

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =
Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 50 (1970)

Heft: 1: Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien

Artikel: Etude par spectrométrie de masse de la composition des fluides dans
les cavités alpines du massif du Mont Blanc

Autor: Zimmermann, J.L. / Poty, B.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-39244>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 24.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Etude par spectrométrie de masse de la composition des fluides dans les cavités alpines du massif du Mont Blanc

Par *J. L. Zimmermann et B. Poty* (Vandœuvre-lès-Nancy)*)

Avec 4 figures dans le texte et 5 tableaux

Résumé

Les cavités du granite du Mont Blanc contiennent des cristaux bien formés dans lesquels on trouve des inclusions de fluides qui ont été en équilibre avec divers minéraux du faciès schistes verts. Ces inclusions, déjà caractérisées par microthermométrie et écrasement sous le microscope, ont été analysées au spectromètre de masse. Les fluides sont constitués essentiellement de H_2O et CO_2 . Mais ils contiennent aussi en faibles quantités CH_4 , N_2 et CO . En outre, des hydrocarbures et des composés organiques non identifiés sont présents et particulièrement abondants dans la paragenèse où la fluorine est dominante.

Summary

The clefts in Mont Blanc granite contain euhedral crystals in which can be found inclusions of fluids that were in equilibrium with some minerals of the green schist facies. These inclusions, already characterized by microthermometry and crushing under microscope have been analysed by mass spectrometry. The fluids are essentially composed of H_2O and CO_2 . But they also contain minor quantities of CH_4 , N_2 and CO . Besides they, have been detected hydrocarbons and organics compounds which are especially abundant in the paragenesis where fluorite is dominant.

Jusqu'à présent la plupart des recherches consacrées aux inclusions étaient effectuées par les méthodes de thermométrie optique qui ne fournissent que peu de données sur la composition chimique exacte des phases fluides prisonnières. Ces dernières années, les techniques d'investigation s'affinant, des renseignements plus précis sont venus éclairer ce domaine (GOGUEL, 1963), mais poser aussi de nouveaux problèmes. Les plus récentes études sur le contenu gazeux des inclusions (BARKER, 1966, CHAIGNEAU, 1967, TOURAY, 1968) font appel à la spectrométrie de masse capable d'analyser de faibles quantités de

* Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Case officielle N° 1,
54 Vandœuvre-lès-Nancy.

mélanges complexes dont certains constituants (gaz inertes, composés organiques) sont difficilement décelables par les moyens classiques.

Cette étude a été réalisée sur le matériel des cavités à cristaux du massif du Mont Blanc: quartz, fluorines et épidotes. Elle vise à compléter les données déjà obtenues par microthermométrie (POTY, 1967) et à permettre par l'analyse des divergences entre les résultats de mieux cerner les possibilités et les limites des deux méthodes, microthermométrie et spectrométrie de masse.

PROCESSUS EXPÉRIMENTAL

L'analyse spectrométrique des gaz occlus dans les minéraux nécessite au préalable leur extraction et leur séparation.

Extraction des gaz

Les gaz sont extraits par étuvage sous vide. L'échantillon est placé dans un tube de quartz qui est ensuite scellé à la ligne de séparation en pyrex (fig. 1). Le chauffage est obtenu au moyen d'un four à résistance muni d'un régulateur de température à programme avec thermocouple incorporé dans le tube (en contact avec l'échantillon). Un étuvage à 80° C sous pompage secondaire, pendant plusieurs heures, doit éliminer, dans la mesure du possible, les gaz adsorbés. L'échantillon est ensuite chauffé sous vide jusqu'à l'obtention, par décrépitation des inclusions, d'une pression suffisante pour l'analyse. En ne dépassant pas 300° C il ne se produit probablement pas de dissociation ni de transformation chimiques; en outre, à cette température, le départ des gaz du réseau reste encore très limité.

Séparation des gaz

Les interférences de masses qui surviennent lors de l'analyse de mélanges doivent être évitées; pour cela une séparation qui fractionne l'introduction des gaz dans la source du spectromètre est nécessaire.

Certains gaz de nature différente possèdent les mêmes masses et ne sont par conséquent pas identifiables s'ils pénètrent globalement dans la chambre d'ionisation. Ainsi que le montre le tableau n° 1 pour les gaz courants susceptibles de se trouver dans les minéraux, le spectre caractéristique d'un gaz monomoléculaire comporte toute une série de pics. L'unité de séparation (fig. 1) est constituée d'un ensemble de piéges et de fours en pyrex et en quartz; elle est reliée à un système de pompage qui permet d'atteindre un vide d'environ 10^{-6} torr. Le rôle de cette unité de séparation est triple:

- Recueil de tous les gaz expulsés lors du chauffage de l'échantillon.
- Piégeage sélectif des différents gaz en fonction de leur point d'ébullition.
- Oxydation éventuelle des gaz autres que les gaz inertes.

Le tableau 2 illustre la mise en œuvre de la séparation.

Tableau 1. Spectres de fragmentation (A.S.T.M.) des gaz courants

Gaz	Formule chimique	Masse mol.	Pic 1 m/e I.r	Pic 2 m/e I.r	Pic 3 m/e I.r	Pic 4 m/e I.r	Pic 5 m/e I.r	Pic 6 m/e I.r
Hydrogène	H_2	2	2 100					
Helium	He	4	4 100					
Méthane	CH_4	16	16 100	15 86	14 16	13 8	1 3	12 3
Ethane	C_2H_6	30	28 100	27 33	30 26	26 23	29 22	15 5
Propane	C_3H_8	44	29 100	28 59	27 39	44 29	43 23	39 17
Butane	C_4H_{10}	58	43 100	29 44	27 37	28 33	41 28	39 13
Pentane	C_5H_{12}	72	43 100	42 58	41 40	27 35	29 24	39 14
Eau	H_2O	18	18 100	17 ?	? ?	? ?	? ?	
Azote	N_2	28	28 100	14 5	29 1			
Oxyde de carbone	CO	28	28 100	12 5	16 2	29 1	14 1	30 1
Ethylène	C_2H_4	28	28 100	27 65	26 62	25 12	14 6	1 4
Oxygène	O_2	32	32 100	16 5	28 3			
Hydrogène sulfuré	SH_2	34	34 100	32 44	33 42	1 5	36 4	35 2
Argon	A	40	40 100	20 13				
Gaz carbonique	CO_2	44	44 100	16 9	28 8	12 7	29 1	13 1
Acétylène	C_2H_2	26	26 100	25 20	24 6	13 6	27 3	
Anhydride sulfureux	SO_2	64	64 100	48 49,3	32 10,4	16 5,2	66 4,9	50 2,3

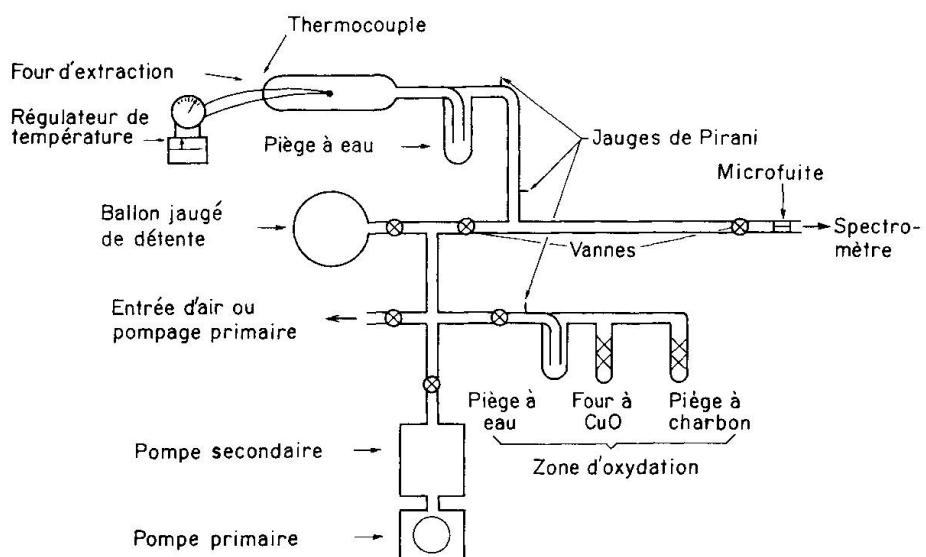


Fig. 1. Dispositif d'extraction et de séparation des gaz.

Analyse des gaz

Les gaz sont analysés au moyen d'un spectromètre Thomson-Houston THN 205 capable de détecter les gaz les plus courants dans les minéraux, c'est-à-dire de la masse 2 à la masse 100.

En dépit de la complexité du spectre d'un mélange gazeux, l'analyse qualitative ne pose pas de problème s'il y a eu une séparation préalable. Par contre, il n'en est pas de même pour l'analyse quantitative. L'analyse à l'aide de tracers est en effet difficilement applicable; elle nécessite toute une série de tracers couvrant le champ des masses étudiées puisque le coefficient d'ionisation varie suivant les masses. Lorsqu'il s'agit d'étudier un nombre restreint de gaz dont les masses sont très voisines, cette méthode s'avère très pratique et très précise, sinon il est nécessaire d'étalonner l'appareillage pour chaque gaz du mélange en se plaçant dans les conditions de pressions les plus proches de celles de l'analyse. Pour cet étalonnage, les pressions dans l'enceinte de recueil des gaz (dont le volume est connu) ont été mesurées au moyen d'un manomètre à mercure du type Mac Leod et d'une jauge du type Pirani qui mesure la perte de chaleur dans un filament chauffé; cette dernière sert surtout pour l'eau dont la forte tension de vapeur rend impossible l'emploi de la jauge à mercure. Le dosage de l'eau s'avère d'ailleurs délicat et conditionne toute la précision de l'analyse.

Tableau 2. *Représentation schématique de la séparation des gaz*

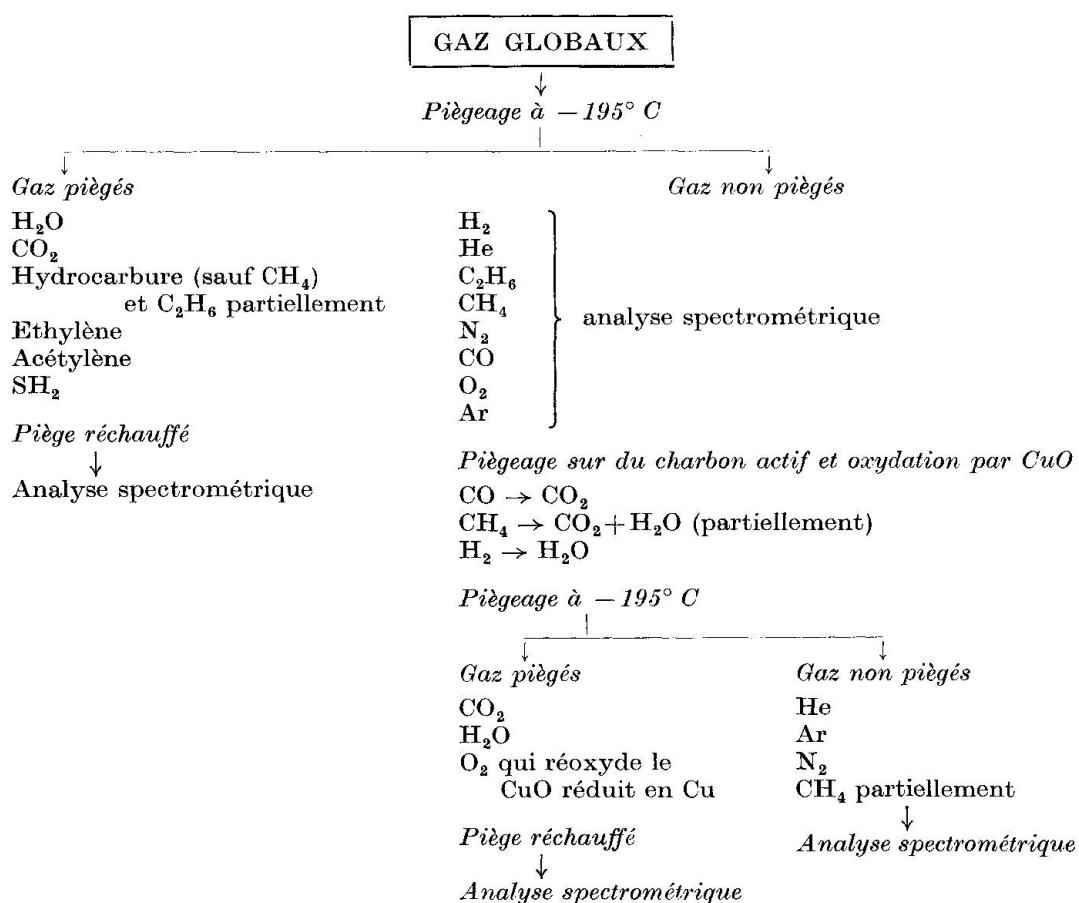


Tableau 3. *Détermination par spectrométrie de masse de la composition des inclusions fluides.*

Première série d'analyses. Volume de détente des gaz: 388 cc. Pour la localisation des cavités, c. f. B. Pory (1967)

N° d'analyse	N° d'échantillon	N° de la cavité	Pression totale Torr	% H ₂ O	% CO ₂	% H ₂	% CH ₄	% N ₂	% CO	% composés organiques	% Fluor	% SH ₂	Températures
1	Quartz 64.226.12	4	4,9 · 10 ⁻³	4 %	26,5 %	17,3 %	2,2 %	9 %	10 %	30 %			420 °C
2	Quartz 65.61.6	1	1,26 · 10 ⁻²	2,4 %	36,2 %	11 %	5,9 %	8 %	7 %	30 %			450 °C
3	Quartz 64.225.1	3	7,64 · 10 ⁻²	51 %	19,5 %	5 %	3,4 %	0,5 %	7,5 %	12,4 %			540 °C
4	Quartz 64.225.1.2	3	3,48 · 10 ⁻²	71 %	15,2 %	1,5 %	traces	2 %	1,8 %	8 %			300 °C
5	Epidote 65.30.E ₁	13	15,59 · 10 ⁻²	93 %	2,5 %	0,3 %	traces	0,7 %	0,6 %	3,3 %	0,1 %	0,1 %	300 °C
6	Epidote 65.30.E ₂	13	6,04 · 10 ⁻²	80 %	8 %	1,6 %	0,2 %	1,8 %	3 %	5,5 %	traces	traces	360 °C
7	Améthyste 66.210.5	18	5,45 · 10 ⁻²	16 %	76 %	0,3 %	traces	5,5 %	0,4 %	1,6 %			300 °C
8	Améthyste 66.210.1	18	9,04 · 10 ⁻²	29 %	65 %	0,3 %	traces	4 %	0,3 %	1,3 %			240 °C
9	Quartz 66.20.Q ₁	25	4,90 · 10 ⁻²	68 %	19 %	1 %	0,7 %	2 %	3,2 %	6 %			420 °C
10	Quartz 66.20.Q _{1.3}	25	6,21 · 10 ⁻²	88 %	9 %	0,5 %	traces	1 %	0 %	1,5 %			300 °C
11	Quartz 66.41	12	14,24 · 10 ⁻²	81 %	11,4 %	0,4 %	0,2 %	0,7 %	0,2 %	4,2 %			280 °C
12	Quartz 66.41	12	6,7 · 10 ⁻²	82 %	9 %	0,7 %	0,2 %	0,5 %	2,4 %	5 %			300 °C
13	Quartz 66.203.4	22	1,59 · 10 ⁻²	35 %	35 %	7 %	0,7 %	9,5 %	2,2 %	9,5 %			420 °C
14	Quartz 66.203.2	22	1,01 · 10 ⁻²	47,5 %	22 %	4,1 %	1 %	6 %	1 %	17,5 %			430 °C
15	Quartz 66.243	13	23,8 · 10 ⁻²	94,5 %	1,3 %	0,1 %	traces	0,4 %	0,4 %	3 %			280 °C
16	Quartz 65.30.13	13	12,06 · 10 ⁻²	95,3 %	1,7 %	0,2 %	traces	0,3 %	0,6 %	1,7 %			280 °C
17	Fluorine 62.352	1	5,97 · 10 ⁻²	90,3 %	3,5 %	0,6 %	traces	1,2 %	1,1 %	3,5 %			300 °C
18	Fluorine 65.60	2	13,14 · 10 ⁻²	87,5 %	5,4 %	0,5 %	traces	2,2 %	4 %	0,2 %			390 °C

RÉSULTATS

Les analyses ont été effectuées en deux séries. Les résultats de la première série (tableau 2) comparés à ceux obtenus par microthermométrie (tableau 4) ont fait ressortir certains désaccords entre les deux méthodes et ont permis d'améliorer le processus expérimental pour la deuxième série d'analyses (tableau 5). Les discordances concernent essentiellement les teneurs en eau. Les mesures spectrométriques ont tendance à donner dans de nombreux cas des valeurs beaucoup plus faibles car l'eau peut se condenser facilement sur les parois froides de la ligne de séparation et de la chambre d'ionisation. La courbe d'étalonnage de l'eau (fig. 2) de même que les premiers résultats (tableau 3) montrent que les teneurs sont d'autant plus faibles et plus différentes que les pressions dans le volume d'extraction sont plus basses. Ceci est partiellement visible sur des échantillons qui contiennent des inclusions fluides identiques: inclusions primaires ou pseudosecondaires en équilibre avec les mêmes minéraux et prélevées dans des cristaux issus de la même cavité; c'est le cas notamment pour les analyses 1, 2, 3 et 4 et à un degré moindre pour les autres

Tableau 4. *Teneurs en CO₂ des inclusions des échantillons du Massif du Mont-Blanc estimée par microthermométrie et écrasement dans de la glycérine sous le microscope*

N° d'analyse spectrométrique	N° d'échantillon	Teneur probable en CO ₂ en moles %
1	Quartz 64-226-12	
2	Quartz 65-61-6	
3	Quartz 64-225-1	0,5 à 1
4	Quartz 64-225-1-2	
5	Epidote 65-30-E ₁	
6	Epidote 65-30-E ₂	0,2 à 0,5
19	Epidote 65-30-E ₃	
7	Améthyste 66-210-5	
8	Améthyste 66-210-1	≈ 25 à 30
22	Quartz 66-210	
9	Quartz 66-20-Q ₁	
10	Quartz 66-20-Q ₁ -3	≈ 3,5
23	Quartz 66-20	
11	Quartz 66-41	
12	Quartz 66-41	0,7 à 1
21	Quartz enf. 66-41	
13	Quartz 66-203-4	
14	Quartz 66-203-2	≈ 2
24	Quartz 66-203	
15	Quartz 66-243	
16	Quartz 65-30-13	0,5
17	Fluorine 62-352	
18	Fluorine 65-60	0,7 à 1
20	Fluorine 66-41	

Tableau 5. *Résultats de la 2^e série d'analyses spectrométriques des inclusions fluides, après amélioration du processus expérimental.* Pour la localisation des cavités, c.f. B. POTY (1967)

N ^o d'analyse	N ^o d'échantillon et nature	N ^o de la cavité	Pression totale Torr	% H ₂ O	% CO ₂	% CH ₄	% Σ CO + N ₂ + masses organiques	Température
19	Epidote 65.30.E ₃	13	28 · 10 ⁻²	91,5 %	3 %	0,5 %	5 %	220 °C
20	Fluorine 66.41	12	11,4 · 10 ⁻²	71 %	15 %	1,5 %	12,5 %	270 °C
21	Quartz enfumé 66.41	12	36,2 · 10 ⁻²	78 %	13 %	1 %	8 %	280 °C
22	Quartz 66.210	18	31 · 10 ⁻²	58,5 %	27,5 %	0,5 %	13,5 %	270 °C
23	Quartz 66.20	25	14,6 · 10 ⁻²	94 %	3,5 %	traces	2,5 %	270 °C
24	Quartz 66.203	22	9,3 · 10 ⁻²	94,5 %	2,5 %	traces	3 %	220 °C

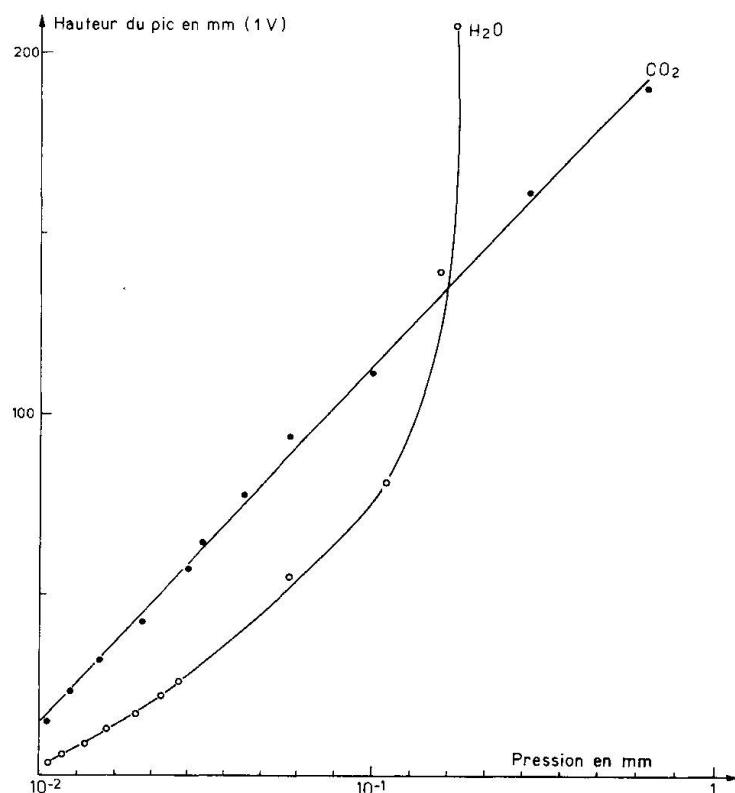


Fig. 2. Courbes d'étalonnage de l'eau et du CO₂.

groupes d'analyses. A partir de ces résultats, compte tenu du débit de la microfuite d'entrée dans le spectromètre et des conditions d'ionisation dans la source, il ressort que la pression totale d'introduction doit être supérieure à 10⁻¹ mm de Hg. La teneur en CO₂ donnée par le spectromètre est alors très proche de celle estimée par microthermométrie. La pression ne doit toutefois

pas dépasser 1 mm sinon le rendement de l'ionisation risque d'être fortement modifié. Le poids d'eau enfermée dans une inclusion de 100μ de diamètre qui contient 95 % d'eau liquide est d'environ $0,5 \cdot 10^{-6}$ g. La pression partielle d'eau de 10^{-1} mm de Hg dans le volume de la ligne (388 cc) sera obtenue avec $42,5 \cdot 10^{-6}$ g d'eau, c'est-à-dire avec plus de 80 inclusions. Lorsque ces conditions sont réalisées la convergence des résultats obtenus par microthermométrie et par spectrométrie de masse est très bonne (analyses 15 et 16, 23 et 24).

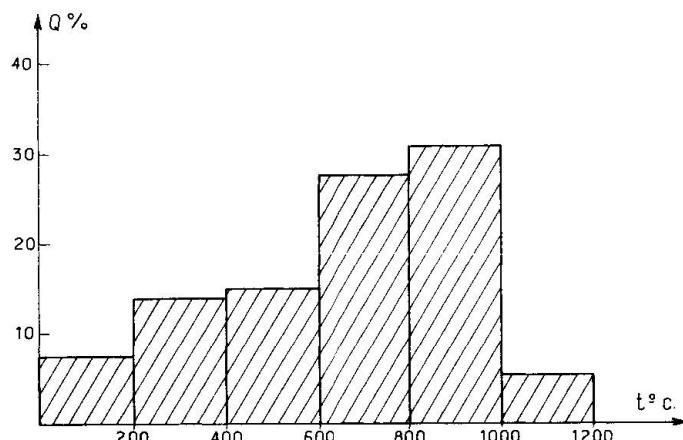


Fig. 3. Libération du CO₂ d'un quartz sans inclusion du Mt-Blanc. Analyse par paliers de température.

Des expériences antérieures (ZIMMERMANN, 1966) montrent que des quartz du Mont Blanc sans inclusion ne contiennent pas d'eau décelable; par contre, entre 200° C et 1200° C, ils libèrent toujours un peu de gaz carbonique qui, dans le cas des quartz à inclusions augmentera les teneurs attribuées aux inclusions. Ceci est confirmé par l'étuvage continu jusqu'à 1200° C d'un quartz à inclusions. Toute l'eau est expulsée dès la décrépitation alors que du CO₂ se dégage constamment de sorte qu'entre 240° C et 1200° C le rapport $\frac{H_2O}{CO_2}$ décroît de 48 à 30 (fig. 4).

A côté de l'eau et du gaz carbonique qui sont les constituants les plus abondants, nous notons la présence d'hydrogène, de méthane, d'azote, d'oxyde de carbone (CO) et de composés organiques. Ces molécules organiques ne sont pas identifiables avec notre technique actuelle qui nécessiterait un spectromètre à très haute résolution ou à défaut un chromatographe.

L'hydrogène doit provenir pour sa plus grande part de la dissociation des masses organiques, mais il n'est pas exclu qu'il puisse exister en petites quantités, à l'état dissous, dans les inclusions. En tous cas, le réseau en contient car des cristaux sans inclusions en libèrent au-delà de 600° C.

Le méthane détecté grâce à la masse 15 du radical méthyl se trouve en faibles teneurs dans tous les échantillons. Les autres molécules organiques décelées grâce à leurs masses de dissociation 28, 29, 30, 31, 36, 39 et 41 sont également présentes dans toutes les inclusions, mais à des teneurs variables. Ces variations sont difficilement interprétables mais l'existence de ces molécules

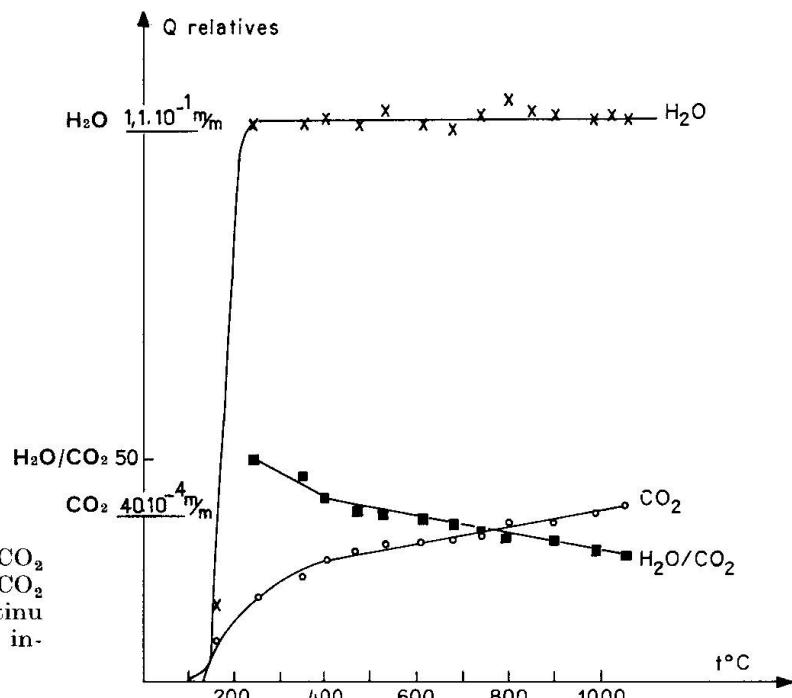


Fig. 4. Départ de l' H_2O , du CO_2 et variation du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ au cours de l'étuvage continu jusqu'à 1100° d'un quartz à inclusions.

dans les inclusions semble difficilement contestable puisque des quartz sans inclusion de la même origine ne dégagent pas. Notons qu'une paragenèse particulièrement riche en fluorine et pauvre en quartz dans les cavités du granite (paragenèse C, POTY, 1967) se distingue des autres par l'exceptionnelle richesse des fluides en matières organiques de l'ordre de 8 à 12% (analyses 11, 12, 20 et 21). Les conditions de température et de pression ayant été comparables à celles des cavités à cristaux de quartz, selon toute vraisemblance, il est logique de relier l'abondance de la fluorine et la pauvreté en quartz à la présence de ces composés. KRANZ (1966/1968) a trouvé des hydrocarbures fluorés et des acides aminés dans des échantillons de fluorine. Ici des traces de fluor ont été détectées et il n'est pas impossible qu'une fraction de l'azote soit imputable à des composés aminés.

CONCLUSIONS

En plus des données qualitatives, la méthode utilisée a donné un certain nombre de résultats quantitatifs valables; mais il importe d'insister sur le fait que la complexité des mélanges et la présence de l'eau diminuent la précision, il est difficile d'escamper une erreur inférieure à 10% pour l'eau. Il faut constater que chaque analyse nécessite une quantité de matériel particulièrement bien choisi. Isoler une centaine d'inclusions fluides primaires, ou secondaires de la même génération, à l'exclusion de toutes autres inclusions, n'est pas toujours une opération possible. La microthermométrie tout comme les essais par

écrasement sous microscope (DEICHA, 1955) conservent donc leur intérêt en donnant avec beaucoup de simplicité, sur une seule inclusion, et avec une précision relativement bonne, les teneurs en H_2O et CO_2 . Faut-il condamner l'analyse spectrométrique du contenu des inclusions fluides? Avec les progrès techniques réalisés actuellement dans ce domaine, il est imaginable d'améliorer la sensibilité d'un facteur 100. Il serait alors possible d'analyser le contenu de une ou de quelques inclusions avec des renseignements beaucoup plus complets que ceux donnés par la microthermométrie.

BIBLIOGRAPHIE

1. BARKER, C. C. (1966): Teneurs en fluides des minéraux et des roches avec référence spéciale aux inclusions fluides. *Abstracts. Geol. Soc. Amer. Meeting*, p. 45A.
2. CHAIGNEAU, M. (1967): Sur la relation entre l'aspect enfumé des quartz et leur teneur en hydrocarbures. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **265**, p. 1444—1447.
3. DEICHA, G. (1955): Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Paris, Masson.
4. GOGUEL, R. (1963): La composition chimique des gaz et des liquides inclus dans les minéraux de quelques granites et de leurs pegmatites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, G.B., **27**, n° 2, p. 155—181.
5. KRANZ, R. L. (1966): Composés organiques fluorés dans les inclusions gazeuses des fluorines de Wölsendorf. *Naturw. Dtsch.*, **53**, n° 23, p. 593—600.
6. KRANZ, R. L. (1968): Participation des composés organiques dans le transport des minéraux dans les solutions hydrothermales. *Inst. Min. Met. Bull. G.B.*, n° 735.
7. POTY, B. (1967): La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple des filons de la Gardette et des filons du Massif du Mont-Blanc. *Thèse, Nancy et Sci. de la Terre, Mém.* **17** (1969).
8. TOURAY, J. C. (1968): Recherches géochimiques sur les inclusions à CO_2 liquide. *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristal.*, **91**, p. 367—382.
9. ZIMMERMANN, J. L. (1966): Etude par spectrométrie de masse des fluides occlus dans quelques échantillons de quartz. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **263**, p. 461—464.