. Ainsi les minéraux argilleux sont riches en B parce qu'ils contiennent beaucoup de ces oxydes.

En résumé, ces deux mécanismes impliquent trois types de sites de fixation du B, ayant des énergies de rétention différentes:

- 1- des sites de surface
- 2- des sites reliés à la présence d'oxydes de Fe amorphes
- 3- finalement des sites où le B s'incorpore dans le réseau cristallin de l'argile.

Dans le cas où le B se fixe sur des sites de surface, il est très facile de l'enlever en employant un agent chimique approprié qui n'affecte que ces sites. Le mécanisme de fixation sur les oxydes de Fe implique que si l'on dissout ces oxydes, on enlève des quantités importantes de B de la phase solide. Par contre, en ce qui concerne le mécanisme par incorporation du B dans le réseau cristallin de l'argile, la majorité du B serait fortement liée au réseau et l'on devrait dissoudre le minéral avant de libérer le B.

Pour déterminer si le B est faiblement ou fortement lié, j'utilise une extraction séquentielle. Une description de cette extraction séquentielle est donnée à la section 2-2. La plupart des extractions séquentielles

comprennent les étapes suivantes (ex. Tessier et al., 1979):

- 1- fraction labile
- 2- fraction associée aux carbonates
- 3- fraction associée aux oxydes de Fe et de Mn
- 4- fraction associée au matériel organique
- 5- fraction résiduelle ( fortement liée )

Ainsi, il est possible de déterminer à quelle étape le B est extrait de la roche, ce qui permet de localiser le ou les sites impliqués dans la rétention du B.

Avant d'examiner les résultats, je présente des données de base sur la méthode d'extraction, dans l'appendice 2. Ces données concernent le contenu en B des produits chimiques employés dans l'extraction ainsi qu'une vérification de l'extraction séquentielle. Le premier point est particulièrement important puisque certains des réactifs employés sont des acides provenant de contenant en verre, une substance riche en B, et peuvent être contaminés. Le deuxième point permet d'examiner l'effet du concassage de l'échantillon sur la mobilité du B et de vérifier s'il n'y a pas de perte inconsiderée de B au cours de l'extraction. Les résultats de cette vérification démontrent qu'il n'y a pas de problèmes.

Les échantillons que j'emploie dans cette extraction proviennent du plancher océanique actuel; il s'agit de 4 basaltes très altérés (2-11a-7-1, 3-15-11-1, 3-19-12-1, 3-18-7-1). Le choix de ces échantillons repose avant tout sur leurs contenus en B, car afin de diminuer l'erreur analytique, ces échantillons doivent être riches en B. Une description de chacun des échantillons est rapportée par Frey et al. (1974). Un résumé de cette description est rapportée au tableau 4-1. En bref: l'échantillon 3-19-12-1 contient de la montmorillonite, l'échantillon 3-18-7-1 des produits d'altération similaire aux argiles, la matrice de l'échantillon 2-11a-7-1 est chloritisée et l'échantillon 3-15-11-1 contient des produits d'altération similaires à la chlorite.

Les étapes de l'extraction séquentielle sont décrites à la section 2-2, ainsi que par Tessier et al. (1979).

#### 4-1-1 Résultats et discussion de l'extraction des basaltes altérés à basse température

- l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M: c'est une extraction douce

La première extraction utilise  $\text{CaCl}_2$  0.01 M; 1 g de poudre est placée

Tableau 4-1

descriptions pétrographiques des échantillons de basaltes utilisés au cours  
de l'extraction séquentielle

Echantillon	provenance	réf.	[B] p.p.m.	descriptions pétrographiques
2-11a-7-1	dorsaleatlan.1	42		basalte, contient des phénocristaux d'olivine et de plagioclase dans une matrice de plagioclase et d'augite. L'altération consiste surtout à la chloritisation de la matrice et à l'iddingsitization de l'olivine. Des carbonates et d'autres produits d'altération sont présents dans la matrice mais en constituent moins de 5%
3-15-11-1	dorsaleatlan.1 30°S,17°W	59		fragments de basaltes, plusieurs de ces fragments contiennent du verre. Des phénocristaux de plagioclase et d'augite sont aussi présents. L'altération consiste surtout au remplacement de l'augite par des produits d'altération chloritiques. Des veines de calcite sont présentes.
3-19-12-1	dorsaleatlan.1 27°S,8°W	46		basalte, contient des fragments de verre angulaire, des microphénocristaux et phénocristaux de plagioclase sont présents, la matrice est constituée de plagioclase. Le basalte cristallin est fortement oxydé et altéré. La diffraction par rayons x indique la présence de quantité importants de montmorillonite.
3-18-7-1	dorsaleatlan.1	25		basalte, entouré d'une fine marge de verre qui contient des phénocristaux de plagioclase et d'olivine. La partie cristalline contient des phénocristaux de plagioclase. Le basalte est érodé et a une couleur brune. La matrice cristalline est fortement altérée contenant des produits d'altération similaires aux argiles.

dans un tube en polypropylène dans lequel j'ajoute 10 ml de  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. Le réactif est laissé en contact avec la poudre pendant cinq heures. Ensuite le tube est centrifugé et la poudre est séchée sous vide pour 12 hrs. Le contenu en B de l'échantillon est mesuré avant et après l'extraction. Les résultats de cette extraction sont présentés au tableau 4-2.

Ces résultats indiquent que dans les échantillons 3-18-7-1 et 3-19-12-1 le B est facilement déplacé par  $\text{CaCl}_2$ . Afin de mieux quantifier la quantité de B lavable, la même extraction est répétée une deuxième fois sur les échantillons ayant été soumis à la première extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. Ces données sont au tableau 4-3.

La façon la plus simple d'approcher ces résultats est d'examiner la quantité de B en % enlevée par les deux extractions successives avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M sur les mêmes échantillons. Dans le cas de l'échantillon 3-18-7-1 jusqu'à 36% du B est perdu. Quoique les autres échantillons montrent des pertes moins élevées en B, il n'en reste pas moins que les quantités enlevées sont importantes. Une représentation graphique de ces données (voir la fig. 4-1) démontrent que ces courbes de libération du B n'atteignent pas un plafond maximal, lequel serait marqué par un plateau.

Tableau 4-2

Première extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M pendant 5 heures

No. de l'échantillon	[B] initiale p.p.m.	[B] après $\text{CaCl}_2$ p.p.m.	c.n.* p.p.m.	variation [B] p.p.m.	variation [B] %
3-15-11-1	59	59	58	1	1.7
3-18-7-1	22	16	16	6	27
3-19-12-1	44	38	37	7	16
2-11a-7-1	38	37	36	2	5

\* c.n.: concentration normalisée: ce paramètre est le résultat du rapport concentration en B après extraction/facteur de concentration, où le facteur de concentration = poids de l'échantillon avant l'extraction/poids après l'extraction. Le facteur de concentration est expliqué à la section 2-2. Ce paramètre permet de normaliser les concentrations en B aux variations de poids des échantillons produites pendant l'extraction, par la dissolution d'une phase donnée.

[B] initiale: les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons avant les extractions.

[B] après  $\text{CaCl}_2$ : les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons après une extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. d'une durée de cinq heures (cette extraction est décrite à la section 2-2).

Tableau 4-3

Deuxième extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M pendant cinq heures<sup>a</sup>

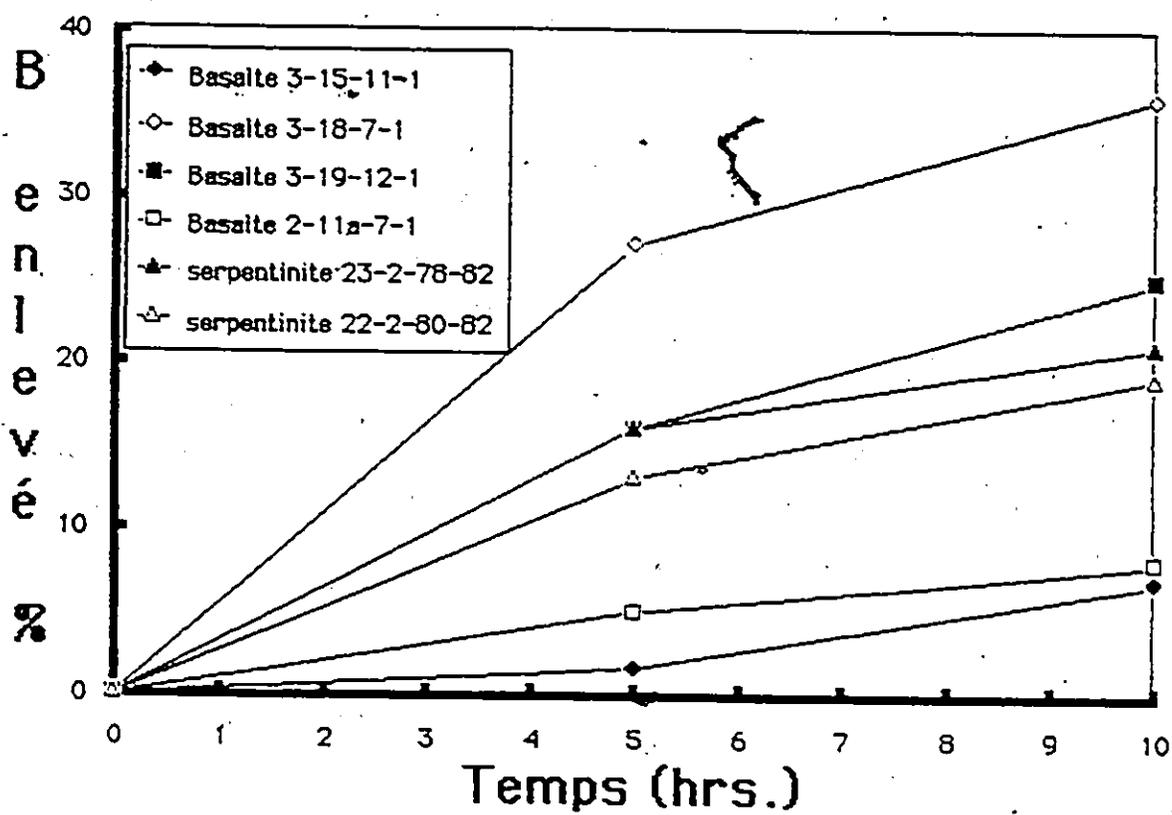
No. de l'échantillon	[B] initiale p.p.m.	[B] -2 <sup>1</sup> p.p.m.	c.n.* p.p.m.	variation [B] p.p.m.	variation [B] %
3-15-11-1	59	56	55	4	7
3-18-7-1	22	15	14	8	36
3-19-12-1	44	34	33	11	25
2-11a-7-1	38	36	35	3	8

\*c.n. = concentration normalisée (voir tableau 4-2, pour explications)

[B] initiale: les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons avant les extractions.

[B]-2<sup>1</sup>: les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons après deux extractions successives avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M (cette extraction est décrite à la section 2-2).<sup>a</sup> A noter que les échantillons qui ont servi à cette extraction furent déjà soumis à une première extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. (soit l'extraction du tableau 4-2).

Figure 4-1. % de B enlevé versus le temps (hrs.), par  $\text{CaCl}_2$  0.01M dans 4  
basaltes altérés à basse température des "legs" 2 et 3 (D.S.D.P.) et dans 2  
serpentinites du "leg" 37 (D.S.D.P.).



La plupart des travaux qui étudient la fixation du B sur les argiles concluent que le B est relativement immobile, car il serait incorporé dans le réseau cristallin de l'argile. Cependant certains auteurs remarquent que des argiles provenant des estuaires contiennent des quantités importantes de B facilement désorbable (ex. Dewis et al., 1972 ; Bergeron et Lebel, 1984). Les expériences récentes de Elrashidi et O'Connor (1982) suggèrent que le B est facilement enlevé des montmorillonites. D'après les mécanismes de rétention du B sur les argiles: -1) fixation sur des sites de surface, -2) incorporation dans la structure cristalline, le B facilement lavable reflète le B présent sur les sites de surface. Les résultats de l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M démontrent que le B est lavable de la poudre par un liquide qui est, en pratique, moins corrosif que l'eau de mer. Le  $\text{CaCl}_2$  0.01 M n'attaque certainement pas la structure cristalline des minéraux. Son action est limitée aux sites de surface où il peut déplacer des produits facilement lavables.

Le tableau 4-3 souligne que les quantités les plus importantes de B sont enlevées dans les échantillons 3-19-12-1 et 3-18-7-1, soit les échantillons qui contiennent effectivement des smectites (voir tableau 4-1). Il est probable que pour ces deux échantillons le B enlevé par  $\text{CaCl}_2$  reflète le

B fixé sur les sites de surface des argiles, puisque ce type de produit d'altération est riche en B (Harder, 1974) et en contient une quantité faiblement fixée (Dewis et Levinson, 1972).

Dans le cas des échantillons 2-11a-7-1 et 3-15-11-1, contenant de la chlorite, les quantités de B lavable par  $\text{CaCl}_2$  0.01 M sont moins importantes que pour les échantillons contenant des smectites (voir fig. 4-1). Quoique la chlorite semble fixer du B, tout comme les autres micas (tableau 5-M-1, Harder, 1974), le mécanisme de rétention du B sur la chlorite n'est pas connu. Pour l'instant, je ne peux pas spécifier si les quantités de B lavées par  $\text{CaCl}_2$  0.01M dans les échantillons 2-11a-7-1 et 3-15-11-1 proviennent de la chlorite ou d'autres produits d'altération.

- l'extraction avec NaOAc 1M pH 5: attaque des carbonates

Cette extraction enlève les carbonates présents dans l'échantillon (Tessier et al., 1980). Dans ce cas, 1g de poudre est extrait avec 8 ml NaOAc 1 M ajusté à pH 5 avec HOAc. Le tout est agité continuellement pendant 5 hrs. Pour une description détaillée de la manipulation, voir la section 2-2. Les résultats de l'extraction sont présentés au tableau 4-4.

Les basaltes altérés à basse température contiennent aussi des

Tableau 4-4

## Résultats de l'extraction avec NaOAc

No. de l'échantillon	[B]-2 <sup>1</sup> p.p.m.	[B] après NaOAc	c.n.* p.p.m.	variation [B] p.p.m.	variation [B] %
3-15-11-1	56	56	55	1	2
3-18-7-1	15	12	11	4	26
3-19-12-1	34	32	31	2	9
2-11a-7-1	36	35	35	1	3

c.n.\* concentration normalisée, (voir tableau 4-2, pour explications)

[B]-2<sup>1</sup>: les concentration en B (p.p.m.) des échantillons après deux extractions avec CaCl<sub>2</sub> 0.01 M. (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après NaOAc: les contenus en B (p.p.m.) des échantillons après 1) deux extractions avec CaCl<sub>2</sub> 0.01 M. 2) une extraction avec NaOAc 1M pH 5 (cette extraction est décrite à la section 2-2).

- à noter que les extractions sont effectuées sur les mêmes poudres

carbonates formés par précipitation de l'eau de mer. Comme l'eau de mer est riche en B, ces carbonates aussi contiennent peut-être du B. L'extraction des carbonates permet d'obtenir des données sur la quantité de B associée aux carbonates. Malheureusement, dans notre cas, les résultats de l'extraction ne reflètent pas vraiment la concentration du B associée aux carbonates. En effet, les extractions précédentes utilisant  $\text{CaCl}_2$  démontrent que le B est facilement désorbable. Ainsi, il est fort possible que le B extrait par  $\text{AcONa}$  soit, en fait, associé aux surfaces des produits d'altération et qu'il n'ait pas été complètement enlevé par le lavage avec  $\text{CaCl}_2$ . Il est alors très difficile d'accorder une certaine validité à ces résultats.

Des données de la littérature démontrent que les carbonates sont pauvres en B ( voir Harder, 1974 ).

Je présente, dans la section qui concerne les spilites, des données qui soulignent que les carbonates agissent comme un diluant dans le cas du B contenu dans les spilites.

- Extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ : enlèvement du Fe amorphe

Cette extraction permet d'enlever les oxydes de Fe amorphes qui sont

d'excellents absorbants pour le B. La poudre est extraite avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$  qui dissout les oxydes de Fe amorphes par réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , une forme soluble du Fe. Les détails exacts de la procédure sont donnés à la section 2-2. Les résultats de cette extraction sont rapportés au tableau 4-5.

Les travaux de Sims et Bingham (1968 a,b,c.) démontrent que les oxydes de Fe amorphes peuvent fixer des quantités importantes de B. Bergeron et Lebel (1984) observent que ces oxydes sont riches en B dans un milieu estuarien. Des oxydes amorphes sont généralement présents dans les basaltes altérés à basse température (Honnorez, 1981). Les résultats du tableau 4-5 indiquent que des quantités importantes de B sont libérées de la poudre pendant l'extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$  ( $8\% < [B] < 50\%$ ). Le B libéré est probablement associé aux oxydes de Fe amorphe. Le traitement dissout ces oxydes, ce qui provoque le relâchement du B. Selon cette approche, la quantité de B libérée serait dépendante de la concentration des oxydes amorphes présente dans l'échantillon. Plus l'échantillon est riche en Fe amorphe, plus les quantités de B associées à cette substance sont importantes. Afin de vérifier cette hypothèse, je mesure la quantité de Fe présente dans le liquide après l'extraction (une description de la méthode

Tableau 4-5

Extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ - Effets sur les concentrations en B

No. de l'échantillon	[B] après ACONa p.p.m.	[B] après $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ p.p.m.	c.n.* p.p.m.	variation [B] p.p.m.	variation [B] %
3-15-11-1	56	50	50	5	9
3-18-7-1	12	6	5	6	50
3-19-12-1	32	21	20	12	38
2-11a-7-1	35	32	32	3	8

\*c.n.: concentration normalisée (voir tableau 4-2, pour explications)

[B] après NaOAc: les contenus en B (p.p.m.) des échantillons après 1) deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. 2) une extraction avec NaOAc 1M pH 5 (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ : les contenus en B (p.p.m.) des échantillons après 1) deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. 2) une extraction avec NaOAc 1M pH 5 3) une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (cette extraction est décrite à la section 2-2).

- à noter que les extractions sont effectuées sur les mêmes poudres

d'analyse du Fer est incluse dans l'appendice 3). Cette concentration en Fe reflète le contenu en Fe amorphe de la poudre. Les résultats de cette expérience sont au tableau 4-6. Comme l'indique ce tableau les concentrations en Fe dans le liquide sont faibles.

Il n'y a aucune corrélation entre la concentration en Fe dans le liquide après l'extraction et la quantité de B enlevée par  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ . Cependant il est à noter que le nombre limité d'échantillons ne permet pas de conclure de façon satisfaisante sur ce point. Dans les sections sur les serpentinites et les spillites, je présente d'autres données concernant ce sujet.

Un examen du tableau 4-6 révèle que les oxydes de Fe amorphes sont d'excellents absorbants pour le B. En effet, si l'on suppose que les contenus en Fe du liquide après l'extraction reflètent la quantité de Fe amorphe présente sur le solide, l'échantillon 3 indique que 97 p.p.m. de Fe amorphe peut fixer jusqu'à 12 p.p.m. de B. Ce qui représente pour cet échantillon 38% du B total présent dans la poudre.

- Extraction avec  $\text{HNO}_3$  0.02 M et  $\text{H}_2\text{O}_2$ : enlèvement des sulfures et du matériel organique.

Tableau 4-6

Relation entre le B enlevé par l'extraction  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  et le Fe présent dans le liquide après l'extraction

no. d'échan.	[B] enlevée par $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ * p.p.m	[Fe] dans le liquide <sup>a</sup> après extraction, p.p.m
3-15-11-1	5	106
3-18-7-1	6	158
3-19-12-1	12	97
2-11a-7-1	3	72

\* représente les concentrations en B enlevées des échantillons par le traitement avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (voir section 2-2 pour description du traitement).

<sup>a</sup> représente les concentrations en Fe mesurées dans les liquides ayant servi à l'extraction.

Ce traitement dissout, à l'origine, les sulfures de même que le matériel organique (Tessier et al., 1980). Mes échantillons ne contenant probablement pas de matériel organique ni de sulfure (Frey et al., 1974; et tableau 4-1), cette extraction est effectuée afin d'appliquer un traitement modérément corrosif sur les échantillons. Cette attaque ne permet pas de dissoudre la structure cristalline des argiles. La manipulation est rapportée par Tessier (1980) et est décrite à la section 2-2. Les résultats de l'extraction sont au tableau 4-7.

Après s'être fixé sur des surfaces, le B peut diffuser à l'intérieur du réseau cristallin de certains minéraux pour y remplacer des éléments chimiques ayant un rayon ionique et une valence similaires à celle du B. Les travaux expérimentaux de Stubican et Roy (1962) suggèrent que le B peut s'incorporer dans la structure des phyllosilicates (en particulier l'illite et la phlogopite) pour y remplacer l'Al ou la Si. Les descriptions pétrographiques des échantillons utilisés pour l'extraction séquentielle indiquent la présence de smectites (3-18-7-1 et 3-19-12-1) et de chlorite (2-11a-7-1, 3-15-11-1). Ces deux types de phyllosilicates contiennent du B (Harder, 1974). Pour libérer le B incorporé dans la structure, il faut sans doute dissoudre les argiles et la chlorite. Aucun des traitements effectués pendant l'extraction

Tableau 4-7

Extraction avec  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

No. de L'échan.	[B] après $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ p.p.m.	[B] après $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ p.p.m.	c.n.* p.p.m.	variation [B] p.p.m.	variation [B] %
3-15-11-1	51	47	46	5	8
3-18-7-1	6	6	6	0	0
3-19-12-1	21	21	20	1	5
2-11a-7-1	32	30	29	3	9

c.n.\*: concentration normalisée (voir tableau 4-2, pour explications)

[B] après  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ : les contenus en B (p.p.m.) des échantillons après 1) deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. 2) une extraction avec  $\text{NaOAc}$  1M pH 5 3) une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$  (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ : les contenus en B (p.p.m.) des échantillons après 1) deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. 2) une extraction avec  $\text{NaOAc}$  1M pH 5 3) une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$  4) une extraction employant le  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cette extraction est décrite à la section 2-2).

- à noter que les extractions sont effectuées sur les mêmes poudres

ne peut attaquer la structure interne des argiles et de la chlorite. Le B encore présent sur la poudre après l'extraction avec  $\text{HNO}_3$  (voir tableau 4-7), i.e. le B fortement lié, est probablement inclus dans la structure cristalline des smectites et de la chlorite. Pour deux des quatre échantillons analysés (2-11a-7-1 et 3-15-11-1), le B résiduel, après l'extraction avec  $\text{HNO}_3$  0.02 M, représente une quantité importante de B  $\approx 80\%$  (tableau 4-8). Ces deux échantillons contiennent des produits d'altération de nature chloritique. Dans le cas des échantillons 3-18-7-1 et 3-19-12-1 contenant des smectites, la quantité de B résiduelle après l'extraction avec  $\text{HNO}_3$  0.02 M est  $\approx 30\%$  (tableau 4-8). Une comparaison de cette quantité avec la quantité de B résiduelle  $\approx 80\%$  dans les échantillons 2-11a-7-1 et 3-15-11-1 contenant des produits chloritiques semble indiquer que le B est beaucoup moins mobile dans les échantillons contenant des produits chloritiques que des produits argileux.

#### 4-1-2 Résumé concernant l'extraction séquentielle des basaltes altérés à

##### basse température

Tableau 4-8

Comparaison entre les concentrations du B avant et après les extractions

no. de l'échantillon p.p.m.	[B] initiale p.p.m.	[B] après les extractions	variation [B] %	[B] résiduelle %
3-15-11-1	59	46	20	80
3-18-7-1	22	5	77	23
3-19-12-1	44	20	55	45
2-11a-7-1	38	29	24	76

[B] initiale: les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons avant extractions.

[B] après les extractions: les teneurs en B (p.p.m.) des échantillons après toutes les extractions, soit après: 1) deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. 2) une extraction avec NaOAc 1 M pH 5 3) une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$  4) une extraction employant le  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

[B] résiduelle: les concentrations en B (%) toujours présentes dans les échantillons après toutes les extractions, soit après: 1) deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. 2) une extraction avec NaOAc 1M pH 5 3) une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$  4) une extraction employant le  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Pour faciliter l'examen des données sur la quantité totale de B perdue au cours de toutes les extractions, le tableau 4-8 compare la concentration initiale en B des échantillons à leurs concentrations après les extractions en terme de pourcentage. Ce tableau révèle que pour les quatre échantillons, au moins 20 % du B total est relativement mobile. Pour deux des échantillons (3-18-7-1 et 3-19-12-1) la quantité de B enlevée par les extractions est supérieure à 50 %. Il s'agit des échantillons contenant des smectites.

Le B enlevé par les extractions reflète probablement le B labile présent sur les surfaces des argiles et de la chorite, ou alors le B associé à des oxydes amorphes. La quantité de B "extraite" est surprenante et reflète la mobilité de cet élément. De cette quantité extraite, la fraction la plus importante est associée aux oxydes métalliques amorphes. Ces résultats s'opposent à l'idée généralement acceptée que le B est fortement fixé dans le réseau cristallin des smectites.

Donc, l'extraction séquentielle démontre que les sites de surfaces et les oxydes métalliques amorphes peuvent fixer des quantités importantes de B. Cette quantité de B est facilement déplacable. Après une fixation initiale sur ces sites, le B diffuse probablement dans la structure cristalline des smectites et de la chorite où il y est fortement incorporé. Il semble que

dans les échantillons contenant de la chlorite, le B est fixé plus fortement que dans ceux contenant des smectites.

Cette étude a permis de 1) réaliser l'importance des oxydes amorphes comme absorbant du B 2) mettre en évidence la mobilité du B. Comme ces deux points semblent importants dans la géochimie générale du B, la prochaine section traite de l'effet du vieillissement des oxydes amorphes sur leurs capacités à fixer du B et de la mobilité du B dans les schistes marins anciens.

4-2 Effets du vieillissement des oxydes de Fe amorphes sur leurs capacités à fixer du B et étude de la mobilité du B dans des schistes marins anciens.

D'après les résultats des extractions séquentielles, le B est fixé, entre autres, sur les oxydes de Fe amorphes et les argiles (en ce qui concerne la chlorite le chapitre 6 décrit des extractions séquentielles sur des roches spilitiques riches en chlorite).

Dans cette section je place ces études de mobilité du B dans un contexte géologique incluant le temps. En effet, les oxydes amorphes vont se cristalliser pour donner des minéraux du Fe tel que l'hématite. Cette

transformation influence sans doute leurs capacités de fixation du B. Les argiles vont aussi vieillir, affectant peut-être la mobilité du B. J'étudie premièrement le vieillissement des oxydes et deuxièmement la mobilité du B dans des schistes argileux anciens.

#### 4-2-1 Les oxydes de Fe

Pour réaliser la première étape, j'utilise des échantillons d'oxydes de Fe qui proviennent des "banded iron formations" du nord de l'Ontario (les locations de ces échantillons sont indiquées au tableau 4-9). Ces roches, qui se sont probablement formées dans un milieu marin (M. Truscott, communication personnelle), sont composées, entre autres, de bandes de minéraux de Fe très bien cristallisés alternant avec des bandes de silice. Les minéraux de Fe que l'on y trouve sont surtout la goethite, l'hématite, la magnétite, la sidérite (J. Crocket, communication personnelle)

#### - Résultats et discussion

Les différentes bandes furent soigneusement découpées à la scie (?) et concassées à l'aide d'un mortier en acier inoxydable. Ces minéraux ainsi que leur classification furent fournis par le groupe de travail de J. Crocket. La

Tableau 4-9

## Le B dans des minéraux du Fe

échantillons	locations	p.p.m. de B
<u>Hématite (Jasper)</u>		
SW-15-Hem-2/a	1	1.4
SW-13-j-3	1	0.3
SW-14-J-1	1	1.0
SW-9-J-1	1	0.5
SW-6-J-1	1	0.3
SW-15-J-1/a	1	<0.1
SW-6-J-2	1	<0.1
SW-1-J-1	1	<0.1
SW-9-J2	1	0.7
SW-13-J-1	1	0.9
<u>Magnétite</u>		
SS9d Magnétite	2	0.48
SS9C Magnétite-1	2	0.20
SS9C Magnétite-2	2	0.70
SS9C Magnétite-3	2	0.74
SS9C Magnétite-4	2	0.52
<u>Tuff Mafique</u>		
3 Mafic tuff	3	12.0
<u>Sidérite</u>		
SS7	2	2.0

1- Sherman Mine, West Pit, Ontario

2- Sherman Mine, West Pit, Ontario

3- Adams Mine, Ontario

mesure de leurs contenus en B indique qu'ils sont très pauvres en B. Le tableau 4-9 présente les résultats des mesures de B de ces échantillons.

Ces minéraux de fer sont très pauvres en B. La section 4-1 indique que les oxydes de fer amorphe sont d'excellents absorbants du B de sorte que ceux précipités dans un milieu marin sont riches en B (Harder, 1974). Afin d'expliquer ces concentrations faibles en B, je suppose l'hypothèse suivante: la transformation du Fe amorphe en minéraux de Fe produit un relâchement du B de la phase solide. Le B, associé aux oxydes de Fe amorphes, implique probablement des groupes hydroxydes qui constituent une grande partie du matériel amorphe ferrique. Sims et Bingham (1968, c) proposent un mécanisme de fixation du B sur ces types d'oxydes, par remplacement des groupes hydroxydes, par des anions borates. Ces sites de rétention du B sont sans doute détruits lors de la cristallisation du Fe amorphe en Fe cristallin. Sims et Bingham (1968, c) remarquent qu'un vieillissement, en laboratoire, du Fe amorphe occasionne la perte des capacités de fixation du B de ces oxydes. Aussi Harder (1974) rapporte que:

"considerably lower values are found in various ancient hematite ores, according to the degree of recrystallisation".<sup>-1</sup>

---

<sup>-1</sup>Harder, 1974, p. 5-k-6

Les résultats précédents suggèrent que les oxydes amorphes sont riches en B à cause de leur capacité d'échange de leurs groupes hydroxydes par des ions borates. Cependant leur cristallisation produit un relâchement du B ou encore une perte de leur capacité de fixation, probablement parce que le faible rayon ionique du B ne lui permet pas de substituer un élément chimique de la structure cristalline des minéraux d'oxydes de Fe.

Ainsi Les concentrations faibles en B de minéraux de Fe suggèrent que les oxydes de Fe amorphe en se cristallisant s'appauvrissent en B.

#### 4-2-2 Les schistes

Pour étudier l'effet du vieillissement des argiles sur leurs capacités de fixation du B, j'utilise des schistes argileux de la falaise du Niagara. Ces schistes proviennent d'une section exposée dans la ville de Hamilton (Ontario). Cette section est connue sous le nom de Jolley Cut. Sur cette section j'ai recueilli des échantillons provenant des formations Thørold et Grimsby d'âge Silurien.

L'origine de ces schistes, de même que leurs compositions sont décrites dans Martini (1971) et dans Middleton (1982). En bref, ce sont des argiles marines composées surtout d'illites. Je mesure leurs contenus en B et

j'examine la quantité de B lavable par  $\text{CaCl}_2$  0.01 M dans ces échantillons.

#### - Résultats et discussion

L'analyse de leurs contenus en B démontrent que ces schistes sont très riches en B (voir tableau 4-10). L'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. enlève peu de B (voir tableau 4-10).

Les schistes marins anciens sont riches en B et donc représentent un piège important pour le B. Il existe de nombreuses références qui soulignent les concentrations élevées en B des schistes marins (pour revue, voir Harder, 1974). L'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. démontre que le B n'est pratiquement pas enlevé des schistes. La quantité maximum de B enlevée par  $\text{CaCl}_2$  0.01 M dans ces schistes est de 5% (voir tableau 4-10). Les résultats de la section 3-5 indiquent que pour deux échantillons de basaltes altérés contenant des smectites, la quantité minimum de B enlevée par la même extraction est de 20%. Une comparaison de ces résultats semble souligner que le B est lié plus fortement dans les schistes que dans les basaltes altérés à basse température contenant des smectites. Ces résultats ainsi que ceux provenant de l'extraction des basaltes altérés à basse température permettent de proposer

Tableau 4-10

Effets de l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M sur les schistes de la falaise du  
Niagara

# échantillon	[B] initiale p.p.m.	[B] après $\text{CaCl}_2$ p.p.m.	[B]-2 <sup>1</sup> - p.p.m.	[B] perdue <sup>a</sup> p.p.m.	[B] perdue <sup>a</sup> %
1	304	297	298	6	2
2	330	320	327	6	2
3	332	326	336	-4	1
4	306	302	310	-4	1
5	299	290	295	7	2
6	329	325	322	7	2
7	255	248	248	7	4
8	303	293	288	15	5
9	175	169	171	5	2

[B] initiale: les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons avant les extractions.

[B] après  $\text{CaCl}_2$ : les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons après une extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M d'une durée de cinq heures (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B]-2<sup>1</sup>: les concentrations en B (p.p.m.) des échantillons après deux extractions successives avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M (cette extraction est décrite à la section 2-2).

- les extractions sont effectuées sur les mêmes poudres

- les chiffres négatifs reflètent l'erreur analytique

a) pour tous les échantillons, sauf le numéro 8, le [B] perdue est la moyenne des quantités de B enlevé par la première et la deuxième extraction

un mécanisme de fixation du B sur les produits d'altération des basaltes, incluant les effets du vieillissement des smectites et des oxydes de Fe.

1) Le B se fixe initialement sur des sites de surface reliés à la présence d'argile et de matériel amorphe riche en Fe, et il est facilement désorbable de ces sites. Par exemple les basaltes altérés à basse température contenant des smectites possèdent une fraction importante de B (20 % de leur concentration totale) lavable par  $\text{CaCl}_2$  0.01 M.

2) Si l'échantillon contient des phases permettant la diffusion du B à l'intérieur de leur réseau cristallin (par exemple des smectites), le B est fortement retenu sur ces sites (comme le démontre les quantités résiduelles de B après la dernière extraction de la section 4-1). Pour libérer celui-ci, il faut probablement dissoudre ces phases. Le vieillissement de l'échantillon a pour effet, en ce qui concerne les oxydes de Fe amorphe, de réduire leur capacité de fixation du B. Dans les échantillons de schiste anciens, le B semble fixé beaucoup plus fortement que dans les basaltes altérés à basse température (comme l'indiquent les quantités de B lavables par  $\text{CaCl}_2$  0.01 M de ces deux types d'échantillons)

Les travaux expérimentaux de Jasmund et Linder (1973) impliquent

que le B est incorporé dans le réseau cristallin des argiles. Nos résultats sur les schistes anciens tendent à confirmer leurs travaux.

#### 4-3 Conclusion

Une série d'extractions séquentielles sur: des basaltes altérés à basse température de la croûte océanique actuelle, des minéraux de Fe et des schistes marins anciens révèlent des différences dans les sites de fixation du B. Dans le cas des basaltes du plancher océanique, la mobilité du B suggère que ces sites sont surtout associés à des surfaces et des oxydes de Fe amorphe. La cristallisation de ce Fe amorphe libère le B tel qu'indiqué par les concentrations faibles de B dans les minéraux de Fe. Dans les schistes marins anciens le B est fortement lié et de ce fait probablement incorporé dans le réseau cristallin des argiles présentes dans ces roches.

## CHAPITRE 5

### LE COMPORTEMENT DU B PENDANT L'ALTERATION A HAUTE TEMPERATURE DE LA LITHOSPHERE OCEANIQUE

Dans ce chapitre, j'explique le comportement du B pendant l'altération à haute température qui se produit dans la partie profonde de la croûte océanique, à partir de données provenant surtout d'ophiolites.

L'altération hydrothermale (ces termes sont considérés ici comme des synonymes de l'altération à haute température) est définie comme les changements qui se produisent dans la croûte lorsque celle-ci interagit avec un fluide chaud. Ces changements sont décrits en termes de faciès hydrothermaux. Le premier de ces faciès est caractérisé par l'apparition de zéolites qui indiquent des températures d'interaction supérieures à 50 °C (Smith, 1981). Ainsi tout échantillon affecté par un faciès métamorphique supérieur ou égal à celui des zéolites est considéré, ici, comme altéré hydrothermalement.

Communément, la croûte océanique comprend trois faciès

hydrothermaux: les faciès zéolite, schiste vert et amphibolite. A ces faciès, on peut rajouter celui de la serpentinite qui représente l'altération des racines de la lithosphère océanique formées par des roches ultramafiques. Ce dernier faciès est probablement produit par des fluides ayant une température  $< 400$  °C (pour une description de ces faciès voir chapitre 1).

En raison de leurs natures minéralogiques et géochimiques, je considère indépendamment l'altération hydrothermale de la croûte océanique (soit les faciès zéolites, schiste vert et amphibolite) et l'altération des roches ultramafiques. Premièrement, examinons le comportement du B pendant l'altération hydrothermale de la croûte océanique.

#### 5-1 l'altération hydrothermale de la croûte océanique: la distribution du B dans les faciès zéolites, schiste vert et amphibolite.

Il existe très peu de bonnes données sur la concentration du B dans des échantillons affectés par l'altération hydrothermale. Ceci pour deux raisons importantes:

1- l'échantillonnage de la croûte océanique profonde est très limité de sorte

que plusieurs scientifiques utilisent des échantillons recueillis par dragage pour étudier le métamorphisme de la croûte océanique. Ces échantillons ne sont pas seulement exposés à l'altération hydrothermale mais aussi à un cycle d'altération à basse température subséquent au cycle d'altération hydrothermal. Cette altération à basse température est superposée sur le cycle métamorphique et ainsi masque les effets du métamorphisme, en changeant le rapport eau/roche du système.

2- Les échantillons du plancher océanique affectés par le métamorphisme sont en général pauvres en B (même si les teneurs en B de ces échantillons augmentent souvent, dues à l'effet subséquent de l'altération à basse température). Comme il est difficile de mesurer le B à basse concentration, les données disponibles sont sujettes à des erreurs analytiques importantes. Par exemple, Humphris et Thompson (1978) rapportent des concentrations en B de l'ordre de 8 p.p.m.  $\pm$ 50% dans des échantillons schiste vert dragués sur la dorsale Atlantique.

Malgré ces deux handicaps majeurs, des études expérimentales effectuées dans des contenants sous pression en présence d'un fluide représentant l'eau de mer ont permis l'acquisition de données de base très importantes.

Les études expérimentales concernant le B furent surtout réalisées par Ellis et Mahon (1964) et plus récemment par Seyfried et al. (1984). Ces auteurs concluent que le B est désorbé des basaltes au cours de l'altération hydrothermale. D'après Ellis et Mahon, le B est un élément soluble et se libère rapidement de la roche à des températures de 200 °C. Un des points importants révélé par les études subséquentes de Seyfried et al. (1984) est que pour des températures  $\leq 150$  °C le B n'est plus désorbé des basaltes, mais au contraire, est fixé sur les produits d'altération.

Quoique ces études expérimentales aident à comprendre la géochimie du B dans le milieu océanique, il n'en demeure pas moins que des travaux utilisant des échantillons provenant de la croûte océanique font cruellement défaut. C'est pourquoi dans cette étude, j'utilise des échantillons représentant le plancher océanique à des stades divers d'altération hydrothermale. Des informations concernant ces échantillons sont données dans chacune des sections appropriées ci-dessous.

Mon approche consiste à examiner le comportement du B dans les différents faciès hydrothermaux que l'on retrouve dans la croûte océanique. Comme mentionné précédemment, ces faciès sont communément: zéolites, schiste vert et amphibolite.

Je commence par décrire le comportement du B dans le faciès des zéolites.

5-1-1 Le faciès zéolite, représenté par l'unité VIII du forage CY-2a de Troodos

Des échantillons dont je dispose, ceux qui semblent le plus près d'une classification dans le faciès zéolites proviennent de l'unité VIII du forage CY-2a de Troodos. Des études minéralogiques et pétrographiques de ces échantillons (International Crustal Research Drilling Group, 1984, Friedrich et Herzig, 1984) indiquent qu'ils sont altérés hydrothermalement mais ne contiennent pas les minéraux typiques d'un faciès schiste vert (chlorite, actinolite, épidote). Pour cette raison, je les considère ici comme représentatifs du faciès zéolite.

De façon très simple, les échantillons provenant du forage CY-2a de Troodos peuvent être classifiés en deux faciès. Un premier faciès, présent dans la partie supérieure du forage, est caractérisé uniquement par des produits d'altération formés par une interaction à basse température similaire à ceux discutés dans le chapitre 3. Le deuxième faciès démontre des signes d'altération hydrothermale s'approchant de ceux d'un faciès

zéolite.

Afin d'examiner les effets de l'altération hydrothermale de type faciès à zéolites sur le comportement du B, je compare les concentrations en B de la partie du forage altéré hydrothermalement au faciès zéolite à celles des échantillons du forage CY-1. J'ai choisi les échantillons du forage CY-1 comme représentatifs de l'altération à basse température parce que si l'on suppose que les ophiolites représentent des croûtes océaniques fossiles (Gass, 1983), cette série d'échantillons constitue un profil de 0.5 km. dans la croûte océanique. De ce fait ces échantillons reflètent beaucoup mieux le comportement du B dans la croûte océanique que les échantillons dragués ou forés près de la surface, ceux-ci représentant une bonne partie des échantillons que j'ai analysés (à l'exception des échantillons du leg 37, du D.S.D.P.). De plus je crois que le degré d'altération avancé des basaltes du forage cy-1 de Troodos constitue un bon exemple de la croûte océanique qui a subi les effets de l'altération à basse température des basaltes. Ceci par opposition à mes autres échantillons dragués et forés dans la croûte océanique actuelle qui sont presque tous recueillis près des dorsales océaniques (sauf les échan. des legs 2, 3, et 5 du D.S.D.P.) et dont l'altération est récente et peu développée par rapport aux échantillons de Troodos.

### - Résultats et discussion

Les résultats de la comparaison des concentrations en B du forage CY-1 (voir tableau 3-4, pour données) à ceux de l'unité VIII du forage CY-2a altéré au faciès zéolites sont présentés sous forme d'histogramme à la figure 5-1 (les données sont au tableau 5-1).

Les résultats sont divisés en deux groupes: l'un de ces groupes (28 échantillons, ceux du forage CY-1 de Troodos) constitue le faciès altéré à basse température. Ce faciès est désigné sous l'appellation smectite à la fig. 5-1. L'autre groupe représente le faciès à zéolites (21 échantillons).

Le groupe des basaltes altérés à basse température (smectite) est caractérisé par une concentration moyenne en B de 52 p.p.m. tel qu'indiqué par le tableau 3-4; la valeur la plus élevée est de 140 p.p.m. alors que la plus faible est de 9 p.p.m. Dans le cas des basaltes du faciès zéolites (voir tableau 5-1) la valeur moyenne en B est de 8 p.p.m. Cette concentration en B est nettement plus élevée que celle des basaltes frais (2.3 p.p.m.).

Les résultats de la comparaison entre les deux faciès démontrent que le faciès zéolites est beaucoup plus pauvre en B que le faciès altéré à basse température. Les expériences en laboratoire indiquent que le B est libéré de

Figure 5-1. La distribution du B dans les faciès smectites, zéolites et schiste vert. Le faciès des smectites est représenté par les forages CY-1 et CY-2 de Troodos. Le faciès zéolites comprend les échantillons de l'unité VIII du forage CY-2a de Troodos. Des échantillons des ophiolites de Thetford Mines et de Troodos (forage CY-4) caractérisent le faciès schiste vert.

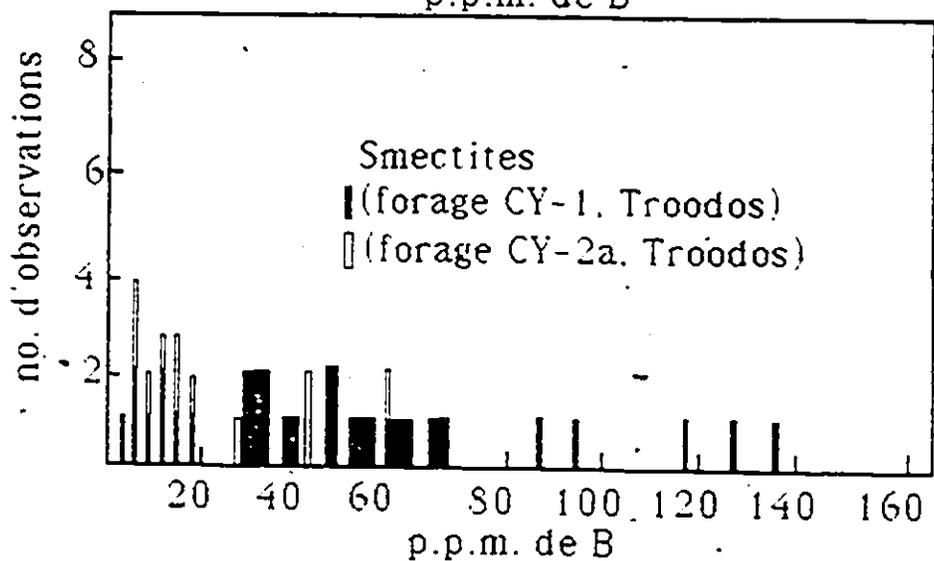
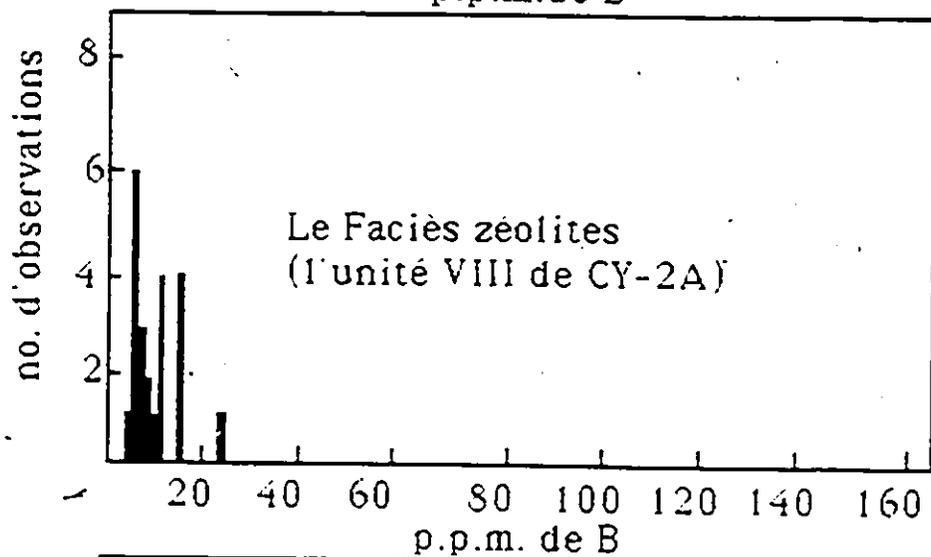
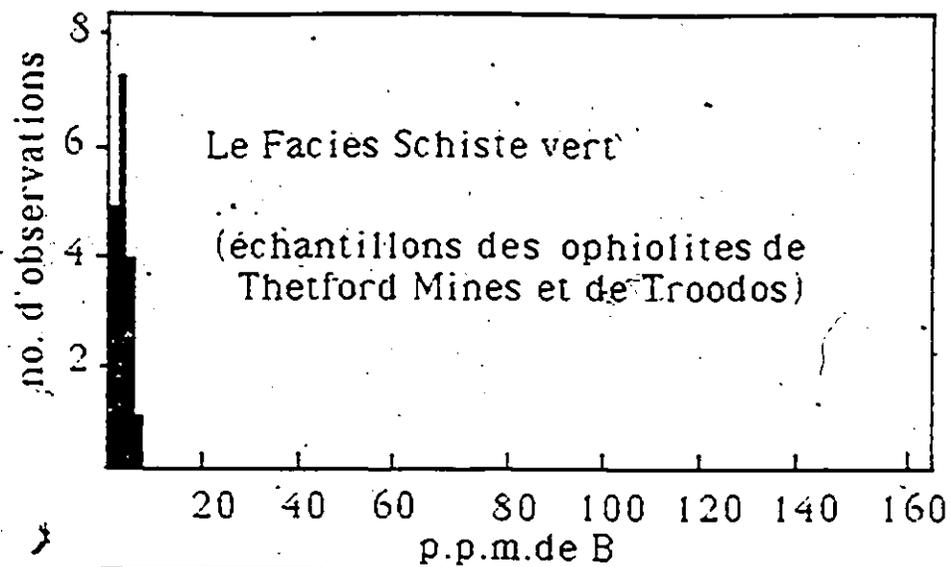


Tableau 5-1

Les concentrations de B dans une partie du forage CY-2A de Troodos et les rapports Rb/B pour certain de ces échantillons

Echantillon	profondeur sous la surface (mètres)	[B] p.p.m.	[Rb] p.p.m.	Rb/B
1-box 6	25.85	13	-	-
2-box 9	40.75	16	-	-
3-box 9	42.15	16	21	1.3
4-box 12	55.45	46	-	-
5-box 13	58.75	35	27	0.77
6-box 14	63.15	45	15	0.33
7-box 15	65.10	10	31	3.0
8-box 16	72.55	3.0	2.0	0.67
9-box 19	81.45	7.2	10	1.4
10-box 21	88.70	7.9	12	1.5
11-box 24	103.70	66	15	0.23
12-box 25	111.4	19	-	-

Les échantillons suivants font partie de l'unité VIII qui démontre des signes d'altération dans le facies zéolites: i.e. de l'échantillon 13-box 45 jusqu'à l'échantillon 32-box 68.

13-box 35	157.40	5	1	0.20
14-box 36	160.45	25	16	0.66
15-box 39	174.20	8.0	-	-
16-box 40	178.3	10	16	1.54
17-box 41	181.15	10	15	1.48
18-box 43	189.95	16	-	-
19-box 45	199.20	8.6	-	-
20-box 46	214.70	7.4	-	-
21-box 49	228.7	7.0	-	-
22-box 50	234.3	6.5	-	-
23-box 51	238.26	13.42	-	-
24-box 52	241.80	6.5	-	-

Tableau 5-1 (suite)

Echantillon	profondeur sous la surface (mètres)	[B] p.p.m.	[Rb] p.p.m.	Rb/B
25-box 53	247.60	4.5	22	4.9
26-box 54	250.50	5.1	-	-
27-box 57	262.40	5.9	19	3.2
28-box 57	268.00	9.4	-	-
29-box 59	273.65	7.3	12	1.6
30-box 60	277.80	5.3	13	2.4
31-box 67*	283.50	6.1	22	3.6
32-box 68*	291.20	6.4	-	-
fin de l'unité VIII				
33-box 70	303.50	15	-	-
34-box 71	308.60	8	6	74

Les teneurs en B furent mesurées par l'auteur.

Les teneurs en RB proviennent du fichier de données sur Troodos disponible à l'université de Waterloo et aimablement fournis par Dr. I. Gibson.

\*A noter que les échantillons 31-box67 et 32-box68 ne font pas originalement partie de l'unité VIII telle que décrite par Robinson et Gibson (1982) mais plutôt de l'unité X. Cependant, comme l'indiquent Robinson et Gibson (1982) "Unit X is lithologically similar to unit VIII and the two are separated only by the post mineralization dike of unit IX. Hence, units VIII and X are considered to be part of the same sequence". Pour cette raison j'ai inclus les échantillons 31-box67 et 32-box68 dans l'unité VIII ce qui simplifie la description lithologique de la portion du forage CY-2a que j'ai analysée. Je n'ai pas d'échantillon de l'unité IX mentionné par Robinson et Gibson (1982).

la roche par l'altération hydrothermale à des températures supérieures à 200 °C. En terme de faciès hydrothermaux, cette température correspond approximativement à la transition zéolites- schiste vert. Les échantillons utilisés ici, étant classifiés dans le faciès zéolites, sont donc à la température limite (déterminée expérimentalement) permettant une fixation du B pendant des processus d'altération hydrothermaux. Il est donc possible que dans le faciès zéolites, le B ait été moins fixé<sup>-1</sup> sur les produits d'altération présents dans ces roches que sur ceux présents dans le faciès des smectites.

Le faciès zéolites contient aussi des smectites qui masquent en partie l'effet de l'altération hydrothermale sur le comportement du B. Afin de mieux faire ressortir l'effet de l'altération hydrothermale, je normalise mes échantillons avec un élément qui ne sera pas influencé par l'altération hydrothermale. L'élément choisi est le Rb. En effet, pour normaliser mes échantillons, j'ai besoin d'un élément dont la concentration augmente en fonction de l'altération et qui est fixé sur les basaltes altérés hydrothermalement au faciès zéolites.

---

<sup>-1</sup>Il faut noter que je discute de fixation du B car comme ces basaltes altérés au faciès zéolites contiennent plus de B que les basaltes frais, il est probable que si le B se libère de la roche (comme le suggère les travaux expérimentaux de Seyfried et al, 1984) pendant l'altération hydrothermale, il est de nouveau fixé lorsque le système se refroidit. Ce point est bien développé dans la prochaine section.

Un élément qui semble répondre à ces conditions est le Rb (d'après les travaux de Hart et al, 1969 et de Ellis et Mahon, 1977). Sa concentration augmente en fonction de l'altération à basse température des basaltes (voir section 3-3). Comme la concentration du B augmente aussi en fonction de l'altération à basse température des basaltes, il existe donc une bonne relation entre le B et le Rb (voir fig. 3-4). Un échantillon pauvre en B est aussi pauvre en Rb tandis qu'un échantillon riche en B est aussi riche en Rb. En général, dans tous les basaltes altérés de la fig. 3-4, le rapport Rb/B est toujours  $\leq 1$ .

Supposons que dans un basalte altéré de la croûte océanique le rapport Rb/B soit élevé ( $>2$ ). Ce rapport peut être difficilement expliqué par un simple processus d'altération à basse température puisque le graphique 3-4 démontre que pour plusieurs basaltes altérés à basse température celui-ci ne dépasse pas 1. De sorte que des rapports élevés Rb/B impliquent peut-être une libération ou une fixation moins importante du B par rapport à celle du Rb. Les expériences de Ellis et Mahon (1967) démontrent que les processus de libération de B sont limités aux cas d'altération hydrothermale. De plus d'après Harder (1974), en général, les "tectosilicates" sont pauvres en B.

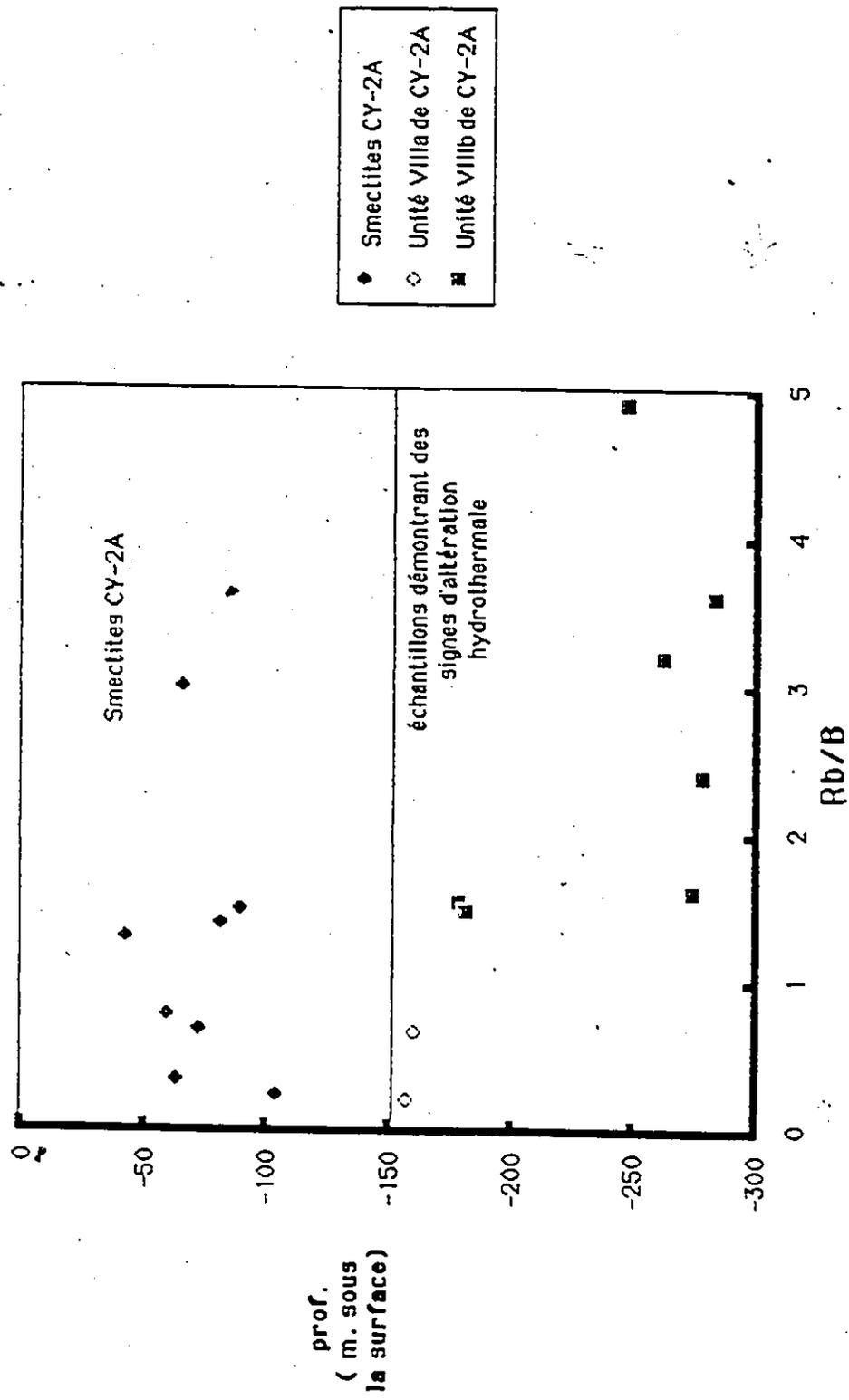
Ainsi des rapports élevés Rb/B semblent être des indicateurs d'altération hydrothermale. A noter que ces rapports élevés sont limités au faciès zéolites seulement puisqu'à des températures plus hautes que 300 °C le Rb est aussi libéré de la roche (Ellis et Mahon, 1967).

Les rapports Rb/B des différents échantillons sont exprimés en fonction de la profondeur, à la fig. 5-2 (les données sont au tableau 5-1). Les teneurs en Rb des échantillons furent fournis par I.Gibson.

Ces rapports sont dans presque tous les cas  $\leq$  1.5 sauf, à l'intérieur de l'unité VIII où l'altération hydrothermale est présente. Dans la partie inférieure de cette unité, (sous la profondeur de 174 mètres) les rapports Rb/B sont tous  $>$  1.5 et atteignent des valeurs de près de 5. Ces rapports élevés sont présents seulement dans cette unité à l'exception d'un échantillon situé dans la partie supérieure du forage.

D'après la description lithologique (International Crustal Research Drilling Group, 1984), l'unité VIII est la seule portion du forage CY-2a qui a subi l'altération hydrothermale. L'unité VIII peut être subdivisée en deux parties. La première portion (l'unité VIIIa) comprend les échantillons 13-box35 et 14-box36 et elle correspond à la partie supérieure de l'unité. La deuxième portion (l'unité VIIIb) caractérise la partie inférieure de l'unité,

Figure 5-2. Profondeur (mètres sous la surface) versus les rapports Rb/B des basaltes d'une partie du forage CY-2a. L'altération hydrothermale est limitée aux échantillons entre 150 m et 300 m de profondeur.



elle comprend les échantillons 15-box 39 à 32-box 68 (voir la note au bas du tableau 5-1 au sujet des échantillons 31-box67 et 32-box68) . De ces deux unités, l'unité VIIIb est celle qui démontre les signes les plus avancés d'altération hydrothermale. Comme l'indique la fig. 5-2 et le tableau 5-1, c'est exactement dans l'unité VIIIb que les rapports Rb/B sont les plus élevés, ce qui reflète très bien l'altération hydrothermale assez avancée de cette unité.

#### - Résumé du comportement du B dans le faciès zéolites

Afin d'examiner le comportement du B lors de l'altération hydrothermale dans le faciès zéolites, j'ai utilisé des échantillons provenant de l'unité VIII du forage CY-2a de Troodos. Les concentrations de B dans les basaltes altérés au faciès zéolites, quoique plus faibles que celles des basaltes altérés à basse température, sont plus élevées que celles des basaltes frais. Un processus de normalisation utilisant un rapport Rb/B, révèle qu'un rapport Rb/B  $>2$  pour un basalte donné indique probablement des conditions d'altération hydrothermale.

La prochaine section traite du comportement du B dans le faciès à schiste vert.

### 5-1-2 Le faciès schiste vert

A des températures de 250 °C à 300 °C les zéolites ne sont plus stables et sont remplacés, entre autres, par l'albite et la chlorite. Ces minéraux marquent la limite inférieure du faciès schiste vert, qui se nomme ainsi à cause de la couleur de la chlorite. Ce faciès persiste jusqu'à des températures  $\approx 500^{\circ}\text{C}$  (Smith, 1981). La plupart des échantillons de basaltes métamorphosés au faciès schiste vert provenant de la croûte océanique actuelle sont recueillis par dragage et, de ce fait, sont aussi affectés par l'altération à basse température. Comme le B est facilement fixé pendant le cycle d'altération à basse température sur les smectites et les oxydes de Fe amorphe (voir chapitre 3) ces échantillons ne reflètent pas vraiment les conditions d'altération hydrothermale. Pour obtenir des données réalistes sur le comportement du B pendant l'altération au faciès schiste vert, j'utilise des échantillons basaltiques provenant de deux ophiolites: soit ceux de Thetford mines et de Troodos. Les basaltes de l'ophiolite de Thetford Mines ont été recueillis par Dr. Yemi Oshin dans le cadre de sa thèse doctorale. Une description complète des échantillons est donnée par Oshin (1981). Ils proviennent de l'unité volcanique inférieure du Lac de L'est de l'ophiolite de Thetford Mines, "lower volcanic unit". Cette unité est caractérisée par un

métamorphisme schiste vert produit par l'altération hydrothermale et elle est similaire au faciès schiste vert que l'on retrouve au dorsale océanique (Oshin, 1981). Certains des échantillons de l'unité schiste vert de l'ophiolite de Thetford Mines sont des basaltes massifs d'autres sont des basaltes en coussins. Ils ne démontrent aucun signe d'altération à basse température. Les minéraux présents dans cette unité sont: albite, chlorite, épidote, calcite, quartz, hématite et magnétite. La chlorite remplace les phénocristaux d'olivine et de plagioclase et le quartz est principalement présent dans des veines, de même que la calcite. L'épidote se présente sous forme de petits cristaux "subrounded" (pour plus de détails sur la minéralogie du faciès schiste vert de Thetford Mines, voir Oshin, 1981, p.46-49 et aussi Oshin et Crocket, 1982). Les échantillons de Troodos sont fournis par W. R. Baragar. Ils proviennent du complexe filonien présent dans le forage CY-4 de l'ophiolite de Troodos. Une description du faciès schiste vert présent dans le forage CY-4 est rapportée par Baragar et al., (1984). Essentiellement, les échantillons utilisés dans cette section sont tous des basaltes altérés au faciès schiste vert.

#### - Résultats et discussion

Les concentrations en B des différents échantillons analysés sont représentées au tableau 5-2. Ces concentrations sont très faibles, la moyenne de ces valeurs étant de 2.0 p.p.m. Il n'y a pas de différence importante entre ces deux ophiolites en ce qui concerne leur contenu en B.

Quoique ces concentrations soient faibles, 2.0 p.p.m., leur moyenne est similaire à celle des basaltes frais, 2.3 p.p.m. Cette observation démontre que l'altération hydrothermale au faciès schiste vert ne change pas la concentration en B de ces roches, par rapport aux basaltes frais.

Ce point requière de plus amples explications. D'après les expériences d'Ellis et de Mahon (pour résumé voir Ellis et Mahon, 1977) et de Seyfried et al (1984), l'altération à haute température (>200 °C) d'un basalte par un fluide hydrothermal résulte en une libération du B de la roche. Ainsi un basalte soumis à une altération à haute température s'appauvrit en B, la roche devient alors la source de B pour le liquide. Le résultat d'une telle altération sera une roche très pauvre en B; elle en sera beaucoup plus pauvre que sa concentration initiale  $\approx 2.3$  p.p.m., la concentration en B des basaltes frais. Aussi, Staudigel et al (1984) rapportent que les fluides hydrothermaux du 21 degré Est contiennent 5.5 p.p.m. de B, une concentration plus élevée que celle de l'eau de mer (4.5 p.p.m.). Selon ces

Tableau 5-2

## Concentrations du B dans les basaltes altérés au facies schiste vert

* de l'échantillon	ophiolite Thetford Mines	ophiolite Troodos	[B] p.p.m.
9LB-4B	✓		2.2
9LB-4C	✓		1.1
9LB-4A	✓		2.0
9LB-4J	✓		1.3
9LB-4M	✓		1.4
9LB-4L	✓		1.1
9LB-4G	✓		1.0
3-S-BA		✓	2.9
1-S-BA		✓	1.5
4-S-BA		✓	3.1
2-S-BA		✓	1.7
5-S-BA		✓	2.6
6-S-BA		✓	2.9
7-S-BA		✓	2.7
8-S-BA		✓	2.5
9-S-BA		✓	1.1
10-S-BA		✓	2.8

-les échantillons de Thetford Mines proviennent de Oshin (1981)

-les échantillons de Troodos proviennent de Baragar et al. (1984)

auteurs, c'est une libération du B de la roche qui produit cet enrichissement, ce qui se reflète par une concentration relativement élevée de B dans le fluide hydrothermal. Les échantillons utilisés dans cette section sont tous altérés au faciès schiste vert, ce qui correspond à des températures d'altération entre 250 °C et 500 °C. D'après les conclusions des travaux de Ellis et Mahon (1977) et de Staudigel et al. (1984), ces roches doivent être plus pauvres en B que les basaltes frais. Les résultats de cette étude indiquent que les roches altérées au faciès schiste vert contiennent des concentrations en B similaires à celles des basaltes frais.

Il est possible d'expliquer cette observation selon deux hypothèses. 1) Il n'y a pas de perte de B de la roche pendant l'altération hydrothermale. Ainsi les concentrations en B de ces roches ne varient pas avant et après l'altération hydrothermale. A noter que cette hypothèse n'exclut pas que les teneurs en B peuvent augmenter dans les schistes vert après le cycle d'altération hydrothermale (voir deuxième hypothèse). 2) Il y a un relâchement du B pendant l'altération hydrothermale mais celui-ci est de nouveau fixé lorsque le système se refroidit. La première hypothèse est la plus simple et donc la plus attrayante, cependant elle s'oppose aux travaux antérieurs sur le comportement du B pendant l'altération hydrothermale.

pour l'instant il n'est pas possible de développer davantage cette hypothèse.

Selon la deuxième hypothèse lorsque la roche est en contact avec un fluide froid contenant une certaine concentration de B, il est possible que certains minéraux présents dans l'assemblage schiste vert puissent fixer du B de façon similaire à l'altération à basse température. Un des minéraux susceptible de fixer du B pendant l'altération à basse température est la chlorite. Une cartographie aux particules alpha de spilites riches en B provenant des alpes démontre que ce minéral est très riche en B (Marilyn Truscott, communication personnelle). De plus Harder (1970), dans son résumé sur le B, rapporte des concentrations en B jusqu'à 50 p.p.m. dans la chlorite. Les micas aussi sont riches en B (Harder, 1974). Les basaltes altérés au faciès schiste vert contiennent donc des minéraux (la chlorite et les micas) qui peuvent fixer du B lorsque le système refroidit.

Ainsi selon la deuxième hypothèse pour juger de l'importance de l'altération hydrothermale sur le comportement du B, il faut regarder l'effet total de l'altération, non seulement l'altération à haute température près des dorsales, mais aussi l'effet subséquent de l'altération à basse température loin de la dorsale. Dans ce cas une comparaison des concentrations en B des basaltes schiste vert à celle des basaltes frais indique qu'il n'y a aucune

différence de concentration. Ainsi la quantité de B probablement libérée est égale à la quantité de B fixée pendant l'altération à basse température subséquente à l'altération hydrothermale.

Je crois que la concentration de B possiblement fixée pendant un cycle d'altération à basse température peut refléter d'une certaine façon le rapport eau/roche du système. Dans les cas où ce rapport est élevé, la quantité de B ayant accès au système est importante. La quantité fixée sur la roche sera alors plus élevée que dans les cas où ce rapport est petit. Les spilites des Alpes Françaises, avec des concentrations en B de 60 p.p.m., semblent être un bon exemple de rapport eau/roche élevé. La section 5-2 traite de ces spilites.

#### - Résumé du comportement du B dans le faciès schiste vert

La concentration en B dans des échantillons basaltiques altérés au faciès schiste vert est similaire à celle des basaltes frais. Les résultats expérimentaux de la littérature (ex. Seyfried et al., 1984), suggèrent que ce matériel doit être plus pauvre en B que les basaltes frais. Afin d'expliquer mes résultats, je propose deux hypothèses:

- 1) le B n'est pas relâché pendant l'altération hydrothermale,

2) il y a relâchement du B pendant l'altération hydrothermale, cependant le B se fixe sur les roches du faciès schiste vert lorsque le système se refroidit. Ce qui augmente leurs concentrations en B au niveau de celles des basaltes frais.

### 5-1-3 Le faciès amphibolite

Ce faciès succède au faciès schiste vert à des températures  $\approx 500^{\circ}\text{C}$  (Smith, 1981). Il n'est présent que dans la partie profonde de la croûte océanique. Les roches affectées par ce type de métamorphisme sont des intrusives. Jusqu'à présent, ce faciès n'a pas été échantillonné dans le plancher océanique actuel. Les informations minéralogiques et chimiques de ce faciès proviennent donc d'ophiolites.

Dans mon cas, je ne possède qu'un seul échantillon affecté par ce type de faciès. Il a été recueilli par Oshin dans son étude sur l'ophiolite de Thetford Mines. Il s'agit d'un cumulat de gabbros (9CG-4E), dont la concentration en B est de 1.9 p.p.m. Quoique Oshin ait recueilli plus de quatre cumulats de gabbros, certains de ces échantillons sont aussi serpentinisés, ce qui, comme je le décris plus loin, augmente leurs concentrations en B.

Il n'est pas possible de conclure adéquatement sur le comportement du B dans ce faciès étant donné le nombre limité de données.

### 5-2 Les spilites des Ecrins-Pelvoux (Alpes Françaises): un cas particulier

Dans la discussion sur le comportement du B lors de l'altération hydrothermale dans le faciès schiste vert, je propose l'idée que lorsque le système se refroidit, le B se fixe sur certains minéraux du faciès schiste vert. La concentration finale en B de la roche est alors dépendante de la concentration en B dans le fluide, de même que la quantité de fluide en contact avec la roche. Ce dernier paramètre est semblable au rapport eau/roche souvent rapporté dans la littérature sur les systèmes hydrothermaux (Mottl, 1983).

Si cette hypothèse est vraie, il serait possible de trouver des roches du faciès schiste vert, très riches en B. De tels échantillons existent dans les Alpes Françaises. Les échantillons ont été fournis par G. Buffet, ils proviennent de la coulée Combé-Bonne, dénotée par l'abréviation CB par Buffet (1981). Les échantillons utilisés ici proviennent des coulées spilitiques, dans lesquelles la "peridotite est toujours entièrement

pseudomorphosée en chlorite et/ou en carbonate<sup>-1</sup> aussi "l'ensemble est presque totalement oblitéré par une paragenèse hydrothermale de basse température à albite, chlorite, calcite et hématite, tout à fait caractéristique des spilites au sens descriptif du terme accepté par Cann (1969) ou Vallance (1974)<sup>-2</sup>. Une description minéralogique générale de ces échantillons est donnée par Buffet (1981) aux pages 15 à 70. Dans le cadre de cette étude, les spilites sont définis, comme des roches basiques altérées riches en chlorite, albite, hématite et carbonate (Shaw et al., 1977). Les contenus en B de seize spilites sont étudiés.

#### - Résultats et discussion des résultats

Le tableau 5-3 présente les contenus en B de ces roches. Ces roches sont très riches en B,  $13 < B < 61$ , ce qui est surprenant pour des échantillons altérés au faciès schiste vert. Une comparaison des concentrations de B dans les spilites des Ecrins-Pelvoux et de celles des spilites (car d'après la définition de spilites, données dans cette étude, les schistes verts de Troodos et de Thetford Mines sont des spilites) de Troodos et de Thetford Mines,

-1 Buffet, 1981, p. 12

-2 Buffet, 1981, p. 12

Tableau 5-3

## Contenu en B des spilites des Alpes Françaises

# de l'échantillon	[B] p.p.m.
CB-2A	35
CB-2B	25
CB-2D	44
CB-2F	21
CB-2J	20
CB-2L	49
CB-2M	43
CB-2O	33
CB-2P	55
CB-2R	61
CB-2T	42
CB-2U	51
CB-5A	23
CB-5B	22
CB-5C	17
CB-7A	13

souligne une différence fondamentale entre ces deux systèmes. Les spilites des Ecrins-Pelvoux sont très riches en B ( $\approx 30$  p.p.m.), alors que les spilites des ophiolites de Thetford Mines et de Troodos en sont très pauvres ( $\approx 2$  p.p.m., tableau 5-2).

Si l'on accepte que ces roches sont formées par l'altération hydrothermale d'un basalte, comme beaucoup d'études récentes sur les spilites semblent le démontrer (par ex. Moody et al., 1983, Mottl, 1983, Shaw et al., 1977) les spilites des Ecrins-Pelvoux sont un cas particulier. En effet, les études expérimentales indiquent que le B, pendant l'altération du type faciès schiste vert, est libéré de la roche. De sorte que les roches spilitiques doivent être très pauvres en B.

Un enrichissement en B dans ces roches est possible si:

- 1- celles-ci sont dans un environnement permettant de créer un fluide hydrothermal très riche en B.
- 2- le rapport eau/roche du système est élevé.
- 3- il y a fixation du B, en proportion à sa concentration dans le fluide en contact avec la roche, lorsque le système se refroidit.

Les environnements sédimentaires sont propices à la création d'un fluide hydrothermal riche en B. C'est particulièrement évident lorsqu'on

examine les résultats de Ellis et Mahon (1977) concernant un système géothermal situé dans un environnement sédimentaire (Ngawha). Dans ce cas, Ellis et Mahon rapportent des concentrations en B dans le fluide à 225°C de plus de 800 p.p.m de B. Les spilites des Ecrins-Pelvoux sont aussi associées avec des roches sédimentaires (Buffet, 1981). Ainsi, ces spilites sont peut-être formées par l'entremise d'un fluide chaud riche en B. Lorsque le système refroidit, le B peut se fixer sur la phase solide et probablement s'incorporer dans le réseau cristallin de la chlorite (voir section 6-2).

Une autre condition qui semble essentielle à la création de roches spilitiques riches en B, est la quantité de fluide en contact avec la roche. Cette quantité est reflétée par le rapport eau/roche du système. Si ce rapport est petit, la quantité de B disponible pour la fixation est aussi petite. Par contre, si ce rapport est élevé, la quantité de B disponible pour la fixation est plus importante, ce qui se traduit par des concentrations de B plus élevées dans la roche. Les données dont je dispose sur ces roches ne me permettent pas de conclure sur le rapport eau/roche du système.

Les spilites des Ecrins-Pelvoux sont aussi riches en carbonates ( $\leq 25\%$ ). Ces concentrations élevées peuvent s'expliquer dans la même ligne d'idée; soit par un lavage des carbonates des roches sédimentaires avec un

fluide chaud. Ces carbonates sont alors transportés dans ce fluide jusqu'au moment où un refroidissement du système provoque leur précipitation sur les roches qui les entourent.

Dans le cas des spilites de Thetford Mines et de Troodos, ces roches sont très pauvres en B.

Les conclusions de la thèse d'Oshin (1981) soulignent le peu de circulation hydrothermale de l'ophiolite de Thetford Mines, soit un rapport eau/roche faible. Cette condition ne permet pas le transport de quantité importante de B.

Les concentrations faibles en B ( $\approx 2$  p.p.m.) des schistes verts de l'ophiolite de Troodos reflètent peut-être des conditions d'altération hydrothermale par un fluide relativement pauvre en B.

Dans le prochain chapitre, les spilites des Ecrins-Pelvoux sont soumises à des extractions qui permettent d'obtenir des renseignements sur les sites de rétention du B.

#### - Résumé sur le comportement du B dans les spilites Françaises

Les spilites Françaises sont riches en B  $\approx 40$  p.p.m. Si l'on admet que ces roches sont produites par l'altération hydrothermale, leurs

concentrations élevées en B indiquent probablement que le B se fixe sur des minéraux du faciès schiste vert lorsque le système se refroidit. Ces concentrations élevées reflètent une altération par un fluide riche en B et des rapports eau/roche élevés. Par contre, les spilites de Troodos et de Thetford Mines se caractérisent par des concentrations faibles en B semblables à celles des basaltes frais. Dans ce cas, les concentrations faibles en B suggèrent peut-être un rapport eau/roche petit et des concentrations faibles en B dans le fluide responsable de l'altération des basaltes de Troodos et de Thetford Mines.

### 5-3 Le B dans les roches ultramafiques de la lithosphère océanique

L'altération des couches ultramafiques du plancher océanique produit des serpentinites qui sont riches en B ( $\approx 80$  p.p.m., Thompson et Melson, 1970).

Afin d'étudier les effets de la serpentinitisation sur le comportement du B, j'ai analysé des échantillons provenant de l'ophiolite de Thetford Mines et deux serpentinites forées dans le plancher océanique actuel. Le choix des échantillons de l'ophiolite de Thetford Mines se base sur deux critères.

Premièrement, d'après, entre autres, Laurent (1977), il y a deux épisodes de serpentinisation dans l'ophiolite de Thetford, l'une est d'origine océanique alors que l'autre est de nature continentale. Les dunites sont serpentinisées en milieu océanique alors que les harzburgites le sont en milieu continental. Pour cette raison, j'ai surtout utilisé les serpentinites des cumulats de dunites.

Deuxièmement, Oshin (1981) a classifié certains de ces échantillons de dunites selon leurs degrés de serpentinisation. J'ai utilisé les échantillons provenant de cette classification afin d'évaluer les variations des concentrations en B en fonction du degré de serpentinisation.

Une description pétrographique générale des cumulats de dunites et des échantillons d'harzburgites de Thetford Mines est disponible dans Oshin et Crocket (1982). En bref, les cumulats de dunites contiennent surtout de l'olivine et des "accessoires" comme la chromite et le clinopyroxène. L'olivine est altérée en minéraux de la serpentinite. Le clinopyroxène est la diopside, celle-ci est communément altérée en talc et en tremolite. Les serpentinites présentes sont, surtout la lizardite et la chrysotile.

Les minéraux principaux présents dans l'harzburgite sont: l'olivine (forsterite), l'orthopyroxène (enstatite) et la chromite. L'harzburgite est

serpentinisée et comprend surtout de la chrysotile (pour plus d'informations sur ces échantillons voir Oshin, 1981 p. 26-28; p. 40-44 et aussi Oshin et Crocket, 1982).

Les échantillons du plancher océanique contemporain proviennent du site 334 du D.S.D.P. Il s'agit des échantillons 334-22-2-80-82 et 334-23-2-78-82. D'après Clarke et Loubat (1977) l'échantillon 334-22-2-80-82 est une péridotite et contient: olivine> clinopyroxène> orthopyroxène> chromite(trace)> plagioclase(trace); l'olivine et l'orthopyroxène sont partiellement serpentinisées. Symes et al. (1977) indiquent que l'échantillon 334-22-2-80-82 contient des traces de plagioclase partiellement altéré à un argile ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), de même que des oxydes de fer dans la serpentinite. L'échantillon 334-23-2-78-82 est aussi une péridotite et est caractérisé par: olivine> orthopyroxène> plagioclase> chromite (trace)> L'olivine et l'orthopyroxène sont complètement serpentinisées et le plagioclase est "rodingitized" (Clarck et Loubat, 1977). Symes et al. (1977) rapportent que l'échantillon 334-23-2-78-82 contient des oxydes de fer provenant de l'altération du spinel.

#### - Résultats et discussion des résultats

Avant de discuter du comportement du B lors de l'altération des roches ultramafiques océaniques, j'examine la concentration du B dans les roches ultramafiques fraîches. Etant donné que le B est un élément incompatible, i.e. qu'il a tendance à demeurer dans le magma, les roches ultramafiques qui sont les premières à cristalliser dans les sections profondes de la lithosphère océanique contiendront peu de B. En fait, elles sont plus pauvres en B que les basaltes frais.

Dans une série de péridotites continentales très fraîches, les concentrations de B sont plus petites que 0.5 p.p.m. (Mike Higgins communication personnelle). Comme ce sont les seuls échantillons de péridotite fraîche que j'ai à ma disposition, je suppose que ces concentrations indiquent les contenus en B des couches ultramafiques fraîches du plancher océanique. Le tableau 5-4 ainsi que la fig. 5-3 présentent les concentrations de B de dunites et d'harzburgites serpentinisées de Thetford Mines, ainsi que de deux serpentinites provenant du plancher océanique actuel. Ces données indiquent qu'en général les serpentinites sont riches en B.

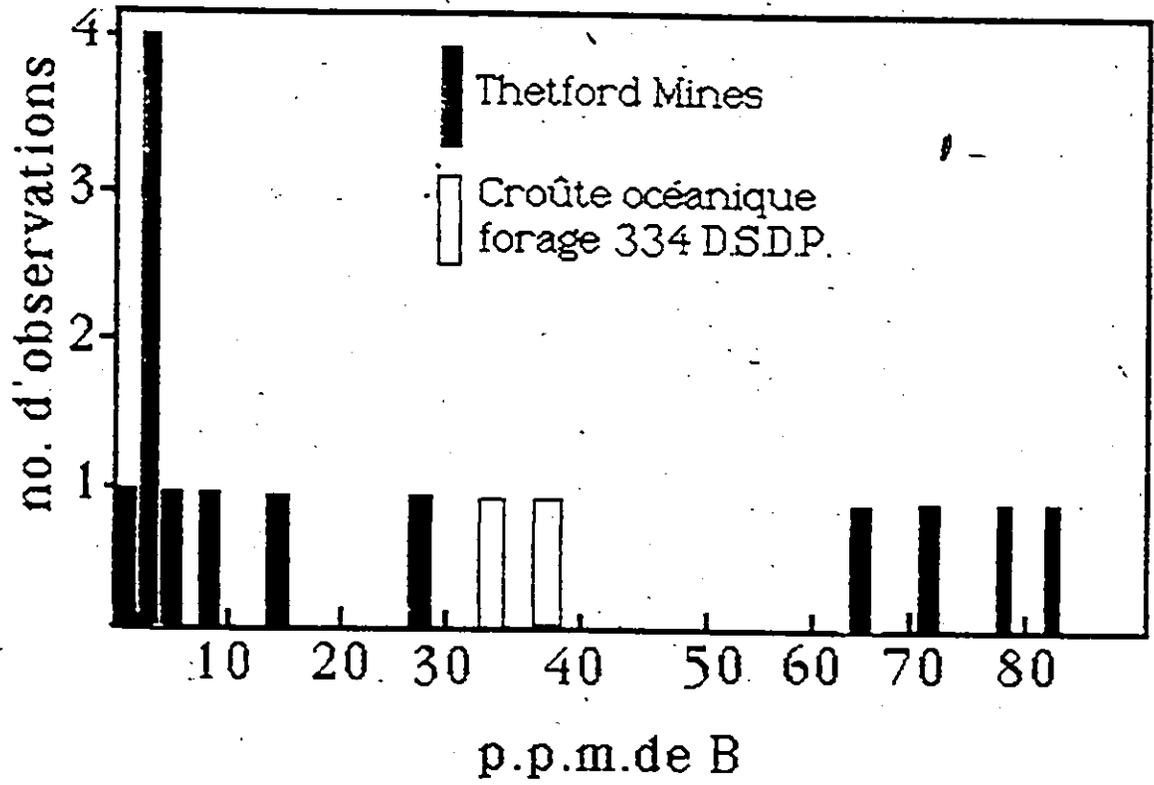
Les résultats du tableau 5-4 indiquent que la serpentinisation produit une augmentation du contenu en B de ces roches. La concentration moyenne en B des dunites de Thetford et de deux serpentinites du D.S.D.P. est de 32

Tableau 5-4

Les teneurs en B dans des serpentinites à différents stades d'altération

# de l'échantillon	[B] p.p.m.
ophiolite de Thedford Mines, cumulats de dunite	
CCD-3C	2.6
CCD-3A	1.4
CCD-3B	2.2
SU-6A	74
9CD-7C	29
9CD-6C	79
9CD-7B	4.2
CCD-4A	62
9CD-7A	2.7
CCD-4D	81
ophiolite de Thedford Mines, harzburgites	
MPH-1C	2.6
MPH-2A	14
MPH-2B	7.3
Serpentinite du plancher océanique actuel	
334-22-2-80-82	32
334-23-2-78-82	38

Figure 5-3. Distribution du B dans des serpentinites de Thetford Mines et de la croûte océanique.



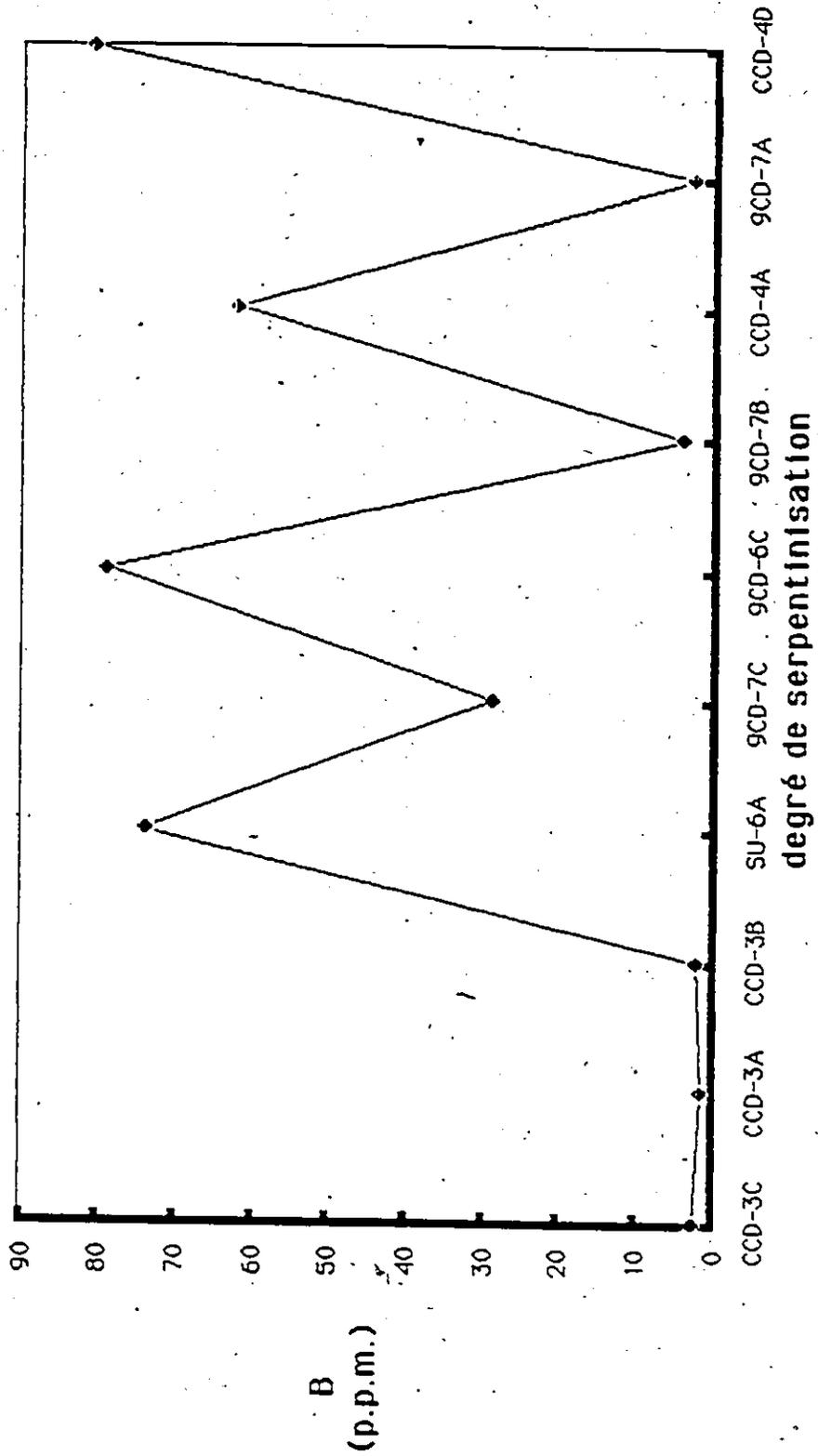
p.p.m. Cette concentration est très supérieure à celle des roches ultramafiques fraîches à 0.5 p.p.m.

Les dunités serpentinisées sont classées selon leurs degrés de serpentinisation à la fig. 5-4. Cette classification fut établie par Oshin (1981), elle est basée sur un examen microscopique de lames minces. D'après cette classification, le degré de serpentinisation augmente, sur la fig. 5-4, de gauche vers la droite. Les résultats de la fig 5-4 démontrent qu'il n'y a pas de relation entre les concentrations en B et le degré de serpentinisation des dunités.

Les concentrations élevées en B des serpentinites océaniques sont connues depuis longtemps (ex. Thompson et Melson, 1970). Les travaux de Wender et Taylor (1973) et de Sakai et Tsitsumi (1978) soulignent que le fluide responsable de la serpentinisation est probablement de l'eau de mer. Les travaux expérimentaux de Seyfried et Dibble (1980), de Janecky et Seyfried (1980) soulignent que la fixation du B, à partir de l'eau de mer, sur les serpentinites, est possible et dépend des caractéristiques physico-chimiques du fluide. Ainsi, il est probable que la source en B des serpentinites proviendrait originellement de l'eau de mer.

A mon avis, l'un des points importants des travaux expérimentaux

Figure 5-4. Les concentrations en B de différents cumulats de dunites de Thetford Mines classés selon leur degré de serpentinitisation.



de Seyfried et Dibble (1980), Janecky et Seyfried (1980) est que l'enlèvement du B du fluide est drastique lorsque la température du système décroît. Comme le soulignent Seyfried et al. (1984), ce point indique peut-être que la fixation du B sur les serpentinites reflète un processus similaire à l'enlèvement du B pendant l'altération à basse température de la croûte océanique. Dans le prochain chapitre, quatre des serpentinites de Thetford Mines et deux serpentinites du plancher océanique contemporain sont soumises à des extractions permettant d'étudier la mobilité du B dans ces échantillons, qui à son tour reflète les sites de fixation du B dans ces roches.

- Résumé sur le comportement du B pendant la serpentinisation

J'ai déterminé les concentrations de B dans les serpentinites. Ces concentrations sont élevées et ne semblent pas dépendantes du degré de serpentinisation de l'échantillon. Le fluide responsable de la serpentinisation est probablement de l'eau de mer, à l'origine, qui servirait aussi comme source de B pour les serpentinites.

#### 5-4 Conclusions sur le comportement du B pendant l'altération hydrothermale

L'altération hydrothermale produit différents faciès dans la lithosphère océanique. L'analyse des contenus en B d'échantillons provenant de ces différents faciès révèlent des caractéristiques importantes du comportement du B. Ces caractéristiques ont des impacts aussi bien du point de vue global du cycle du B dans les océans que sur des points plus spécifiques impliquant la fixation du B sur certains minéraux.

Les sections 5-1, 5-2, 5-3 de ce chapitre indiquent que, de façon générale, tous les échantillons altérés hydrothermalement contiennent plus de B que les basaltes frais. Cette observation est très importante en ce qui concerne le budget géochimique du B ( voir la discussion de la section 4-1-2, et le chapitre 5).

A l'exception des spilites françaises, les serpentinites sont les échantillons les plus riches en B avec des concentrations moyennes  $\approx 30$  p.p.m. de B. Les échantillons les plus pauvres sont ceux du faciès schiste vert qui possèdent en moyenne  $\approx 2$  p.p.m. de B (la même que les basaltes frais). Les spilites des Alpes Françaises sont très riches en B et reflètent

probablement un cas particulier d'altération hydrothermale se produisant dans un système sédimentaire avec un rapport eau/roche très élevé (voir la discussion de la section 4-2 ).

## CHAPITRE 6

# ETUDES DE LA MOBILITE DU B DANS DES SPILITES ET DES SERPENTINITES

Ce chapitre présente des données sur la mobilité du B dans: seize spilites Françaises provenant du massif des Ecrins-Pelvoux, deux serpentinites du plancher océanique contemporain et dans quatre serpentinites de l'ophiolite de Thetford Mines. Ces études sur la mobilité du B se basent sur la réaction de différents liquides avec la roche sous forme de poudre. La poudre est extraite successivement avec différents liquides réactionnels dont le pouvoir corrosif augmente graduellement. Ces données sur la mobilité du B permettent d'obtenir des informations sur les sites de fixation du B dans ces roches. Par exemple, dans le chapitre 4, j'utilise une extraction séquentielle pour déterminer les sites de rétention du B dans les basaltes altérés à basse température. De façon similaire au chapitre 4, l'extraction séquentielle est utilisée pour étudier la mobilité du B dans des spilites et des serpentinites.

Il faut noter que dans le cas des études de mobilité du B des

basaltes altérés à basse température (chapitre 4), des mécanismes de fixation du B sont disponibles dans la littérature, ainsi les résultats de l'extraction séquentielle permettaient de relier ces mécanismes aux sites de fixation du B (voir chapitre 4, section 4-1). Par contre, les mécanismes de fixation du B dans les spilites et les serpentinites ne sont pas connus; de sorte que les résultats des extractions seront interprétés en deux grandes catégories. Le B facilement lavable de la poudre sera relié à des sites de rétention du B à faible énergie similaire aux sites de surface des argiles. Le B fortement lié impliquant des liquides extractifs corrosifs pour permettre son relâchement de la poudre sera associé à des sites de rétention à forte énergie reflétant probablement une incorporation du B dans la structure cristalline de certains minéraux. Les différentes étapes de l'extraction séquentielle sont décrites au chapitre 2, section 2-3. Examinons pour commencer la mobilité du B dans les spilites du Pelvoux.

#### 6-1 Etude de la mobilité du B dans les spilites du Pelvoux (France)

Ces échantillons sont décrits brièvement à la section 5-2. Cette description n'est pas répétée ~~ici~~. La concentration en B de ces échantillons a

déjà été discutée à la section 5-2. Les spilites sont soumises à une première extraction avec NaOAc 1 M ajusté à pH 5 (qui permet de dissoudre les carbonates, Tessier et al 1979). Cette extraction est suivie d'une deuxième extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0.04 M dans HOAc 25%.

#### 6-1-1 Résultats et discussion des résultats

##### - l'extraction avec NaOAc 1 M ajusté à pH 5, dissolution des carbonates

Les résultats de cette extraction sont au tableau 6-1. La concentration en B des différents échantillons augmente après l'extraction. Cette extraction permet de dissoudre les carbonates (Tessier et al, 1979). A l'aide du facteur de concentration (expliqué au tableau 6-1), la concentration en B est normalisée (c.n.: concentration normalisée) pour enlever les effets de la perte des carbonates de l'échantillon.

En effet, il semble que l'enlèvement de l'échantillon des carbonates enrichi l'échantillon en B; son poids diminue, mais non la quantité de B qu'il contient. La concentration en B de l'échantillon après l'extraction est divisée par le facteur de concentration. Ce calcul permet de comparer les concentrations en B avant et après l'extraction. Au tableau 6-1, les concentrations, après normalisation (c.n.), indiquent que la concentration du

Tableau 6-1

Effets de l'extraction avec NaOAc sur les concentrations de B dans les spilites

* de l'échantillon	[B] initiale p.p.m.	[B] après NaOAc p.p.m.	f.c.	c.n. <sup>1</sup> p.p.m.	$\Delta[B]$ p.p.m.
CB-2A	35	42	1.1858	35	0
CB-2B	25	31	1.1567	26	-1
CB-2D	44	58	1.2758	46	-2
CB-2F	21	25	1.1636	22	-1
CB-2J	20	25	1.1501	21	-1
CB-2L	49	59	1.1838	50	-1
CB-2M	43	51	1.1806	43	0
CB-2O	33	44	1.2571	35	-2
CB-2P	55	61	1.1246	54	1
CB-2R	61	70	1.1686	60	1
CB-2T	42	47	1.0861	43	-1
CB-2U	51	59	1.1296	52	-1
CB-5A	24	26	1.1491	23	1
CB-5B	22	26	1.1941	21	1
CB-5C	17	22	1.2067	18	-1
CB-7A	14	15	1.0001	15	-1

c.n.: concentration normalisée (voir texte section 6-1 et tableau 4-2 pour explications au sujet de ces concentrations).

[B] initiale: les teneurs en B de ces échantillons avant les extractions.

[B] après NaOAc: les teneurs en B de ces échantillons après une extraction avec NaOAc qui permet de dissoudre les carbonates (cette extraction est décrite à la section 2-2).

f.c.: facteur de concentration, permet de normaliser les concentrations en B à partir des variations en poids des échantillons. Il est défini par: le poids d'un échantillon donné avant l'extraction/poids du même échantillon après l'extraction. Je ne l'ai indiqué que dans ce tableau à titre d'exemple. Dans les autres tableaux présentant des données sur les extractions séquentielles, je n'ai pas inclus ce facteur afin de sauver de l'espace.

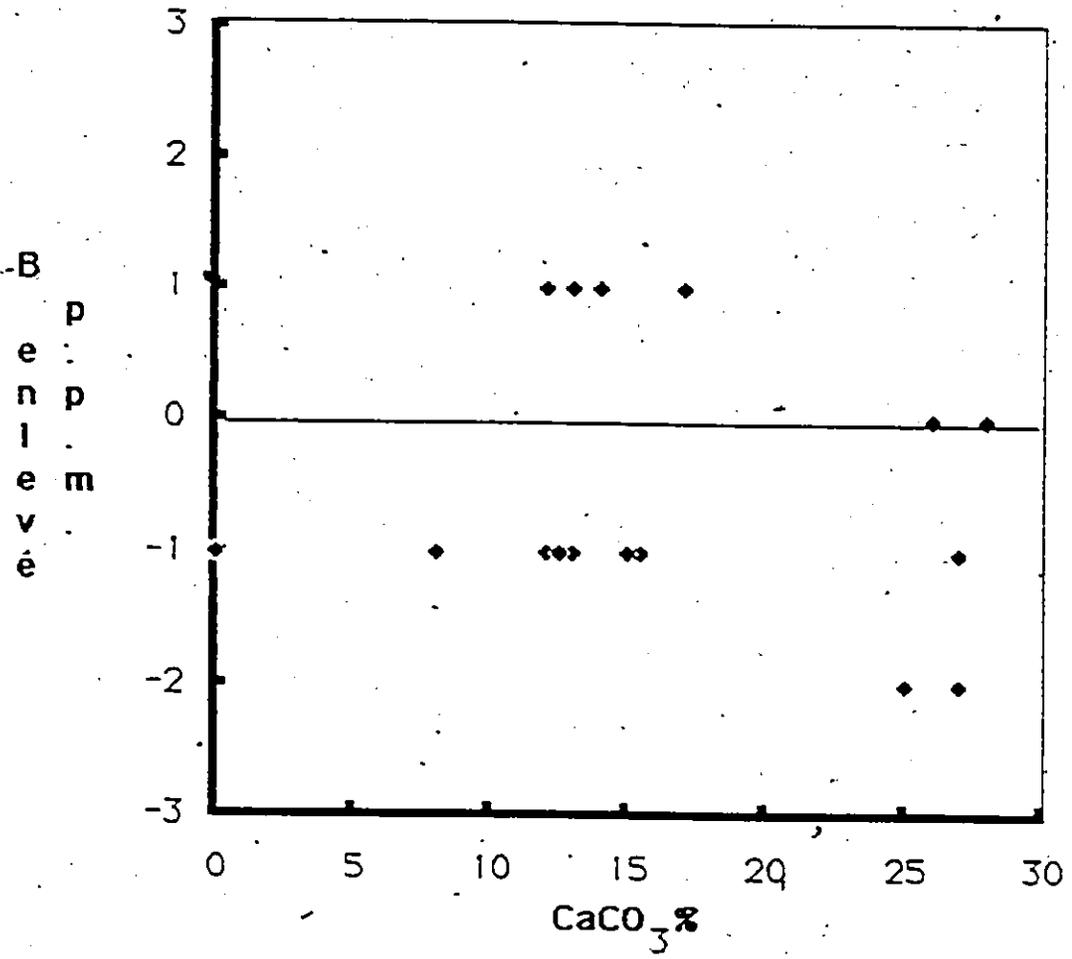
B ne varie pas lorsque l'on enlève les carbonates.

Les résultats de l'extraction démontrent très bien que les carbonates agissent comme un diluant en ce qui concerne le B. Ces résultats sont aussi présentés au graphique 6-1. Sur cette figure, la variation des concentrations en B (avant et après l'extraction) est portée en fonction de la concentration en carbonates de l'échantillon. Les contenus en carbonates des échantillons proviennent de Buffet (1981). Les seuls écarts du zéro que ce graphique indiquent, de même que les valeurs négatives du tableau 6-1, sont occasionnés par les erreurs analytiques produites par l'extraction séquentielle et la méthode d'analyse. Les données de la littérature suggèrent que les carbonates sont pauvres en B (Harder, 1974). Ces données concordent avec mes résultats.

Pour être tout à fait certain que l'extraction enlève la plus grande partie des carbonates présents, je compare la perte en poids de l'échantillon à son contenu en carbonates. A noter que cette perte en poids de l'échantillon reflète le contenu en carbonates. Si l'extraction fonctionne bien, il doit y avoir une relation entre la perte de poids et la concentration en carbonates. Les échantillons riches en carbonates seront ceux qui démontreront les plus grandes variations de poids après l'extraction. Cette

Figure 6-1. Les concentrations en B (p.p.m.) enlevées par l'extraction des carbonates des spilites (des Ecrins-Pelvoux, France) versus leurs contenus en

$\text{CaCO}_3$ .



relation est examinée au tableau 6-2. Les variations en poids de l'échantillon corrélient relativement bien avec les contenus en carbonates.

- extraction avec 0.04 M  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  dans HOAc 25% enlèvement du Fe amorphe

Les spilites que j'utilise sont très riches en hématites et peuvent être aussi riches en oxydes amorphes. Comme les oxydes de Fe amorphes sont d'excellents absorbants du B, les spilites sont soumises à une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.04 M dans HOAc 25 % qui enlève le Fe amorphe (Tessier et al. 1979). Cette extraction permet d'apprécier la quantité de B liée à ces oxydes. L'analyse du contenu en Fe de la phase liquide après l'extraction permet de comparer la quantité de B enlevée à la quantité de Fe amorphe possiblement présente sur la roche. La méthode d'analyse du Fe est décrite dans l'appendice 3. Les résultats de l'extraction sont données au tableau 6-3.

Ils démontrent que peu de B est enlevé par l'extraction du Fe amorphe. En effet, la quantité maximum enlevée est de 8 p.p.m. (14%) et la quantité moyenne pour tous les échantillons est de 4 p.p.m. Les concentrations du Fe dans le liquide extractif sont aussi très faibles, la

Tableau 6-2

Comparaison entre les pertes de poids des spilites et leurs contenus en carbonates

*de l'échantillon	$\Delta$ poids %	CaCO <sub>3</sub> %
CB-2A	16	26
CB-2B	14	15
CB-2D	22	27
CB-2F	14	12
CB-2J	13	15
CB-2L	16	27
CB-2M	15	28
CB-2O	21	25
CB-2P	11	13
CB-2R	15	17
CB-2T	8	8
CB-2U	12	13
CB-5A	13	13
CB-5B	16	14
CB-5C	14	15
CB-7A	0	0

-les contenus en carbonates proviennent des données de Buffet (1981).

-les pertes de poids représentent les variations de poids des échantillons entre deux extractions successives.

Tableau 6-3

Effet de l'extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  sur les concentrations en B dans les spilites

# de échantillon	[B] après NaOAc p.p.m.	[B] après $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ p.p.m.	c.n. <sup>1</sup> p.p.m.	$\Delta$ [B] p.p.m.	$\Delta$ [B] %	[Fe] p.p.m.
CB-2A	42	42	38	4	10	115
CB-2B	31	28	26	5	13	200
CB-2D	58	52	50	8	14	150
CB-2F	25	22	21	4	16	200
CB-2J	25	22	21	4	16	225
CB-2L	59	58	53	6	10	80
CB-2M	51	51	46	5	10	70
CB-2O	44	40	38	6	14	160
CB-2P	61	58	56	5	8	130
CB-2R	70	69	67	3	4	105
CB-2T	47	45	43	4	9	80
CB-2U	59	57	55	4	7	45
CB-5A	26	23	23	3	12	100
CB-5B	25	23	22	3	12	85
CB-5C	21	19	19	2	10	100
CB-7A	14	12	12	2	14	265

<sup>1</sup> c.n.: concentration normalisée, (voir section 4-2-1-2-1 et tableau 3-2 pour explications de cette concentration).

[B] après NaOAc: les teneurs en B de ces échantillons après une extraction avec NaOAc (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ : les teneurs en B des échantillons après une extraction avec NaOAc et une extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[Fe]: mesures du Fe dans les liquides ayant servi à l'extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.01 M. (voir appendice 3 pour méthode d'analyse)

moyenne est de 130 p.p.m.

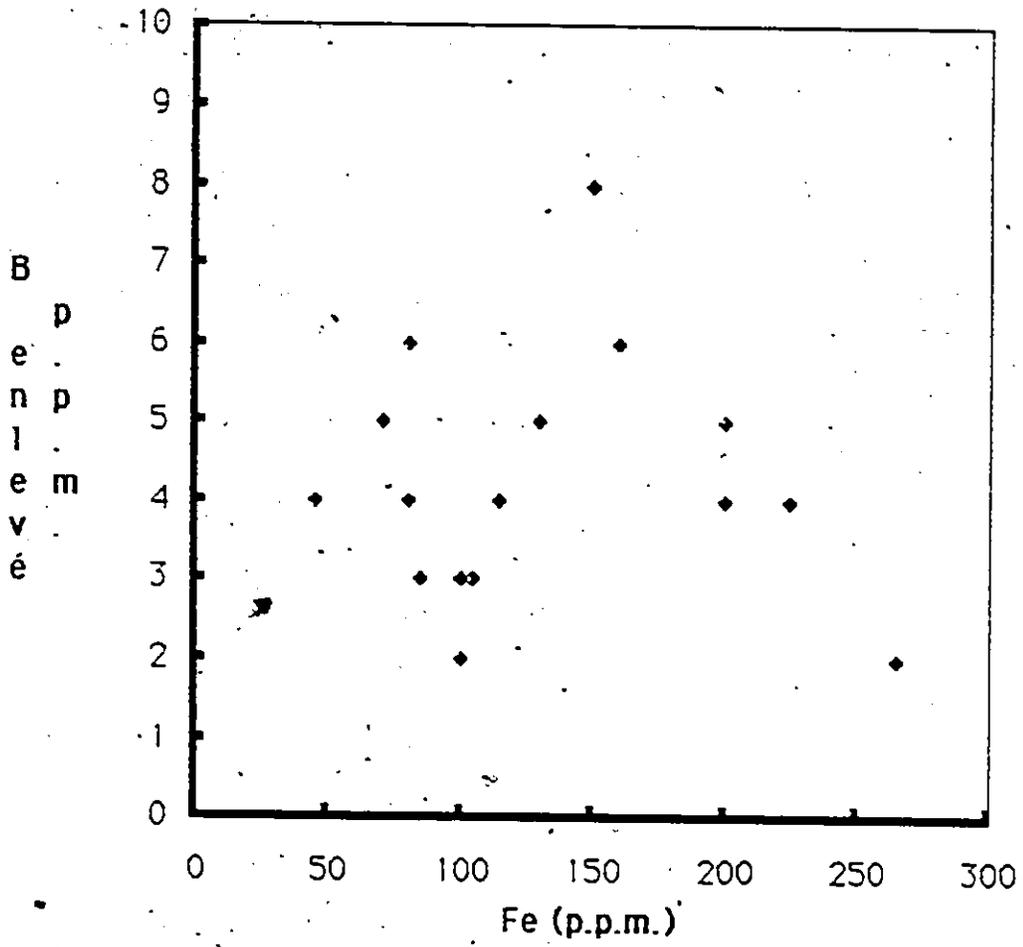
Les résultats du tableau 6-3 indiquent que dans le cas des spilites, il y a très peu de B associé au Fe amorphe. Les quantités de B enlevées par l'extraction sont portées en graphique versus le contenu en Fe du liquide extractif, à la figure 6-2. Celle-ci démontre qu'il n'existe pas de corrélation entre ces deux paramètres.

Si l'on compare les quantités de B perdues jusqu'à présent dans les spilites (max. 16%), avec celles perdues à la même extraction dans le cas des basaltes altérés à basse température (soit un maximum de 76%, voir tableau 4-5), il est probable que le B soit fortement associé à une phase minéralogique qui n'est pas attaquée par l'extraction enlevant le Fe amorphe. En fait, aucune des extractions effectuées jusqu'à présent n'a libéré des quantités appréciables de B.

Etant donné que l'extraction séquentielle démontre que, dans ce cas, le B n'est pas associé à des sites de surface mais plutôt à un minéral, il est possible de localiser le B dans ces roches en utilisant la méthode "α-track". D'après les résultats de cette méthode, la plupart des "α-track" sont situés sur la chlorite (D. M. Shaw, communication personnelle).

Comme ses "tracks" sont produites par le B et le Li, ces deux

Figure 6-2. Le B (p.p.m.) des spillites des Ecrins-Pelvoux enlevé par l'extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  versus le Fe (p.p.m.) contenu dans les liquides ayant servis à l'extraction.



éléments traces sont probablement fixés dans le réseau cristallin de la chlorite. Les analyses de Harder (1974) démontrent que la chlorite peut fixer des quantités importantes de B. Ainsi ces données indiquent que les assemblages schiste vert peuvent fixer des quantités importantes de B et de ce fait jouent un rôle important dans le budget du B (voir chapitre 7).

En résumé, les carbonates des spilites des Ecrins-Pelvoux agissent comme un diluant en ce qui concerne le B. Dans ces roches il n'y a aucune relation entre la quantité de B enlevée par l'extraction du Fer amorphe et la concentration du Fe retrouvée dans le liquide extractif ayant servi à la dissolution du Fe amorphe. Le reste du B semble, fortement fixé et probablement incorporé dans la structure cristalline de la chlorite.

#### 6-2 Etude de la mobilité du B dans des serpentinites

Deux serpentinites du plancher océanique provenant du site 334 furent extraites successivement avec: 1)  $\text{CaCl}_2$  0.01 M 2) NaOAc 1 M qui dissout les carbonates, 3)  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , 0.04 M qui enlève les oxydes de Fe et de Mn amorphes, 4)  $\text{HNO}_3$  0.02 M et  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, qui oxydent le matériel

organique et les sulfures. Quatre serpentinites des cumulats de dunites de l'ophiolite de Thetford Mines sont extraites avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. Une description de ces échantillons est donnée à la section 5-3. Les extractions sont décrites à la section 2-3.

### 6-2-1 Résultats et discussion des résultats

#### a) Les serpentinites du plancher océanique contemporain

Les résultats de l'extraction des deux serpentinites du site 334 du D.S.D.P. sont au tableau 6-4. Ils soulignent la mobilité du B dans ces échantillons. D'après le tableau 6-4 plus de 65% du B a été perdu après l'extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.04 M

Une comparaison de la quantité de B enlevée dans les serpentinites du site 334 avec celle des basaltes altérés à basse température par l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M est représentée à la fig. 4-1. Cette comparaison démontre que le B fixé sur les serpentinites est aussi mobile que celui fixé sur les basaltes altérés à basse température.

Une revue de la littérature sur le comportement du B pendant la serpentinitisation indique un point important. Il découle des travaux de

tableau 6-4

## L'extraction séquentielle de deux serpentinites du plancher océanique

échan.	[B] initiale p.p.m.	[B] après CaCl <sub>2</sub> -5hrs. p.p.m.	[B] après CaCl <sub>2</sub> -10hrs. p.p.m.	[B] après NaOAc p.p.m.	[B] après NH <sub>2</sub> OH.HCL p.p.m.	[B] après HNO <sub>3</sub> p.p.m.	Fe p.p.m.
23-2-78-82	38	32	30	24	13	13	130
22-2-80-82	31	27	25	19	9	7	205

[B] initiale: les teneurs en B de ces échantillons avant les extractions.

[B] après CaCl<sub>2</sub>- 5HRS.: les teneurs en B de ces échantillons après une extraction avec CaCl<sub>2</sub> (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après CaCl<sub>2</sub>- 10HRS.: les teneurs en B de ces échantillons après deux extractions avec CaCl<sub>2</sub> (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après NaOAc: les teneurs en B de ces échantillons après deux extractions avec CaCl<sub>2</sub> et une extraction avec NaOAc (l'extraction avec NaOAc est décrite à la section 2-2).

[B] après NH<sub>2</sub>OH.HCL: les teneurs en B de ces échantillons après 1) deux extractions avec CaCl<sub>2</sub> 2) une extraction avec NaOAc 3) une extraction avec NH<sub>2</sub>OH.HCL (l'extraction avec NH<sub>2</sub>OH.HCL est décrite à la section 2-2).

[B] après HNO<sub>3</sub>: les teneurs en B de ces échantillons après 1) deux extractions avec CaCl<sub>2</sub> 2) une extraction avec NaOAc 3) une extraction avec NH<sub>2</sub>OH.HCL 4) une extraction avec HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (l'extraction avec HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est décrite à la section 2-2).

-Fe: mesures du Fe dans les liquides ayant servi à l'extraction avec NH<sub>2</sub>OH.HCL 0.01 M. (voir appendice 3 pour méthode d'analyse)

Seyfried et Dibble (1980), qui étudient expérimentalement la serpentinitisation de la péridotite par de l'eau de mer. Leurs résultats expérimentaux démontrent que:

' as the solution was cooled to room temperature at the end of the experiment, the B concentration decreased. This suggest that the B content of oceanic serpentinites may be the result of retrograde reactions between a previously serpentinitized body and cold water.'<sup>-1</sup>

Seyfried et Dibble (1980) proposent que le B soit fixé sur les serpentinites quand le fluide qui provoque la serpentinitisation se refroidit. Cette fixation est rapide et implique probablement des sites de surface où il est facile à déplacer. Les données que je possède indiquent que le B est très mobile et de fait, probablement fixé sur des sites de surface similaires à ceux des basaltes altérés à basse température. Ainsi mes données suggèrent une fixation à basse température (par analogie avec les basaltes altérés à basse température) sur les surfaces (l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M enlève des quantités importantes de B) des minéraux des serpentinites.

Les concentrations élevées de B dans les serpentinites sont donc probablement le résultat d'une interaction à basse température entre le

---

<sup>-1</sup> Seyfried et Dibble (1980) p. 309

fluide et la serpentinite, tel que proposé par Seyfried et Dibble (1980).

b) Les serpentinites de l'ophiolite de Thetford Mines (proposition d'un mécanisme de fixation du B sur les serpentinites)

Quatre échantillons des dunités serpentinisées sont soumis à la première étape de l'extraction séquentielle, soit l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. Les résultats sont présentés au tableau 6-5 et à la fig. 6-3. Les quantités enlevées sont probablement incluses dans l'erreur analytique de la méthode. Elles indiquent que le B n'est pas enlevé par cette extraction. Ce point contraste fortement avec la mobilité du B, au cours de la même extraction, dans les serpentinites du site 334 provenant du plancher océanique actuel. La combinaison de ces résultats aux données concernant l'extraction des serpentinites du plancher océanique actuel, permet d'établir un mécanisme de fixation du B sur les serpentinites. Il y a essentiellement deux points qui ressortent de la combinaison de ces données, concernant l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M.:

- 1) Le B est très mobile dans les serpentinites récentes.
- 2) Il est immobile dans les serpentinites relativement anciennes de l'ophiolite de Troodos.

Tableau 6-5

Effet de l'extraction avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M sur les concentrations en B dans les dunites serpentinisées de Thetford Mines

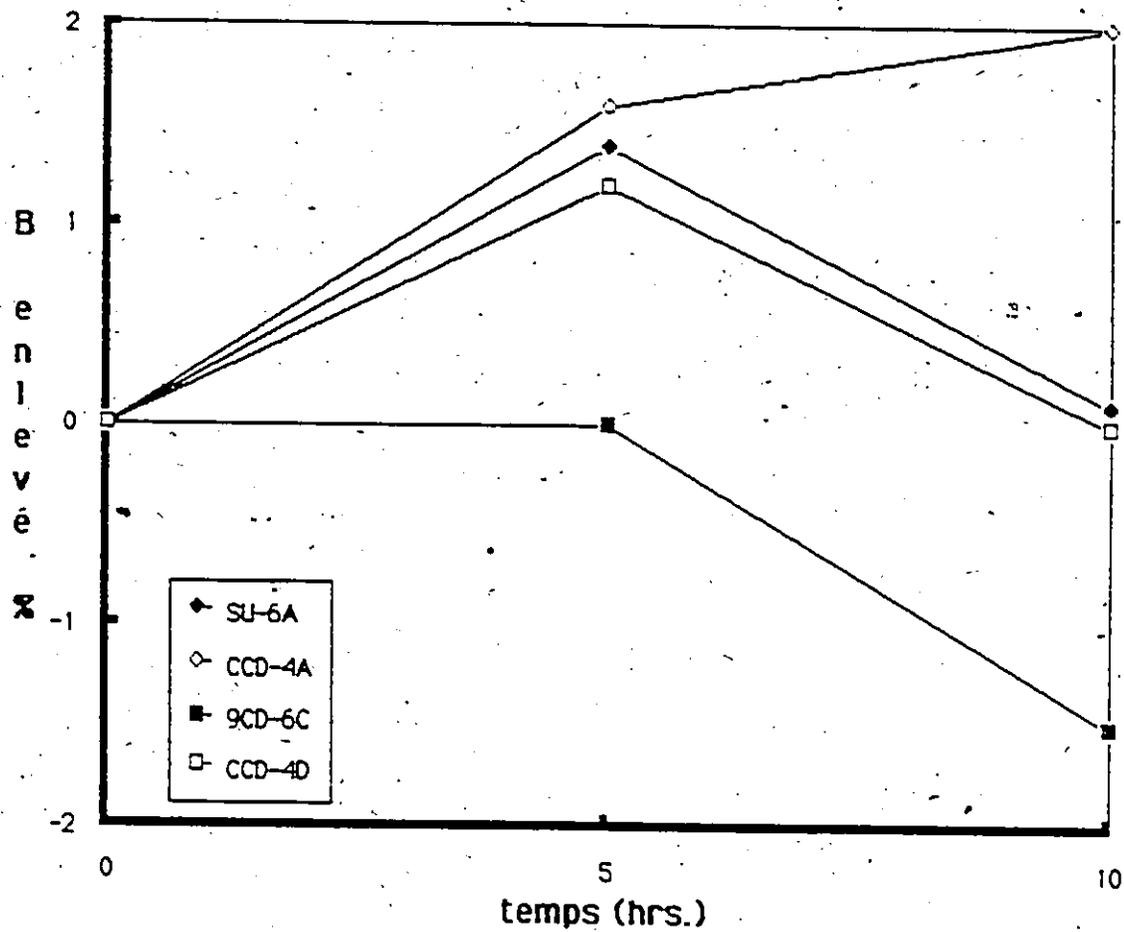
* de l'échantillon	[B] initiale p.p.m.	[B] après 5 hrs. p.p.m.	[B] après 10 hrs. p.p.m.
SU-6A	73	72	73
CCD-4A	64	63	62
9CD-6C	72	72	73
CCD-4D	80	79	80

[B] initiale: les teneurs en B de ces échantillons avant les extractions.

[B] après 5HRS.: les teneurs en B de ces échantillons après une extraction avec  $\text{CaCl}_2$  (cette extraction est décrite à la section 2-2).

[B] après 10HRS.: les teneurs en B de ces échantillons après deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  d'une durée chacune de 5 hrs. (cette extraction est décrite à la section 2-2).

Figure 6-3. % de B enlevé dans des serpentinites de Thetford Mines versus la durée de l'extraction (hrs.) avec  $\text{CaCl}_2$  0.01M.



Si l'on accepte que le B très mobile soit associé à des sites de surfaces et que celui qui est fortement lié indique une incorporation dans le réseau cristallin des minéraux présents dans les serpentinites, alors un mécanisme en deux étapes peut-être considéré. La première étape implique une fixation sur des sites de surface. Dans la deuxième étape le B diffuse lentement de ces sites de surface, vers la structure cristalline des minéraux des serpentinites où il est finalement fortement lié.

### 6-3 Conclusions des études de mobilité du B

Des extractions effectuées sur les spilites riches en carbonate et sur les serpentinites suggèrent les faits suivants:

- Les carbonates agissent comme un diluant de la matrice en ce qui concerne le B.
- Le B est très mobile dans les serpentinites récentes alors qu'il est fortement lié dans les serpentinites relativement anciennes. Cette différence de mobilité du B permet d'établir un mécanisme de rétention du B sur les serpentinites comprenant deux étapes: 1- fixation du B sur des sites de surface 2- diffusion dans la structure cristalline des minéraux. La première

étape de ce mécanisme se produit probablement à basse température, ce qui implique que le B se fixe initialement sur les serpentinites après leurs formations lorsque le système refroidit. Le prochain chapitre englobe quelques unes de ces conclusions dans un bilan océanique du B.

## CHAPITRE 7

### LE BILAN OCEANIQUE DU B

Ce chapitre contient des données permettant d'établir un budget océanique du B. Il est divisé en deux parties, la première partie contient une discussion de la distribution du B dans les différents faciès présents dans la lithosphère océanique. La seconde partie constitue le bilan géochimique du B dans les océans.

Avant de discuter de la distribution du B dans la lithosphère océanique, je résume brièvement le budget du B le plus récent soit celui de Seyfried et al (1984) et je souligne les différences entre le budget de ces auteurs et celui présenté dans cette section.

Le budget de Seyfried et al (1984) se base sur des travaux en laboratoire qui permettent d'étudier le comportement du B pendant l'altération à diverses températures. A partir de ces données expérimentales ils concluent que l'altération à basse température de la croûte océanique résulte en un enlèvement du B de l'eau de mer alors que l'altération à haute température par de l'eau de mer a l'effet contraire: le B se libère de la roche

pour enrichir le liquide hydrothermal. D'après Seyfried et al. (1984) ces deux mécanismes s'annulent l'un l'autre.

Mes données proviennent d'échantillons de la croûte océanique et d'ophiolites. Les idées qui en découlent diffèrent, entre autres, au sujet du comportement du B lors de l'altération hydrothermale. En effet, le contenu en B d'échantillons du faciès schiste vert est le même que la concentration en B des basaltes frais. Cette observation suggère que quoique le B soit sans doute libéré pendant l'altération hydrothermale au voisinage des dorsales, celui-ci est de nouveau fixé lorsque le système vieillit et se refroidit. Le résultat net de ces deux processus est une concentration en B équivalente à celle du départ. Il semble que l'altération à haute température ne joue aucun rôle dans le cycle océanique du B. Donc, l'altération à basse température de la lithosphère océanique constitue un déséquilibre important dans le cycle du B puisque cet enlèvement n'est pas balancé par un relâchement de B de nature hydrothermale tel que stipulé par Seyfried et al. (1984).

#### 7-1 La distribution du B dans la lithosphère océanique

Il existe cinq différents faciès d'altération dans la croûte océanique. Ces faciès sont formés par l'interaction entre de l'eau de mer et la lithosphère océanique au niveau des dorsales. Le premier faciès représente l'altération à basse température. Il est suivi de trois faciès caractérisant l'altération hydrothermale: le faciès des zéolites, le faciès schiste vert et enfin le faciès amphibolite. Finalement, l'altération profonde de la lithosphère océanique provoque la serpentinisation des couches ultramafiques formant le soubassement de la croûte océanique. Ce dernier faciès est représenté sous le nom de faciès de la serpentinite. La distribution du B dans ces différents faciès est présentée sous forme d'histogrammes aux fig. 5-1 et 5-3. Les données concernant le faciès des smectites sont au tableau 4-3, tandis que celles caractérisant le faciès des zéolites sont au tableau 5-1. Les contenus en B des échantillons des faciès schiste vert et serpentinites sont respectivement aux tableaux 5-2 et 5-4. Les précurseurs de ces roches, les basaltes très frais, contiennent très peu de B  $\approx 2.3$  p.p.m. (voir la section 3-1 sur ce sujet) de même que les roches ultramafiques très fraîches ( $\approx 0.5$  p.p.m. M. D. Higgins, communication personnelle).

Comme le démontre le faciès smectites de la fig. 5-1, l'altération à basse température de la croûte océanique résulte en une augmentation du

contenu en B de la roche (voir section 3-2). Le B contenu dans l'eau de mer se fixe sur les produits d'altération à basse température des basaltes tels que les smectites et les oxydes métalliques amorphes (voir les sections 3-2, 3-3 et le chapitre 4). Il existe une corrélation entre le degré d'altération des basaltes et leurs contenus en B (voir fig.3-1, 3-2).

Il est difficile de conclure sur le comportement du B dans le faciès zeolites. En effet ce faciès contient aussi des smectites qui masquent l'effet de l'altération hydrothermale. Les données du tableau 5-1, concernant le faciès zeolites démontrent que ces roches contiennent en moyenne 5 p.p.m. de B, une concentration nettement supérieure à celle des basaltes frais (2.3 p.p.m.).

L'altération hydrothermale dans le faciès schiste vert est plus compliquée. Les données de la section 5-1-2 démontrent que l'altération hydrothermale au faciès schiste vert de basaltes provenant des ophiolites de Troodos et de Thetford Mines ne change pas leurs teneurs en B. En effet ces concentrations en B sont similaires à celles des basaltes frais leurs précurseurs. J'expliquent les teneurs en B de ces échantillons selon l'une ou l'autre des deux hypothèses suivantes: 1) il n'y a pas de libération du B pendant l'altération hydrothermale, ou bien 2) le B est effectivement relâché

pendant l'altération hydrothermale mais il est probablement de nouveau fixé lorsque le système se refroidit. Le résultat net étant des roches ayant des teneurs en B similaires à celles des basaltes frais. Ainsi l'altération à haute température n'a aucun effet sur le cycle du B (sauf dans les cas où il y a une influence des bassins sédimentaires, ex.: spilites du Pelvoux). La section 5-1-2 contient une revue détaillée du comportement du B dans le faciès schiste vert.

Le faciès amphibolite n'est pas inclus dans cette discussion puisque je ne possède qu'un échantillon; il contient 1.9 p.p.m. de B.

Les études de Seyfried et de Dibble (1980), de même que celles de Wenner et Taylor (1973) et de Sakai et Tsutsumi (1978) démontrent que l'eau de mer participe dans le processus de serpentinisation. Pour bien comprendre le cycle complet du B dans la lithosphère océanique, il nous faut examiner le comportement du B pendant la serpentinisation. Les concentrations de B dans 10 serpentinites de l'ophiolite de Thetford Mines ainsi que de deux serpentinites du plancher océanique actuel sont présentées au tableau 5-4. Il n'y a pas de relation entre le degré de serpentinisation de la roche et son contenu en B (voir fig. 5-4). La concentration moyenne de ces roches est élevée  $\approx 30$  p.p.m.; la serpentinisation résulte donc en un piège

pour le B. En résumé, le B est fixé pendant l'altération à basse température de la croûte océanique de même que pendant la serpentinisation de la lithosphère océanique. L'altération hydrothermale ne semble pas avoir d'effet apparent sur la concentration en B de la roche. La prochaine section de ce chapitre quantifie ces processus et les place dans le contexte d'un bilan géologique du B.

#### 7-2 Le calcul du bilan océanique du B

Dans cette section je décris les principales étapes permettant d'établir un budget du B. Je procède de la façon suivante: j'estime la quantité de matériel igné produite au niveau des dorsales par années à partir des données de la littérature. En calculant approximativement les quantités impliquées dans les processus d'altération à basse température et d'altération hydrothermale je peux parvenir à un budget océanique du B. Ces quantités sont alors comparées à celles provenant d'autres sources et d'autres réservoirs du B.

- Le flux de B impliqué dans l'altération à basse température de la croûte océanique (le premier 500 m.)

Afin de calculer la quantité de B enlevée de l'eau de mer lors de l'altération à basse température de la croûte océanique, j'utilise les données provenant du forage CY-1 de Troodos. J'ai choisi ces échantillons car pour établir un budget de B, j'ai besoin d'échantillons altérés qui peuvent refléter une croûte océanique telle qu'elle pourrait apparaître loin des dorsales. En effet, ces échantillons intégreraient alors des effets à long terme de l'altération à basse température. Ce n'est pas le cas de mes échantillons forés ou dragués dans la croûte océanique contemporaine car ceux-ci sont relativement frais et reflètent probablement une croûte océanique jeune ne représentant que le début d'un cycle d'altération à basse température. Les échantillons de Troodos sont tous affectés par des processus d'altération à basse température (Broughton et Gibson, 1984). Ce sont des basaltes altérés par de l'eau de mer contenant des quantités importantes de smectites à la surface du forage. Celles-ci diminuent à mesure que l'on s'enfonce dans le forage (I. Gibson, communication personnelle). Si l'on suppose que cette section représente le premier 500 mètres de la croûte océanique, je peux alors déterminer la quantité de B piégée dans la croûte océanique lors de son

altération à basse température. La fig. 3-9 représente la concentration du B dans le forage CF-1 en fonction de la profondeur; la concentration moyenne du B dans ces roches est de 53 p.p.m. (tableau 3-4). En considérant que les basaltes frais contiennent 2.3 p.p.m. de B, la concentration de B ajoutée à la croûte pendant son altération à basse température est de 50 p.p.m. Comme  $2.94 \text{ km}^2$  de nouvelle croûte océanique est créée chaque année (Chase, 1972), et que sa densité après altération est de 2.8 g/cc (Seyfried et al, 1984 p. 564 bas du tableau 4), l'altération du premier 500 mètres de la croûte océanique résulte en un flux de  $21 \times 10^{10}$  gr./année.

Examinons maintenant le cas de l'altération hydrothermale de la croûte océanique.

- Le flux de B créé lors de l'altération hydrothermale de la croûte océanique

(le cas du faciès schiste vert )

Le cas de l'altération hydrothermale dans le faciès zéolites n'est pas considéré ici puisque ce faciès contient aussi des smectites qui masquent l'effet de l'altération hydrothermale. En ce qui concerne les faciès amphibolites, je ne possède pas assez d'échantillons pour conclure sur le comportement du B dans ce faciès. C'est pourquoi j'examine surtout le flux

du B dans le faciès schiste vert. Les données du tableau 5-2 indiquent qu'il n'y a aucune différence entre les teneurs en B de roches altérées au faciès schiste vert provenant d'ophiolites (Thetford Mines et Troodos) et celles de leurs précurseurs: les basaltes frais. Comme je le mentionne précédemment dans ce chapitre les données du tableau 5-2 peuvent s'expliquer selon deux hypothèses. Selon la première, il n'y a pas de relâchement de B pendant l'altération hydrothermale au faciès schiste vert, dans ce cas le flux de B pendant l'altération hydrothermale (entre 200 °C et 500 °C) est zéro (hypothèse 1 au tableau 7-1). Par contre selon la deuxième hypothèse, il y a effectivement relâchement du B pendant l'altération hydrothermale au faciès schiste vert, mais celui-ci serait de nouveau fixé sur la roche lorsque le système refroidit. Cette fixation ramènerait les teneurs en B au niveau de celles des basaltes frais. En ce qui concerne la deuxième hypothèse, je présente mes données en termes de deux flux de B de signes contraires. En effet j'indique au tableau 7-1 le flux de B provenant des sources hydrothermales, celles-ci (d'après Seyfried et al. 1984) représentant l'effet de l'altération hydrothermale ( $T > 150$  °C) des dorsales océaniques, sur le comportement du B. Dans ce tableau j'ajoute un flux que j'appelle l'altération à basse température du faciès schiste vert (ce flux est aussi identifié

"hypothèse 2" au tableau 7-1). Si l'on accepte la seconde hypothèse ce flux est identique en valeur absolue mais de signe contraire à celui de Seyfried et al. (1984) provenant des sources hydrothermales. De cette façon les deux flux s'annulent mutuellement et la contribution en B de l'altération hydrothermale après le cycle, altération hydrothermale (dans la région de la dorsale) et refroidissement (loin de la dorsale) est nulle.

La serpentinisation de la lithosphère océanique, un enlèvement important de B

Les serpentinites analysées dans cette étude contiennent en moyenne 30 p.p.m. de B (voir tableau 5-4). Les roches ultramafiques fraîches renferment très peu de B, 0.5 p.p.m. (M. D. Higgins, communication personnelle). De sorte que l'on peut considérer que la quantité de B piégée pendant la serpentinisation est de 30 p.p.m. Le point le plus critique à évaluer est le degré de serpentinisation de la lithosphère océanique. Il est difficile de juger de l'étendue de la serpentinisation de la lithosphère océanique, cependant il semble que presque toutes les roches ultramafiques provenant du plancher océanique démontrent des signes de serpentinisation (Bonatti et Hamlyn, 1981). Dans leur récent budget sur le B, Seyfried

et al. (1984) utilisent comme approximation que 1% du matériel produit aux dorsales ( $12.3 \text{ km}^3/\text{année}$ ) est serpentinisé, ce qui se traduit par un volume en serpentinites de  $0.123 \text{ km}^3/\text{année}$ . Si l'on suppose que la serpentinite a une densité de  $2.4 \text{ g/cm}^3$  (Bonatti et Hanlyn, 1981) et une concentration en B de 30 p.p.m., on arrive au flux suivant:  $0.89 \times 10^{10} \text{ g/année}$ . Comparé à l'altération à basse température, ce flux est faible. Cependant il ne faut pas oublier que ce flux représente certainement un minimum. Pour l'instant, il n'est pas possible de préciser davantage cette valeur. Finalement, le tableau 7-1 présente les flux calculés pour l'altération de la lithosphère océanique de même que les flux provenant de l'érosion continentale. On note que la somme de toutes les sources connues de B moins tous les processus d'enlèvement du B résulte en un déséquilibre dans le cycle du B. En effet, la quantité de B fixée par l'altération de la lithosphère océanique et par les argiles d'origine continentale est beaucoup plus importante que la quantité provenant des fleuves. Afin d'obtenir un budget géochimique constant du B, nous avons besoin d'une autre source de B, sinon, l'un des processus d'enlèvement du B est grossièrement surévalué (il pourrait y avoir un problème avec la concentration du B dans les basaltes frais). Supposons qu'ils ne le sont pas, j'ai alors besoin d'une autre source de B. Rubey (1951)

a impliqué, dans les budgets géochimiques de certains éléments volatils, comme le B, des liquides d'origine juvénile. Thompson et Melson (1970) ont aussi suggéré la contribution des liquides juvéniles dans leur bilan océanique sur le B. Si ces liquides participent activement au budget des océans, ils devraient être détectables dans les liquides hydrothermaux présents près des dorsales. Pour l'instant, il est impossible de préciser davantage ce budget du B.

### 7-3 Conclusion

L'altération à basse température de la croûte océanique résulte en un enlèvement du B de l'eau de mer de même que la serpentinisation de la lithosphère océanique. Le cas de l'altération hydrothermale dans le facies schiste vert semble créer aucun flux de B. Une sommation des différents flux impliqués dans le cycle du B indique que ce cycle est en déséquilibre et qu'afin de rétablir cet équilibre nous avons besoin d'une autre source de B.

Tableau 7-1  
Les différents flux de B présents dans le système océanique

Flux	B x 10 <sup>10</sup> g/année	Remarque et réf.
Fleuve	47	Thompson (1983)
sources hydrothermales (hypothèse 1) <sup>a</sup>	0	voir texte p. 222
sources hydrothermales (hypothèse 2) <sup>b</sup>	13	Seyfried et al. (1984) voir texte p. 222
altération à basse temp. du faciès schiste vert (hypothèse 2)	-13	voir texte p. 222
absorption par des argiles d'origine continentale	-33	Harriss (1969)
altération à basse temp. de la croûte océanique, le premier 500 mètres <sup>c</sup>	-21	voir texte p. 220
serpentinisation	-0.72	
formation de matériel authigenique	-6	Harriss (1969)
matériel silicieux	-3	Harris (1969)
Σ Sources + Σ Enlèvements	-16.7	

Les signes négatifs indiquent un enlèvement de B

<sup>a</sup>l'hypothèse 1 correspond au cas où il n'y a pas d'enlèvement de B pendant l'altération hydrothermale.

<sup>b</sup>l'hypothèse 2 implique un relâchement du B pendant l'altération hydrothermale suivit d'une fixation du B lorsque le système se refroidit. Le cycle complet relâchement-fixation ramènerait les teneurs en B des roches du faciès schiste vert au niveau de celles des basaltes frais.

<sup>c</sup>Ce flux correspond à l'altération à basse température de la partie supérieure de la croûte océanique et est différent de celui de l'altération à basse température du faciès schiste vert, ce dernier représente l'altération profonde de la croûte océanique (voir texte section 5-1-2).

## CHAPITRE 8 RESUME ET CONCLUSIONS

Les concentrations en B dans les roches fraîches composant la lithosphère océanique sont très faibles. Afin de les mesurer adéquatement j'ai utilisé la technique d'activation neutronique à gamma prompt. Cette méthode permet de doser précisément le B dans des échantillons géologiques. D'après mes résultats, les basaltes frais provenant des dorsales océaniques contiennent  $\approx 2$  p.p.m. de B. Leur altération à basse température par de l'eau de mer augmente leurs concentrations en B. Par exemple, des basaltes forés des "legs" 2, 3 et 5 du D.S.D.P. (Deep Sea Drilling Project) présentent des teneurs en B de l'ordre de 40 p.p.m. D'autres échantillons basaltiques provenant du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos (représentant une croûte océanique ancienne) se caractérisent par des concentrations en B atteignant 150 p.p.m. Ces contenus élevés en B dans les échantillons du D.S.D.P. et de ceux de Troodos sont attribuables à la présence de produits d'altération telles que la palagonite et les smectites qui fixent le B. Une comparaison des concentrations en B des basaltes océaniques altérés à basse température avec leurs teneurs en K, Rb,  $H_2O$  ainsi que leurs rapports

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , qui sont des indices d'altération, dénotent des corrélations positives entre les contenus en B de ces basaltes et ces marqueurs d'altération. Par contre dans les mêmes basaltes, on observe aucune corrélation entre le B et le Li, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature (ex. Thompson et Melson, 1970). Un graphique des rapports K/B des basaltes altérés à basse température versus leurs teneurs en K définit deux tendances. L'une est marquée par des rapports constants en fonction des contenus en K des basaltes. L'autre se caractérise par des rapports variant entre 50-1000 dans les basaltes relativement frais (K  $\leq$  2000 p.p.m.). Il semblerait que ces tendances désignent des étapes d'altération de la croûte océanique lesquelles dépendent de la formation de différents produits d'altération. Ainsi la présence de smectites se rattache aux rapports K/B constants en fonction des concentrations en K et il se peut que l'apparition de la palagonite soit responsable de la variation des rapports K/B entre 50 et 1000 dans les basaltes pratiquement frais. D'après Staudigel et al (1981) l'apparition de la palagonite marque la première étape de l'altération de la croûte océanique alors que la formation de smectites en délimite une deuxième. A titre d'exemple, une approche similaire, à celle décrite plus haut, utilisant des rapports K/Li versus K de basaltes dragués, tend à

démontrer que le Li se fixe sur les basaltes dragués seulement lorsque ceux-ci contiennent des smectites.

Des extractions séquentielles réalisées sur les quatre basaltes dragués les plus riches en B révèlent des points importants sur la mobilité du B dans ces échantillons altérés à basse température. J'ai relié ces études de mobilité à des sites de fixation du B dans les basaltes. Deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M indiquent que le B est facilement lavable par ces traitements. Les quantités de B enlevée varient entre 7% et 36% (du B présent dans l'échantillon). Une autre extraction permettant de dissoudre le  $\text{Fe}^{3+}$  (effectuée sur les échantillons après les deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M) montre que jusqu'à 50% du B résiduel est libéré de l'échantillon lorsque l'on dissout la composante oxyde de Fe amorphe.

Les concentrations en B dans les minéraux de Fe provenant d'un environnement marin sont d'environ 2 p.p.m. Cette observation, combinée aux résultats de l'extraction des oxydes de Fe amorphe des basaltes dragués, suggère que le B est libéré au cours de la transformation du Fe amorphe en minéraux de Fe. Des extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M dans des schistes siluriens des formations de Thorold et de Grimsby démontrent que le B est

relativement immobile dans ces échantillons et est probablement inclus dans la structure cristalline des argiles. A partir des résultats précédents concernant l'extraction séquentielle et des données de la littérature sur la fixation du B dans les argiles, il est possible de proposer un mécanisme de fixation du B en deux étapes sur les basaltes altérés à basse température. La première étape implique une fixation initiale du B sur des sites de surface des argiles et du matériel-amorphe. Dans une deuxième étape le B diffuse dans la structure cristalline des smectites.

Pour obtenir une vue d'ensemble du comportement du B dans la lithosphère océanique, j'ai aussi analysé des basaltes altérés aux faciès zéolites et schiste vert de même que des serpentinites. Les teneurs en B dans le faciès zéolites du forage CY-2a de l'ophiolite de Troodos sont nettement plus basses (moyenne 8 p.p.m.) que celles des basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de Troodos (moyenne 53 p.p.m.). Les rapports Rb/B des basaltes du forage CY-2a soulignent les effets de l'altération hydrothermale présentes dans ces roches.

Les concentrations en B dans les faciès schiste vert des ophiolites de Troodos et de Thetford sont similaires ( $\approx 2$  p.p.m.) à celles des basaltes frais. Les travaux expérimentaux de Seyfried et al (1984) tendent à prouver que

ces roches doivent être plus pauvres en B que leurs précurseurs, les basaltes frais. Mes résultats peuvent s'expliquer si l'on considère que le B n'est pas affecté par l'altération hydrothermale au faciès schiste vert ou bien qu'il se fixe sur la chlorite lorsque le système hydrothermal se refroidit. Par contre, les spilites des Ecrins-Pelvoux (France) ont des teneurs élevées en B (moyenne  $\approx$  50 p.p.m.). Dans le cas où ces roches seraient formées par altération hydrothermale, leurs concentrations élevées en B dénoteraient qu'elles furent altérées dans un système hydrothermal riche en B et dont le rapport eau/roche serait élevé. En général, les serpentinites sont riches en B. En effet, deux serpentinites du "leg 37" (D.S.D.P.) et des serpentinites de l'ophiolite de Thetford Mines, contiennent en moyenne 30 p.p.m. de B.

Des extractions séquentielles effectuées sur 16 spilites des Ecrins-Pelvoux (France), deux serpentinites du "leg" 37 et quatre serpentinites de l'ophiolite de Thetford Mines révèlent que:

1) dans le cas des spilites le B est fortement lié à la phase solide et est probablement incorporé dans la chlorite. Les carbonates agissent comme un diluant en regard des teneurs en B de ces roches.

2) 20% du B contenu dans les serpentinites du leg 37 est enlevé de la roche par deux extractions successives avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M. De ce fait, le B

dans ces échantillons est considéré comme étant mobile. La dissolution du  $\text{Fe}^{3+}$  amorphe libère environ 40% du B (toujours présent sur la phase solide après deux extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M et une extraction avec NaOAc).

3) Les extractions avec  $\text{CaCl}_2$  0.01 M dénotent que le B est relativement immobile (moins de 2% du B est enlevé) dans les quatre serpentinites de Thetford Mines.

Les résultats des extractions des serpentinites impliquent un mécanisme de fixation du B en deux étapes dans les serpentinites: -premièrement fixation du B sur des sites de surfaces, -deuxièmement incorporation du B dans la structure cristalline des minéraux présents dans les serpentinites.

Enfin, les données de cette étude ont servi à une réévaluation du cycle du B dans les océans. Elles démontrent que le bilan du B est en déséquilibre et qu'il faut un apport de B à l'océan autre que ceux fournis par l'érosion continental et les sources hydrothermales des dorsales océaniques.

# APPENDICE 1

## DONNEES GENERALES SUR LES ECHANTILLONS UTILISES DANS CE TRAVAIL

\ Tableau A-1

Les locations géographiques de basaltes dragués et forés de la croûte  
océanique contemporaine

No. d'échantillons	provenance	Réf.
<b>Basaltes dragués</b>		
Aum 197-1	dorsale Atlantique 45°N	1
Aum 197-7	dorsale Atlan.	1
Aum 168-2	dorsale Atlan.	1
Aum 56-6	dorsale Atlan.	1
Aum 173-1	dorsale Atlan.	1
Aum 9-32	dorsale Atlan.	1
M+T86941	dorsale Atlan. 45°N et 30°N	2
M+T 67745	dorsale Atlan.	2
M+T86951	dorsale Atlan. 45°N et 42°W	3
M+T92543	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3
M+T92544	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3
M+T92541	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3
M+T92542	dorsale Atlan. 45°S et 42°W	3
B112371	"Blanco trough" 44°N 129°W	5
B112373	"Blanco trough" 44°N 129°W	5
B111275	"Blanco trough" 44°N 129°W	5
B112396	"Blanco trough" 44°N 129°W	5

Tableau A-1 (suite)

No. d'échantillons	provenance	Réf.
<b>Basaltes forés à la surface de la croûte océanique*</b>		
2-11a-7-1*	dorsale Atlan. 29°N 44°W	4
3-15-11-1*	dorsale Atlan. 30°S 17°W	4
3-18-7-1*	dorsale Atlan. 28°S 23°W	4
3-19-12-1*	dorsale Atlan. 27°S 8°W	4
5-36-14-1	plancher du Pacifique	-
<b>Basaltes forés D.S.D.P. SITE 332B</b>		
2-CC	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
3-3, 126-128	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
4-1, 101-102	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
6-3, 34-36	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
8-3, 93-95	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
15-1, 73-75	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
16-1, 141-143	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
18-1, 86-88	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
23-1, 15-17	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
23-1, 78-80	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
25-2, 95-97	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
33-1, 95-98	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
35-2, 114-117	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
35-3, 61-64	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
36-4, 99-101	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
37-1, 78-80	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
37-3, 28-29	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
40-1, 30-32	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
42-1, 56-58	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
44-5, 68-70	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
48-1, 30-33	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
48-1, 118-120	dorsale Atlan. 36°N 38°W	6
<b>Basaltes forés D.S.D.P. SITE 334</b>		
15-2, 14-17	dorsale Atlan. 37°N 34°W	6
16-1, 40-42	dorsale Atlan. 37°N 34°W	6
19-3, 99-105	dorsale Atlan. 37°N 34°W	6
20-2, 26-28	dorsale Atlan. 37°N 34°W	6

**Références du tableau A-1**

- 1- Aumento et al, 1971
- 2- Muir et al, 1964
- 3- Muir et al, 1966
- 4- Frey et al, 1974
- 5- Melson 1969
- 6- Aumento et al, 1977

\*Ces échantillons furent inclus dans le groupe des basaltes dragués, car ils proviennent de la surface de la croûte basaltique et sont exposés à des rapports eau/roche similaires à ceux des échantillons dragués (voir note p. 58).

Tableau A-2

Les éléments majeurs de basaltes dragués et forés près de la surface du plancher océanique contemporain

Echantillons	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Accm 197-1	50.99	1.28	15.45	1.23	8.35	0.17	7.62	11.58	2.47	0.14
Accm 197-7	50.69	1.20	16.26	1.31	7.77	0.16	7.67	11.65	2.46	0.13
Accm 168-2	48.51	1.62	16.32	2.92	6.02	0.27	10.35	4.14	3.91	0.05
Accm 56-6	50.60	1.19	14.94	1.45	7.77	0.17	8.94	11.32	2.32	0.23
Accm 173-1	51.27	1.56	15.04	1.51	8.48	0.18	7.31	11.13	2.57	0.24
Accm 9-32	50.95	1.54	15.06	2.23	7.63	0.17	6.93	11.09	2.67	0.46
M+T 67745	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M+T 86951	49.79	1.24	15.96	1.55	6.96	0.16	8.79	11.89	2.54	0.31
M+T 92543	50.34	1.74	14.35	1.85	9.89	0.21	7.15	10.79	2.80	0.11
M+T 92544	48.68	1.77	15.68	3.38	7.49	0.17	6.86	11.32	2.82	0.24
M+T 92541	49.59	1.66	14.54	2.30	8.74	0.19	8.15	10.98	2.89	0.18
M+T 92542	49.76	1.49	14.85	2.16	8.27	0.18	8.56	11.17	2.69	0.17
2-11a-7-1 <sup>a</sup>	49.39	1.40	16.21	4.57	5.22	0.17	6.27	12.19	2.59	0.39
3-15-11-1 <sup>a</sup>	48.71	1.86	15.01	7.05	5.11	0.20	5.65	11.10	2.76	0.65
3-18-7-18 <sup>a</sup>	46.98	0.67	18.08	4.12	3.69	0.13	7.04	13.63	1.91	0.19
3-19-12-1 <sup>a</sup>	46.65	1.20	19.66	8.64	2.03	0.21	2.61	11.25	2.61	1.02
5-36-14-1	47.72	0.81	17.42	2.70	6.61	0.16	8.77	12.33	1.92	0.17
B 112371	47.50	1.70	17.50	2.00	8.80	0.18	7.80	10.20	2.50	0.41
B 112373	48.60	1.70	15.70	2.00	9.00	0.18	8.10	10.70	2.50	0.29
B 111275	50.42	1.81	15.90	2.01	10.54	0.21	6.92	11.34	2.51	0.15
B 112396	49.50	1.30	16.00	0.78	9.20	0.17	9.00	10.20	2.50	0.16

-Tous ces échantillons sont des basaltes, leurs locations géographiques exactes sont rapportées au tableau A-1. Le tableau A-1 contient des références concernant les donneurs et les descriptions pétrographiques de ces échantillons. Les produits d'altération présents dans ces basaltes sont décrits au tableau 3-5, chapitre 3. Ces analyses furent effectuées par les différents donneurs (voir tableau A-1, pour les références).

<sup>a</sup> Echantillons forés près de la surface (voir note p. 58)

Tableau A-3

Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces (B, Li, Rb) de  
basaltes dragués et forés près de la surface du plancher océanique  
contemporain

Echantillons	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O*	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	B(p.p.m.)	Li (p.p.m.)	Rb(p.p.m.)
Aum 197-1	0.11	0.32	0.10	0.00	1.7	6.1	2.74
Aum 197-7	0.11	0.38	0.16	0.03	2.2	5.6	2.74
Aum 168-2	0.24	5.30	0.71	0.01	9.9	16.2	0.00
Aum 56-6	0.13	0.55	0.12	0.03	2.4	5.1	2.74
Aum 173-1	0.16	0.41	0.12	0.02	2.0	5.1	1.83
Aum 9-32	0.19	0.53	0.26	0.01	14.5	4.65	4.57
M+T 67745	-	-	-	-	7.3	-	-
M+T 86951	0.15	0.62	0.06	0.00	5.4	0.00	3.40
M+T 92543	0.15	0.52	0.06	0.00	4.9	0.00	3.50
M+T 92544	0.15	0.78	0.75	0.00	5.6	0.00	4.90
M+T 92541	0.13	0.68	0.11	0.00	5.6	0.00	3.00
M+T 92542	0.13	0.61	0.16	0.00	7.5	0.00	3.00
2-11a-7-1*	0.13	0.73	0.60	0.10	42	6.1	9.14
3-15-11-1*	0.18	1.02	0.76	0.03	59	8.4	18.3
3-18-7-1*	0.04	1.05	1.69	0.68	25	14.4	1.83
3-19-12-1*	0.29	1.64	1.65	0.08	46	11.6	10.9
5-36-14-1	0.05	0.55	0.71	0.05	13	11.2	4.57
B 112371	0.20	0.60	0.36	0.05	16	5.0	5.00
B 112373	0.21	0.42	0.32	0.10	11	8.00	4.00
B 111275	0.16	0.16	0.07	0.00	2.8	7.00	0.00
B 112396	0.10	0.47	0.07	0.00	1.5	4.00	0.00

-Tous ces échantillons sont des basaltes, leurs locations géographiques exactes sont rapportées au tableau A-1. Le tableau A-1 contient des références concernant les donneurs et les descriptions pétrographiques de ces échantillons. Les produits d'altération présents dans ces basaltes sont décrits au tableau 3-5, chapitre 3. Les teneurs en B de ces échantillons furent déterminées par l'auteur. Les concentrations en Rb et Li furent mesurées à Mc Master par l'équipe de D. M. Shaw. Les autres données proviennent des différents donneurs (voir tableau A-1, pour les références).

\*Echantillons forés à la surface de la croûte basaltique (voir note p. 58)

Tableau A-4

Les éléments majeurs de basaltes et de 2 serpentinites forées dans la croûte océanique contemporaine. Ces basaltes proviennent des sites 332B et 334 du D.S.D.P.

Echantillons	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
2-CC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-3, 126-128	48.96	0.34	21.50	1.22	3.88	0.09	6.59	15.43	1.48	0.03
4-1, 101-102	49.20	1.04	14.70	4.37	5.82	0.17	7.68	12.54	2.03	0.37
6-3, 34-36	49.20	1.08	14.70	6.47	4.86	0.21	6.78	11.82	2.35	0.34
8-3, 93-95	50.32	0.98	16.62	1.63	7.19	0.15	7.17	12.94	1.94	0.15
15-1, 73-75	50.79	1.01	16.13	3.12	5.91	0.15	7.14	12.80	1.98	0.20
16-1, 141-143	48.37	0.76	15.50	10.48	-	0.15	10.41	12.05	2.08	0.14
18-1, 86-88	48.36	0.69	14.24	3.35	6.76	0.15	14.11	11.07	0.32	0.13
23-1, 15-17	48.95	0.80	16.33	2.78	6.99	0.15	8.90	11.85	2.23	0.17
23-1, 78-80	48.75	0.77	16.10	10.37	-	0.14	9.40	12.90	2.20	0.19
25-2, 95-97	49.83	0.88	15.79	10.79	-	0.17	7.12	13.28	2.22	0.20
33-1, 95-98	50.58	0.99	14.89	3.95	5.86	0.20	4.73	12.30	1.93	0.33
35-2, 114-117	47.91	0.64	13.91	3.76	6.39	0.16	12.90	11.42	1.94	0.21
35-3, 61-64	48.63	0.54	18.22	8.54	-	0.13	8.15	13.81	1.76	0.18
36-4, 99-101	47.30	0.60	18.40	8.54	4.84	0.13	8.15	13.81	1.76	0.18
37-1, 78-80	48.87	0.59	18.49	3.74	4.28	0.13	7.36	13.94	1.90	0.17
37-3, 28-29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40-1, 30-32	49.41	0.93	17.79	4.80	4.45	0.15	6.60	12.74	2.14	0.38
44-5, 68-70	47.30	0.81	17.10	3.83	5.13	0.15	6.41	9.29	3.72	0.69
48-1, 30-33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48-1, 118-120	50.05	0.98	15.27	3.00	5.91	0.16	9.06	11.87	2.68	0.20
Site 334										
15-2, 14-17	50.78	0.89	15.66	2.90	6.84	0.16	7.32	12.32	1.92	0.34
16-1, 40-42	51.41	0.92	15.13	2.53	6.87	0.17	7.49	12.25	2.05	0.32
19-3, 99-105	50.21	0.76	15.05	10.40	-	0.18	8.48	12.95	1.72	0.17
20-2, 26-28	49.30	0.84	14.90	3.69	5.20	0.16	8.57	12.60	1.84	0.16
serpentinites										
22-2, 80-82	44.85	0.07	4.79	10.78	-	0.15	36.53	2.69	0.11	0.02
23-2, 78-82	44.03	0.04	3.99	10.72	-	0.12	39.63	1.26	0.14	0.03

La location géographique de ces échantillons est donnée au tableau A-1. Les descriptions pétrographiques des produits d'altération présents dans ces échantillons sont rapportées au tableau 3-6 du chapitre 3. Les serpentinites sont décrites au chapitre 5, section 5-3. Ces analyses furent effectuées par les différents donneurs (voir tableau a-1, pour les références).

Tableau A-5

Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces (B, Li, Rb) de basaltes et de 2 serpentinites forées dans la croûte océanique contemporaine. Ces basaltes proviennent des sites 332B et 334 du D.S.D.P.

Echantillons	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	B(p.p.m.)	Li (p.p.m.)	Rb(p.p.m.)
2-CC	-	-	-	-	8.6	7.0	4.6
3-3, 126-128	0.04	0.62	0.83	-	4.3	4.6	-
4-1, 101-102	0.28	1.19	0.22	-	14.6	10	7.3
6-3, 34-36	0.09	-	-	-	11	13	8.2
8-3, 93-95	0.11	0.63	0.89	-	4.3	5.6	5.5
15-1, 73-75	0.12	0.50	0.50	-	5.7	9.3	2.7
16-1, 141-143	0.07	-	-	-	7.3	18	3.7
18-1, 86-88	0.07	0.88	0.81	-	8.6	15	3.7
23-1, 15-17	0.07	0.57	0.98	-	9.2	7.0	4.6
23-1, 78-80	0.09	-	-	-	13	3.0	6.4
25-2, 95-97	0.10	1.04	1.00	-	11	22	4.6
33-1, 95-98	-	1.04	1.00	-	4.2	7.0	1.8
35-2, 114-117	0.06	1.08	1.41	-	9.4	13	5.5
35-3, 61-64	0.05	-	-	-	14.3	6.5	7.3
36-4, 99-101	0.05	-	-	-	25	5.1	8.2
37-1, 78-80	0.06	1.36	2.24	-	19	7.0	7.3
37-3, 28-29	-	0.65	1.63	-	25	10	5.5
40-1, 30-32	0.12	1.78	1.85	-	20	7.9	9.1
44-5, 68-70	0.29	-	-	-	13.2	9.3	11
48-1, 30-33	-	-	-	-	6.9	5.1	5.5
48-1, 118-120	0.12	1.40	1.73	-	10	4.6	5.5
Site 334							
15-2, 14-17	0.11	0.46	0.43	-	12.4	6.5	8.2
16-1, 40-42	0.11	0.55	0.51	-	9.6	7.0	2.7
19-3, 99-105	0.09	-	-	-	11.2	5.6	6.4
20-2, 26-28	0.09	-	-	-	5.2	19	5.5
serpentinites							
22-2, 80-82	0.01	-	-	-	32	-	-
23-2, 78-82	0.03	-	-	-	38	-	-

La location géographique de ces échantillons est donnée au tableau A-1. Les descriptions pétrographiques des produits d'altération présents dans ces échantillons sont rapportées au tableau 3-6 du chapitre 3. Les serpentinites sont décrites au chapitre 5, section 5-3. Les teneurs en B de ces échantillons furent déterminées par l'auteur. Les concentrations en Li et en Rb de ces roches proviennent des analyses de Shaw et Muysson (1977). Les autres données proviennent des différents donneurs (voir tableau A-1, pour les références).

Tableau A-6

Les éléments majeurs des basaltes altérés à basse température du forage  
CY-1 de l'ophiolite de Troodos.

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
CY-1. 73	45.50	0.54	14.60	9.00	0.2	0.06	3.62	7.52	0.00	7.62
CY-1. 70	44.70	0.76	16.50	7.50	1.5	0.12	6.59	6.39	1.10	4.59
CY-1. 67	30.20	0.27	7.30	5.80	1.91	0.17	11.60	19.7	0.60	0.67
CY-1. 65	42.10	0.59	14.30	6.70	1.7	0.13	7.08	10.00	1.10	3.04
CY-1. 63	38.80	0.53	13.60	5.80	1.9	0.11	5.36	17.60	1.30	2.41
CY-1. 61	45.20	0.60	16.10	6.70	2.2	0.13	7.69	9.38	1.90	2.45
CY-1. 57	43.40	0.59	15.80	6.80	2.2	0.14	6.99	12.00	1.10	1.98
CY-1. 55	40.50	0.55	14.60	6.20	2.0	0.12	6.47	14.60	1.80	2.17
CY-1. 53	39.50	0.47	12.00	5.70	2.2	0.11	8.04	17.00	1.10	1.26
CY-1. 51	45.40	0.63	15.50	6.10	2.10	0.12	7.17	6.97	0.90	4.69
CY-1. 49	45.90	0.48	15.00	5.50	2.7	0.12	8.69	8.85	1.20	2.15
CY-1. 47	43.30	0.54	13.80	7.00	0.7	0.08	5.65	11.80	0.90	3.93
CY-1. 45	45.60	0.59	14.90	5.40	2.8	0.13	8.65	5.21	1.00	4.71
CY-1. 43	48.10	0.70	16.90	6.10	2.7	0.12	8.52	4.48	1.40	3.77
CY-1. 41	41.40	0.68	14.40	5.50	3.0	0.18	7.85	9.88	1.60	3.16
CY-1. 39	48.10	0.75	15.70	4.90	3.3	0.09	7.67	8.12	2.90	1.82
CY-1. 37	46.30	0.71	15.00	5.0	2.8	0.14	8.82	6.93	1.80	3.29
CY-1. 35	47.90	0.46	14.90	4.40	3.7	0.08	9.51	8.74	2.40	0.72
CY-1. 33	42.70	0.65	13.60	5.10	2.9	0.12	9.28	9.77	2.10	1.72
CY-1. 31	45.50	0.60	14.80	4.70	3.0	0.15	9.80	7.30	2.40	2.06
CY-1. 29	49.50	0.56	15.60	5.40	2.7	0.06	8.95	6.91	2.70	0.95
CY-1. 27	49.90	0.53	16.50	4.70	3.5	0.08	7.62	9.99	2.00	0.37
CY-1. 25	48.80	0.64	16.40	5.50	3.8	0.10	8.59	7.21	3.5	0.37
CY-1. 23	50.10	0.61	15.70	3.40	5.00	0.10	7.26	9.21	2.2	0.31
CY-1. 21	50.10	0.63	16.40	4.20	4.60	0.13	7.29	10.30	2.2	0.18
CY-1. 19	48.70	0.64	15.60	4.70	4.10	0.11	9.47	6.43	2.4	0.52
CY-1. 17	49.70	0.66	16.20	3.90	3.90	0.11	8.66	9.32	2.1	0.20
CY-1. 15	47.30	0.59	14.60	4.10	3.60	0.14	9.80	8.16	2.7	0.27

Ces Basaltes sont tous altérés à basse température (Broughton et Gibson, 1984) et les échantillons qui se trouvent près de la surface contiennent des quantités importantes de smectites. Les quantités de smectites diminuent à mesure que l'on s'enfonce plus profondément dans le forage (I. Gibson, communication personnelle). Ces analyses proviennent du fichier-données de l'université de Waterloo concernant l'ophiolite de Troodos. Ce fichier fut aimablement fourni par Dr. I. Gibson.

Tableau A-7

Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des basaltes altérés à basse température du forage CY-1 de l'ophiolite de Troodos

Echantillon	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	B (p.p.m.)	prof.(sous la surface Mètres)
CY-1, 73	0.10	4.40	6.4	130	23.2
CY-1, 70	0.13	6.20	3.3	140	44.5
CY-1, 67	0.04	5.80	15.6	52	58.7
CY-1, 65	0.07	5.20	3.4	117	77.4
CY-1, 63	0.10	2.50	10.8	60	90.6
CY-1, 61	0.08	4.50	3.3	73	94.1
CY-1, 57	0.10	4.00	4.5	85	99.5
CY-1, 55	0.07	3.60	7.9	64	105.6
CY-1, 53	0.06	3.40	9.2	42	110.7
CY-1, 51	0.07	5.80	4.1	94	135.5
CY-1, 49	0.03	5.40	2.8	68	152.2
CY-1, 47	0.09	4.20	6.8	63	185.1
CY-1, 45	0.09	6.50	3.8	67	197.7
CY-1, 43	0.08	6.00	1.2	66	218.0
CY-1, 41	0.09	5.00	6.2	62	233.9
CY-1, 39	0.08	3.10	2.3	32	240.0
CY-1, 37	0.10	5.50	3.0	49	246.7
CY-1, 35	0.06	4.30	1.9	20	273.4
CY-1, 33	0.10	5.50	5.4	32	283.5
CY-1, 31	0.08	6.20	3.1	41	297.7
CY-1, 29	0.07	5.20	0.3	26	318.1
CY-1, 27	0.07	3.70	0.2	10	336.9
CY-1, 25	0.09	4.6	0.3	12	354.2
CY-1, 23	0.08	2.4	0.5	6.5	375.1
CY-1, 21	0.08	4.0	0.2	8.5	381.3
CY-1, 19	0.09	5.1	1.4	14.6	397.5
CY-1, 17	0.05	5.1	0.2	8.76	429.45
CY-1, 15	0.07	-	0.3	12.2	445.9

Ces Basaltes sont tous altérés à basse température (Broughton et Gibson, 1984) et les échantillons qui se trouvent près de la surface contiennent des quantités importantes de smectites. Les quantités de smectites diminuent à mesure que l'on s'enfonce plus profondément dans le forage (I. Gibson, communication personnelle). Les teneurs en B de ces échantillons furent mesurées par l'auteur. Les autres analyses proviennent du fichier-données de l'université de Waterloo, concernant l'ophiolite de Troodos. Ce fichier fut aimablement fourni par Dr. I. Gibson.

Tableau A-8

Les éléments majeurs des spilites du Pelvoux, France

Echantillons	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
série CB									
2A	39.78	2.28	14.30	8.25	0.12	6.23	9.18	0.39	6.73
2B	42.09	2.48	15.51	9.80	0.04	5.79	7.33	0.85	6.26
2D	40.51	2.15	13.54	7.80	0.04	4.44	11.60	0.86	5.32
2F	45.85	1.82	11.86	11.62	0.05	5.79	7.47	0.50	4.32
2J	36.79	3.20	14.57	13.18	0.07	8.36	3.89	0.64	4.69
2L	42.86	1.41	10.77	12.74	0.16	4.84	8.87	0.07	6.40
2M	45.98	1.23	9.66	12.03	0.12	5.00	8.06	0.07	5.75
2O	41.92	1.41	13.20	9.37	0.14	5.50	10.88	2.01	3.36
2P	42.68	4.62	15.94	11.45	0.05	5.70	5.75	2.19	4.62
2R	44.12	1.62	15.12	10.92	0.05	3.61	7.79	1.73	5.65
2T	39.63	2.04	15.37	12.29	0.07	11.04	3.87	2.35	2.08
2U	44.99	2.00	14.90	9.01	0.08	7.08	5.98	2.20	3.66
5A	41.39	1.68	16.11	7.39	0.10	9.84	6.70	3.80	0.60
5B	44.20	2.00	13.30	8.26	0.07	7.94	8.73	3.17	0.70
5C	41.98	1.77	14.34	11.12	0.13	9.05	7.12	4.07	0.60
7A	48.83	1.94	17.00	11.10	0.08	7.86	1.65	4.57	1.83

Une description pétrographique générale pour ces échantillons est présentée à la section 5-2 du chapitre 5. Ces éléments furent mesurés par Buffet (1981).

Tableau A-9

Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des spilites du Pelvoux, France

Echantillons	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	B (p.p.m.)	Li (p.p.m.)	Rb (p.p.m.)
Série CB						
2A	0.52	1.00	11.58	35	86	278
2B	0.57	3.22	6.37	25	123	246
2D	0.52	0.51	12.16	44	109	247
2F	0.35	4.40	5.28	21	134	133
2J	0.26	4.29	6.37	20	141	258
2L	0.25	0.00	12.16	40	42	230
2M	0.17	0.00	12.16	43	43	190
2O	0.22	2.30	11.00	33	75	151
2P	0.34	3.00	5.80	55	146	282
2R	0.32	1.67	7.53	61	87	328
2T	0.40	6.46	3.47	42	207	83
2U	0.38	4.00	5.80	51	125	180
5A	0.28	5.06	5.80	23	184	27
5B	0.31	5.25	6.16	22	187	23
5C	0.20	3.14	6.95	17	145	22
7A	0.33	5.31	0.00	13	106	34

Une description pétrographique générale pour ces échantillons est présentée à la section 5-2 du chapitre 5. Les teneurs en B furent déterminées par l'auteur. Les concentrations en Li et en Rb furent mesurés à Mc Master. Les autres éléments furent mesurés par Buffet (1981).

Tableau A-10.

Les éléments majeurs des basaltes du forage CY-2A de Troodos

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1-BOX6	49.20	0.40	12.70	10.49	0.09	10.46	8.87	1.78	0.78
2-BOX9	49.40	1.21	14.60	11.59	0.09	5.47	5.27	3.12	1.34
5-BOX13	47.90	0.61	15.00	8.91	0.10	6.96	5.50	2.31	3.64
6-BOX14	46.80	0.64	14.70	8.79	0.11	8.34	5.59	1.91	2.19
8-BOX 16	53.20	0.71	14.60	7.69	0.10	8.98	8.01	2.39	0.17
9-BOX 19	51.40	0.57	14.50	7.94	0.10	7.34	10.12	2.24	0.77
10-BOX 21	49.20	0.56	14.40	8.15	0.11	7.70	10.24	2.35	0.90
13-BOX 35	50.30	1.10	14.60	11.84	0.24	8.92	3.99	1.62	0.45
17-BOX 41	59.40	0.65	12.80	10.36	0.14	6.69	0.34	0.23	1.34
25- BOX 53	57.30	1.11	11.80	15.03	0.11	2.82	0.22	0.24	1.79
29-BOX59	56.20	0.51	13.30	12.33	0.22	7.09	0.31	0.14	1.13
30-BOX 60	55.30	0.84	12.40	-	0.27	7.59	0.24	0.13	1.11
31-BOX 67	21.80	0.68	7.66	43.78	0.03	0.67	0.27	0.22	1.40

Une description de ce forage est rapportée à la section 5-1 du chapitre 5. Les analyses proviennent du fichier-données de l'université de Waterloo, concernant l'ophiolite de Troodos. Ce fichier fut aimablement fourni par Dr. I. Gibson.

Tableau A-11

Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des basaltes de  
Cy-2A Troodos

Echantillons	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	B (p.p.m.)	Rb (p.p.m.)	prof.(sous la surface Mètres)
1-BOX 6	0.03	-	-	13	-	25.85
3-BOX 9	0.08	-	-	16	21	42.15
5-BOX 13	0.09	-	-	35	27	58.75
6-BOX 14	0.05	-	-	45	15	63.15
8-BOX 16	0.04	-	-	3.0	2.0	72.55
9-BOX 19	0.02	-	-	7.2	10	81.45
10-BOX 21	0.03	-	-	7.9	12	88.70
13-BOX 35	0.03	-	-	5	1	157.40
17-BOX 41	-	-	-	10	15	181.15
25-BOX 53	-	-	-	4.5	22	247.60
29-BOX 59	-	-	-	7.3	12	273.65
30-BOX 60	-	-	-	5.3	13	277.80
31-BOX 67	-	-	-	6.1	22	283.50

Une description de ce forage est rapportée à la section 5-1 du chapitre 5. Les teneurs en B de ces échantillons furent mesurées par l'auteur. Les autres analyses proviennent du fichier-données de l'université de Waterloo, concernant l'ophiolite de Troodos. Ce fichier fut aimablement fourni par Dr. I. Gibson.

Tableau A-12

## Les éléments majeurs des échantillons de l'ophiolite de Thetford Mines

Echantillons	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(total)	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<b>Basaltes</b>									
9LB-4B	49.33	1.55	14.09	13.33	0.22	4.14	6.27	6.27	0.14
9LB-4C	64.82	0.75	13.32	9.47	0.26	4.02	0.63	3.90	0.12
9LB-4A	49.17	1.12	15.25	11.47	0.19	5.78	4.95	5.21	0.18
9LB-4J	49.51	1.46	14.31	13.46	0.20	7.20	3.49	4.51	0.13
9LB-4M	48.12	0.23	15.04	9.77	0.25	7.92	5.91	4.30	0.19
9LB-4L	47.54	1.53	15.83	15.26	0.29	5.71	3.08	4.63	0.15
9LB-4G	58.29	1.00	14.02	10.32	0.19	4.72	1.62	5.72	0.13
<b>Cumulats de dunites, partiellement serpentinisés</b>									
CCD-3C	34.80	0.02	0.58	7.13	0.17	42.04	0.26	-	0.06
CCD-3A	25.40	0.12	6.19	12.45	0.26	33.96	0.28	-	0.08
CCD-3B	31.73	0.05	2.30	8.65	0.21	38.93	0.29	0.33	0.08
SV- 6A	37.03	0.02	0.53	10.89	0.17	37.47	0.25	-	0.06
9CD- 7C	38.07	0.03	0.57	12.10	0.16	36.43	0.22	0.27	0.06
9CD- 6C	39.43	0.02	0.34	8.59	0.14	38.32	0.39	-	0.06
9CD- 7B	34.87	0.02	0.33	9.91	0.16	40.36	0.23	-	0.06
CCD- 4A	41.02	0.02	0.44	10.77	0.17	35.34	0.23	0.14	0.07
9CD- 7A	41.82	0.02	0.93	6.90	0.17	37.51	0.20	-	0.06
CCD- 4D	38.16	0.02	0.41	13.71	0.20	36.06	0.26	0.15	0.07
<b>Harzburgite métamorphique</b>									
MPH-1C	39.50	0.02	0.68	8.74	0.16	40.92	0.85	0.40	0.06
MPH-2A	39.75	0.02	1.29	8.69	0.16	38.20	1.60	0.08	0.05
MPH-2B	40.91	0.02	1.43	8.58	0.17	39.86	1.61	0.06	0.06

Une description pétrographique générale des basaltes est donné à la section 5-1. Les cumulats de dunites de même que les harzburgites sont décrits à la section 5-3 (chapitre 5). Ces analyses proviennent de la thèse doctorale de Oshin (1981).

Tableau A-13

Les éléments majeurs (suite) et quelques éléments traces des échantillons de l'ophiolite de Thetford Mines

Echantillons	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	B (p.p.m.)
<b>Basaltes</b>				
9LB-4B	0.06	1.68	2.91	2.2
9LB-4C	0.12	2.47	0.13	1.1
9LB-4A	0.07	3.50	3.11	2.0
9LB-4J	0.05	4.11	1.56	1.3
9LB-4M	0.01	4.12	4.14	1.4
9LB-4L	0.07	3.76	2.15	1.1
9LB-4G	0.07	3.08	0.84	1.0
<b>cumulats de dunites partiellement serpentinisés</b>				
CCD-3C	-	14.31	0.64	2.6
CCD-3A	-	8.53	0.84	1.4
CCD-3B	-	11.67	0.63	2.2
SU- 6A	-	13.06	0.53	74
9CD- 7C	-	11.80	0.31	29
9CD- 6C	-	12.04	0.66	79
9CD- 7B	-	13.43	0.63	4.2
CCD- 4A	-	11.53	0.28	62
9CD- 7A	-	12.10	0.30	2.7
CCD- 4D	-	10.58	0.39	81
<b>Harzburgite métamorphique</b>				
MPH-1C	-	8.83	0.45	2.6
MPH-2A	-	9.48	0.67	14
MPH-2B	-	6.85	0.45	7.3

Une description pétrographique générale des basaltes est donnée à la section 5-1. Les cumulats de dunites de même que les harzburgites sont décrits à la section 5-3 (chapitre 5). Les teneurs en B furent déterminées par l'auteur. Les autres analyses proviennent de la thèse doctorale de Oshin (1981).

## APPENDICE 2

### VERIFICATION DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE

Cette annexe renferme des données sur la vérification de l'extraction séquentielle. Elle contient deux sections. La première démontre que les liquides extractifs utilisés dans les manipulations ne contiennent pas de B. La deuxième indique:

1) que l'effet du concassage des échantillons ne produit pas une mobilité artificielle du B induite par une augmentation de la surface de l'échantillon.

2) qu'il n'y a pas de perte inconsidérée de B au cours de l'extraction.

Des liquides employés au cours de l'extraction, les plus sujets à la contamination par le B sont les acides. Afin de mesurer leurs concentrations en B j'utilise une variation de la méthode A.N.A.G.P (activation neutronique à gamma prompt).

Au lieu d'employer des échantillons de poudre, j'introduis les liquides à analyser, dans des contenants en plastique. Une droite de calibration est préparée à partir d'une solution standard d'acide borique

diluée dans de l'eau. Cette droite de calibration est représentée à la fig. A-2-1. Les données servant à établir cette droite sont au tableau A-2-1. A l'aide de cette droite je peux déterminer la concentration du B dans les diverses solutions utilisées comme extractant ( voir le tableau A-2-2).

Les résultats du tableau A-2-2 révèlent que les solutions utilisées dans l'extraction séquentielle contiennent peu ou pas de B. Il n'y a pas de problèmes de contamination avec ces solutions.

Afin de vérifier qu'il n'y ait pas de perte de B au cours de certaines étapes de l'extraction (centrifugation, séchage, etc), j'utilise des échantillons riches en B qui ne sont extraits qu'avec de l'eau. Cette extraction ne devrait pas affecter le contenu en B de la roche.

Une description complète des différentes étapes de l'extraction séquentielle a été présentée à la section 2-2 (chapitre 2). Cette description ne sera pas répétée ici.

Les échantillons que j'utilise sont des spilites riches en B; 1g de poudre est extrait avec 10 ml H<sub>2</sub>O pendant 5 hrs. Les résultats de cette extraction sont présentés au tableau A-2-3. Ils indiquent qu'il n'y a pas de différences notables entre les concentrations en B de ces échantillons avant et après l'extraction. Ces résultats démontrent que ces échantillons ne

Figure A-2-1. Droite de calibration du B, pour des liquides. Aire (pour 1,000 secondes de comptage) versus  $\mu\text{g}$  de B.

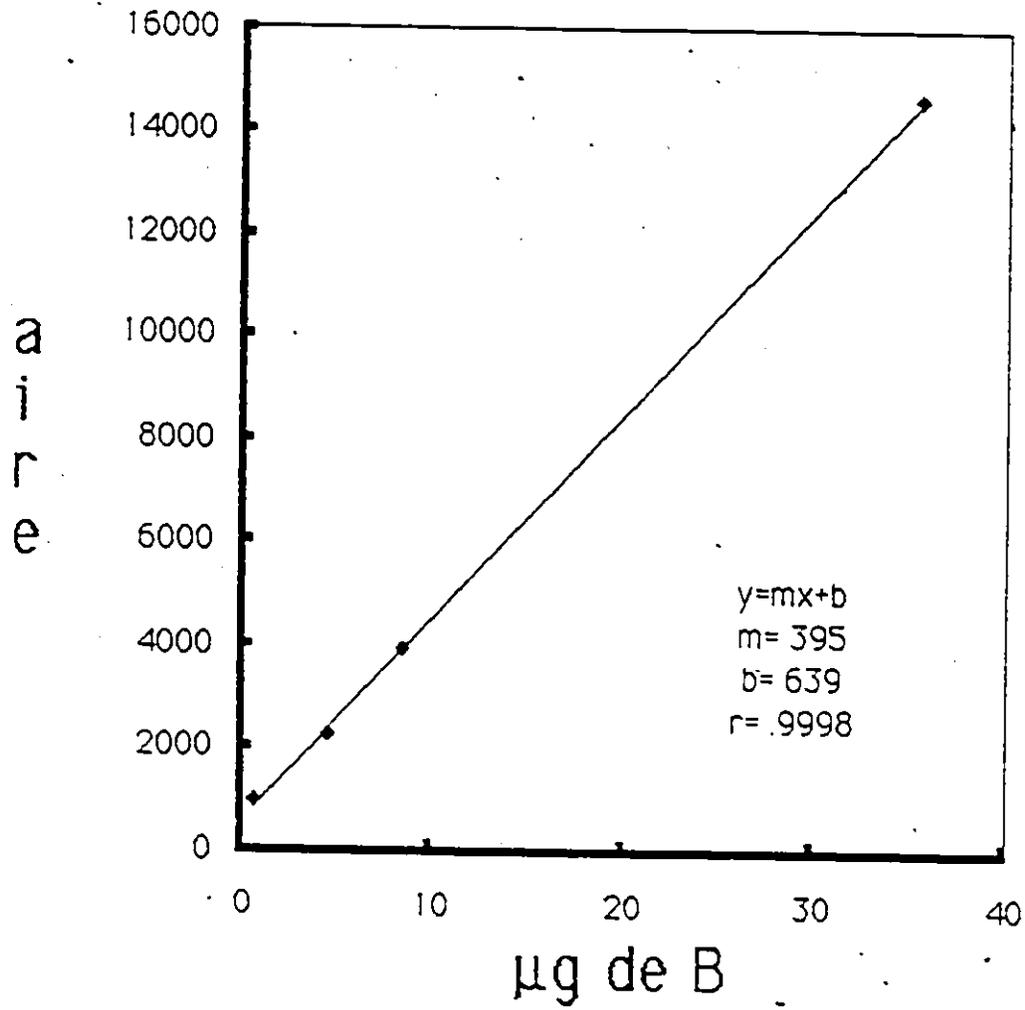


Tableau A-2-1

Droite de calibration B-H<sub>2</sub>O

concentration de B (p.p.m.)	Aire ( 1000 sec.)
0.6	1002
4.5	2271
8.4	3962
35.5	14681

Tableau A-2-2<sup>o</sup>

Concentrations du B dans des solutions utilisées comme extractant

Liquide	p.p.m. de B
H <sub>2</sub> O	indéetectable
HNO <sub>3</sub> 20% v/v	0.4
NH <sub>2</sub> OH.HCL 0.04 M	0.7
NaOac 1M pH 5	<.1

Tableau A-2-3

Vérification des étapes de l'extraction et effet du concassage

no. de l'échantillon	[B] p.p.m. avant traitement	[B] p.p.m. après traitement. (10 ml.H <sub>2</sub> O/1g., 5hrs )
2A	35	36
2B	25	26
2D	44	44
2F	21	20
2J	20	21
2L	49	49
2M	43	45
2P	55	55
2O	33	33
2R	61	63
2T	42	43
2U	51	52
5A	23	23
5B	23	22
5C	17	18
7A	13	13

perdent pas de quantité détectable de B au cours d'une extraction avec  $H_2O$ . Ainsi, il n'y a pas de perte de B pendant les étapes de centrifugation, de séchage et de manipulation de l'échantillon. De plus, les échantillons analysés étant sous forme de poudre et comme le lavage avec  $H_2O$  ne libère pas de B, on peut conclure que le concassage de l'échantillon n'affecte pas la mobilité du B en rapport avec l'utilisation d'un agent extractif très doux ( $H_2O$ ): A noter que les mêmes échantillons furent soumis à des attaques beaucoup plus vigoureuses, permettant de dissoudre les carbonates (voir section 6-2). Même dans ce cas, le B n'a pas été relâché des spililites. Ces données et celles de la section 6-2 démontrent que le concassage des échantillons n'augmente pas la mobilité du B puisque des liquides assez corrosifs (dans le cas de l'extraction des carbonates) ne permettent toujours pas de relâchement de B.

## APPENDICE 3

### ANALYSE DU FER PAR ABSORPTION ATOMIQUE

Cet appendice contient une brève description de la méthode d'analyse du Fe dans les liquides ayant servis à l'extraction séquentielle avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.04 M. dans HOAc 25% (v/v).

Les étapes de l'extraction séquentielle utilisée dans ce travail sont décrites dans la section 2-2. Elles ne seront pas reprises ici. Je commencerai à décrire le procédé d'analyse du Fe après la centrifugation qui permet de séparer la phase solide du liquide provenant de l'extraction avec  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.04 M.

Le Fe est analysé par spectroscopie d'absorption atomique. L'appareil est un Perkin Elmer série 603. J'ai suivi les indications du manuel d'utilisation de l'appareil pour l'ajustement des différents paramètres d'analyses. Ces paramètres sont présentés au tableau A-3-1. J'ai établi une courbe de travail du Fe (p.p.m. de Fe versus absorbance) avec des solutions de  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.04 M. Les données servant à l'établissement de cette courbe

sont indiquées au tableau A-3-2. La réponse de l'appareil est linéaire pour des concentrations de 1 à 10 p.p.m. de Fe. Les échantillons sont dilués par un facteur cinquante avant l'analyse, afin qu'ils se situent dans la région linéaire de la courbe de travail. La déviation standard fut évaluée par des analyses répétées d'un échantillon (CB-2R) à  $\pm 10\%$ . Les résultats de ces analyses se trouvent aux tableaux 4-6, 6-3, 6-4.

Tableau A-3-1

Les paramètres d'analyse du Fe par absorption atomique

paramètres	
longueur d'onde	248.3 nm
ouverture "slit setting"	3(0.2 nm)
lampe	"hollow cathode lamp"
type de flamme	Air-Acétylène

Tableau A-3-2

La courbe de travail pour le Fe

concentration p.p.m.	absorbance
1.0	0.014
2.5	0.033
5.0	0.064
7.5	0.092
10	0.122

- les solutions de Fe ont été préparées dans  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0.04 M.

- La courbe est linéaire jusqu'à 10 p.p.m.

## BIBLIOGRAPHIE

- Abbey, S., 1981, The search for "best values"- A study of three Canadian rocks: Geostandards Newsletters, v. V, p. 13-26.
- Abbey, S., 1982, An evaluation of USGS III: Geostandards Newsletters, v. VI, p. 47-76
- Anderson, D. L., Gordon, G. E., Walters, W. B., Zoller, W. H., Kitto, M. E., et Lindstrom, R. M., 1984, Neutron capture prompt gamma ray analysis, dans: N.B.S. reactor summary of activities 1982-1983, N.B.S. technical notice 1190, 194 p., ed. F. S. Shorten, publication of U.S. department of commerce p. 148-155
- Anderson, M. A. et Rubin, A. J., 1981, Adsorption of inorganics at the solid/liquid interfaces, Ann Harbor Sciences Publication, Ann Harbor, Michigan, 357 p.
- Aumento, F., 1968, The Mid-Atlantic Ridge near 45° N: II. Basalts from the area of Confederation Peak: Canadian J. Earth Sci., v. 5, p. 1-22
- Aumento, F., Loncarevic, B. D. et Ross, D. I., 1971, Hudson Geotraverse: The geology of the Mid-Atlantic ridge near 45 °N: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A., v. 268, p. 623-650

- Aumento, F., Melson, W. G. et al., 1977, Initial reports of the deep sea drilling project, v.37, U. S. Government Printing Office, Washington 1008 p.
- Baragar, W. R. A., et al., 1977, Petrology and alteration of selected units of Mid-Atlantic Ridge basalts sampled from sites 332 and 335, DSDP: Can. J. Earth. Sci., v. 14, p. 837-874
- Baragar, W. R. A., Lambert, M. B., Baglow, N. et Gibson, I. L., 1984, Sheeted dikes complex, Troodos ophiolite, Geological Association of Canada, Program with abstracts, v. 9, p. 44
- Bassett, R. L., 1980, A critical evaluation of the thermodynamic data for Boron ions, ions pairs, complexe and polyanions in aqueous solutions at 298.15 K and 1 bar: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 44, p. 1151-1160
- Bergeron, M. et Lebel, J., 1984, On the boron content in the sediments from the St.Lawrence estuary off Rimouski, Québec, Canada: Chem. Geol., v. 42, p. 77-83
- Bevington, P. R., 1969, Data reduction and error analysis for the physical sciences, McGraw-Hill, New York, 336 p.
- Bloch, S. et Bischoff, J. L., 1979, The effect of low temperature alteration of basalt on the oceanic budget of Potassium: Geology, v. 7, p. 193-196

Bonatti, E et Hamlyn, P. R., 1981, Oceanic ultramafic rocks: dans, The oceanic lithosphere (the Sea v. VIII), C. Emiliani ed., John Wiley and Sons, New York, p. 241-283

Braman, R. S., 1979, Boron: dans, Treatise on analytical chemistry, part II Analytical chemistry of inorganic and organic compound, I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, ed., John Wiley and Sons, New York, p. 1-101

Broughton, D. W. et Gibson, I. L., 1984, C<sup>13</sup> and O<sup>18</sup> compositions of secondary calcites from a 267 M cored section through the Troodos ophiolite lava succession: Geological Association of Canada, Program with Abstracts, v. 9, p. 49

Brockamp, O., 1973, Fixation of boron by authigenic and detritical clays: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 37, p. 1339-1351

Buffet-Croix-Blanche, G., 1981, Variabilité des caractères spilitiques et magmatiques du volcanisme alcalin triasique du massif des écrins-pelvoux (Alpes Françaises), Thèse non-publié de Doctorat d'état, Université de Grenoble, 271 p.

Byrne, R. H. et Kester D.R., 1974, Inorganic speciation of Boron in seawater: J. Mar. Res., v. 32, p.119-124

- Cann, J. R., 1969, Spilites from the Carlsberg ridge, Indian ocean: *J. Petrol.*, v. 10, p. 1-19
- Cann, J. R., 1979, Metamorphism in the ocean crust: dans, *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Ocean Crust*, M. Talwani, C. G. Harrison et D. E. Hayes, ed., American Geophysical Union, Washington D.C. p. 230-238
- Chase, C. G., 1972, The N plate problem of plate tectonics: *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, v. 29, p. 117-122
- Clarke, D. B. et Loubat, H., 1977, Mineral analysis from the peridotite-gabbro-basalt complex at site 334, DSDP Leg 37: dans, *Initial report of the Deep Sea Drilling Project F. Aumento, W. G. Melson, ed., U. S. Government Printing Office, Washington*, v. 37, 847-856
- Curtis, D., Gladney, E. et Journey E., 1980, A revision of the meteorite based cosmic abundance of boron: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44 p. 1945-1953
- Dewis, F. J., Levinson, H. A. et Bayliss, P., 1972, Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada. IV- Boron-Salinity-Clay mineralogy relationships in modern deltas:

*Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 36, p. 1359-1376

Ellis, A. J. et Mahon, W. A. J., 1967, Natural hydrothermal systems and experimental hot/water rock interaction: reactions with NaCl solutions and trace metal extraction: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 28, p. 1323-1333

Ellis, A. J. et Mahon, W. A. J., 1977, *Chemistry and geothermal systems*, Academic Press, New York, 392 p.

Elrashidi, M. A. et O'Connor, G. A., 1982, Boron sorption and desorption in soil: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 46, p. 27-31

Elderfield, H., 1976, Hydrogenous material in marine sediments: excluding manganese nodules: dans, *Chemical Oceanography*, v. 5, J. P. Riley et R. Chester ed., Academic Press, New York, seconde édition, p. 137-208

Emiliani, C., 1981, *The oceanic lithosphere*: John Wiley and Sons, New York, 1728 p.

Failey, M. P., 1979, "Neutron-capture prompt gamma activation analysis: A versatile nondestructive technique for multi element analysis of complex matrices." PhD thesis, University of Maryland.

Frey, F. A., Bryan, B. F. et Thompson, G., 1974, *Atlantic ocean floor*:

- Geochemistry and petrology of basalts from legs 2 and 3 of the deep-sea drilling project: *J. Geophys. Res.* v. 79, p. 5507-5528
- Friedrich, G. H. et Herzig, P. M., 1984, Sulfide mineralisation, alteration and chemistry of a fossil hydrothermal system in the Troodos ophiolite, Geological Association of Canada, Program with Abstracts, v. 9, p. 64
- Fyfe, W. S. et Lonsdale, P., 1981, Ocean floor hydrothermal activity: dans, *The Oceanic Lithosphere*, C. Emiliani, ed., John Wiley and Sons, New York, p. 589-638
- Gass, I. G., 1982, Ophiolites: *Sci. Am.*, v. 247, p. 122-131
- Gladney, E. S. et Burns, C. E., 1983, 1982 Compilation of elemental concentrations in eleven United States geological survey rock standards: *Geostandards Newsletters*, v. VII, 3-226
- Gladney, E. S., Journey, E. T. et Curtis, D. B., 1976, Nondestructive determination of boron and cadmium in environmental materials by thermal neutron prompt-gamma ray spectrometry: *Analytical Chemistry*, v. 48, p. 2139-2142
- Griffin, R. A. et Bureau, R. G., 1974, Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil: *Soil Sci. Soc. Am. P.*, v. 38, p. 892-897
- Hanna, A. G., Brugger, R. M. et Glascock, M. D., 1981, The prompt gamma

- neutron activation analysis facility at MURR: Nucl. Instrum. Methods, v. 188, p. 619-627.
- Harder, H., 1970, Boron content of sediments as a tool in facies analysis: Sedimen. Geol., v. 4, p. 153-175
- Harder, H., 1974, Boron: dans, Handbook of geochemistry, K. H. Wedepohl, ed., Springer-Verlag, New York, v. II-1
- Harriss, R. C., 1969, Boron regulation in the oceans: Nature, v. 223; p. 290-291
- Hart, S. R., 1976, LIL-geochemistry, Leg 34 basalts: dans, Initial report of the deep sea drilling project, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., v. 34, p. 283-288
- Hart, S. R., 1969, K, Rb, Cs contents and K/Rb, K/Cs ratios of fresh and altered submarine basalts: Earth Planet. Sci. Lett. v. 6, p. 295-303
- Hart, S. R. et Staudigel, H., 1982, The control of alkalies and uranium in seawater by ocean crust alteration: Earth Planet. Sci. Lett., v. 58, p. 202-212
- Henkelmann, R., 1971, Analytische verwertung der prompten gamma trachlung nach dem neutroneneinfang: Radiochim. Acta, v. 15, p. 169-180

Higgins, D. M., 1984, Abundance of boron in international geochemical standards by prompt-gamma neutron activation analysis: Geostandards Newsletter, v. VIII, p. 31-34

Higgins, D. M., Truscott, M. G., Shaw, D. M., Bergeron, M. et Buffet, G. H., 1984, Prompt gamma neutron activation analysis at McMaster Nuclear reactor: Proceedings of an international symposium on use and development of low and medium flux research reactors, Cambridge, Ma. U. S. A., O. K. Harling, L. Clarck et P. Von Der Hart, ed., Supplement to v.44, Atomkern-energie Kertechnick, P. 690-697

Honnorez, J., 1981, The aging of the oceanic crust at low temperature, dans The Oceanic Lithosphere, C. Emiliani, ed., John Wiley and Sons, New York, p. 525- 584

Humphris, S. E et Thompson, G., 1978, Trace element mobility during alteration of oceanic basalts: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 42 p. 127-136

International Crustal Research Drilling Group, 1984, Are Troodos deposits an East pacific analog?: Geotimes, v. 29, p. 12-14

Irving, I., Robertson, W. A. et Aumento, F., 1970, The Mid-Atlantic Ridge near 45° N. VI. Remanent intensity, susceptibility, and iron content of

dredged samples: *Can. J. Earth Sci.* v. 7, p. 226-238

Jasmund, K. et Linder, B., 1973, Experiments on the fixation of boron by clays minerals: *Proceedings 1972 International Clay Conferences*, p. 399-413

Janecky, D. R. et Seyfried, W. E. Jr., 1980, Seawater-Peridotite interaction: chemical exchange and secondary mineral formation: dans, *Third International Symposium on Rock-Water Interaction*, Edmonton, p. 173-175

Kerr, S. A., Preswich, W. V., Kennett, T. J. et Shaw, D. M., 1980, The determination of boron in sedimentary rocks by neutron irradiation and prompt gamma ray spectroscopy: *J. Radioanal. Chem.*, v. 57, p. 525-533

Kinniburgh, D. H. et Jackson, M. L., 1981, Cation adsorption by hydrous metal oxides and clays: dans, *Adsorption of inorganic at the solid/liquid interfaces*, M. A. Anderson, et A. J. Rubin, ed., Ann Harbor Science publication, Ann Harbor, Michigan, p. 91-160

Landergreen, S., 1945, Contribution to the geochemistry of boron, *Ark. Kemi*, v. 25, p. 1-7

Laurent, R., 1977, Ophiolites from the North Appalachians of Quebec: Oregon

- State Univ. Dept. Geology, Mineral Industry Bull., v. 95, p. 25-40
- Lister, C. R. B., 1972, On the thermal balance of a mid-ocean ridge: *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, v. 26, p. 515-535
- Martini, I. P., 1971, Regional analysis of sedimentology of Medina Formation (Silurian), Ontario and New York: *Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull.*, v. 55, p. 1249-1261
- Melson, W. G., 1969, Preliminary results of a geophysical study of portions of the Juan de Fuca ridge and Blanco Fracture zone: Technical Memorandum C GSTM 6, U. S. Department of Commerce, 33 p.
- Middleton, G. V., 1982, A brief guide to the sedimentology of the Hamilton area: Tech. Memo 82-1, McMaster University, 25 p.
- Moody, J. B., Meyer, D. et Jenkins, J. E., 1983, Experimental characterization of the greenschist/amphibolite boundary in mafic systems: *Am. J. Sci.*, v. 283, p. 48-92
- Mortimer, R., Vandecasteele, C., Hertogen, J. et Hoste, J., 1982, The determination of boron in rocks by neutron activation analysis: *J. Radioanal. Chem.*, v. 71, p. 189-198
- Mottl, M. J., 1983, Metabasalts, axial hot springs, and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges: *Geol. Soc. Am. Bull.*, v.

94, p. 161-180

Muir, I. D., Tilley C. E. et Scoon J. H., 1964, Basalts from the Northern part of the rift zone of the Mid -Atlantic ridge: *J. Petrol.*, v. 5, p. 409-434

Muir, I. D., Tilley C. E. et Scoon J. H., 1966, Basalts from the Northern part of the Mid-Atlantic ridge II. The Atlantis collection near 30 °N: *J. Petrol.* v. 7, p. 193-201

Oshin, I. O., 1981, The abundances and geochemistry of some noble metals in Thetford Mines ophiolites, P.Q., Thèse de PhD non-publié, McMaster University, 391 p.

Oshin, I. O. et Crocket, J. H., 1982, Noble metals in Thetford Mines Ophiolites, Quebec, Canada. part 1: distribution of gold, iridium, platinum, and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks: *Econ. Geol.*, v. 77, p. 1556-1570

Owens, J. W., Gladney, E. S. et Knaf, D., 1982, Determination of boron in geochemical samples by inductively-coupled plasma emission spectrometry: *Anal. Chim. Acta*, v. 135, p. 169-172

Pritchard, R. G., 1979, Alteration of basalts from DSDP legs 51, 52 and 53, holes 417A and 418A: dans, Initial report of the deep sea drilling project 51, 52, 53, T. Donnelly, J. Francheteau, et al. ed., U. S.

Gouvernement printing office, Washington, v. 51, 52, 53, part 2, p.  
1185-1199

Robinson, P.T., Flower, M.f. J., Schminke, H.-U. et Ohnmacht, W., 1977, Low  
temperature alteration of oceanic basalts, DSDP leg 37: dans Initial  
report of the Deep Sea Drilling Project, F. Aumento, W. G. Melson,  
ed., U. S. Gouvernement printing office, Washington, v. 37, p.  
775-794

Robinson, P. T. et Gibson, I. L., 1982, Cyprus crustal drilling project hole  
CY-2a lithologic unit summaries: rapport non-publié

Rona, P. A., Bostrom K., Laubier, L. et Smith, K. L. Jr., 1983, Hydrothermal  
processes at seafloor spreading center, Plenum Publishing Corp.,  
769 p.

Rubey, W. W., 1951, Geologic history of sea-water: an attempt to state the  
problem: Geol. Soc. Am. Bull., v. 62, p. 1111-1147

Sakai, H. et Tsitumi, M., 1978, D/H fractionation factors between serpentine  
and water at 100° to 500° C and 2000 bar water pressure, and the  
D/H ratio of natural serpentines: Earth Planet. Sci. Lett., v. 40, p.  
231-242

Seyfried, W. E. Jr. et Dibble W. E. Jr., 1980, Seawater-Peridotite interaction

- at 300° C, 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 309-321
- Seyfried, W. E. Jr., Janecky, D. R. et Mottl, M. J., 1984, Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 557-569
- Shaw, D. M. et Muysson, J. R., 1977, Granitophile trace elements and alteration in basalts and serpentinites from holes 332B and 334, Leg 37 DSDP, dans : Aumento, F., Melson, W. G., et al., 1977, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. XXXVII, Washington (U.S. Government Printing Office) p. 563-565
- Shaw, D. M., Vatin-Pérignon, N. et Muysson, J. R., 1977, Lithium in spilites: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, p. 1601-1607
- Shima, M., 1963, Geochemical study of boron isotopes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 27, p. 911-913
- Sims, J. R. et Bingham, F. T., 1968 a, Retention of boron by layer silicates sesquioxides and soils materials. I. Soil Material: *Soil Sci.* v. 31, p. 728-732
- Sims, J. R. et Bingham, F. T. 1968 b, Retention of boron by layer silicates sesquioxides and soils materials. II. Sesquioxides: *Soil Sci. Soc. Am.*

P., v. 32, p. 364-369

Sims, J. R. et Bingham, F. T. 1968 c, Retention of boron by layer silicates sesquioxides and soils materials. III. Iron and aluminum coated layer silicates and soil materials: Soil Sci. Soc. Am. P., v. 32, p. 369-373

Smith, D. G., 1981, The Cambridge encyclopedia of earth sciences, Crown Publishers inc. Cambridge University press, New York, 480 p.

Staudigel, H.; Hart, S. R. et Richardson, S. H., 1981, Alteration of the oceanic crust: process and timing: Earth Planet. Sci. Lett., v. 52, p. 311-327

Staudigel, H. et Hart, S. R., 1983, alteration of basaltic glass: Mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 47, p. 337-350

Stubican, V. et Roy, R., 1962, Boron substitution in synthetic micas and clays: Am. Mineral., v. 47, p. 1166-1173

Symes, R. E., Bevan, J. C. et Hutchison, R., 1977, Phase chemistry studies on gabbro and peridotite rocks from site 334 DSDP leg 37, dans Initial report of the deep sea drilling project, F. Aumento, W. G. Melson, ed., U. S. Government printing office, Washington, v. 37, p.841-846

Tessier, A., Campbell, P. G. C. et Bisson, M., 1979, Sequential extraction

procedure for the speciation of particulate trace metal: Anal. Chem.,  
v. 51, p. 844-851 .

Thompson, G., 1983. Hydrothermal fluxes in the ocean: dans Chemical  
Oceanography, J.-P. Riley et R. Chester ed., v. 8, 398 p.

Thompson, G. et Melson, W. G., 1970, Boron content of serpentinites and  
metabasalts in the oceanic crust: implications for the boron cycle in  
the ocean: Earth Planet. Sci. Lett., v. 8, p. 61-65

Vallance, T. G., 1974, Spilitic degradation of a tholeiitic basalt: J. Petrol. v. 15,  
p. 79-96

Wenner, D. B. et Taylor, H. P., 1973, Oxygen and hydrogen isotope studies of  
the serpentinitisation of ultramafic rocks in the oceanic environment  
and continental ophiolite complex: Am. J. Sci., v. 273, p.207-239